

MEMOIRE

Présenté à

L'UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID- TLEMCCEN

FACULTE DES SCIENCES

-Département de Chimie-

Pour l'obtention du diplôme de

Magister en Chimie

Option : Catalyse et chimie fine

Par

Mme. Benmansour Meryem née Mesli

**Séparation et pré-concentration du Pb(II) et du
Cu(II) par la technique de membrane liquide
émulsionnée (MLE)**

Soutenu, le 11 / 03 /2012

Devant le jury composé de :

Mr. Didi Mohamed Amine	Président	Professeur à l'U.ABB de Tlemcen
Mr. Mansri Ali	Examineur	Professeur à l'U.ABB de Tlemcen
Mr. Arrar Zoheir	Examineur	MCA à l'U.ABB de Tlemcen
Mr. Makhoukhi Benamer	Examineur	MCA à l'U.ABB de Tlemcen
Mr. Belkhouche Nasr-Eddine	Encadreur	MCA à l'U.ABB de Tlemcen

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) à l'Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen. Il a été dirigé par Monsieur Belkhouche Nasr-Eddine, Maître de Conférences "A" à l'université de Tlemcen à qui, j'adresse ma profonde reconnaissance pour son aide et son soutien, qu'il m'a apporté en vue de concrétiser ce travail

Que, le Directeur et les membres du laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) trouvent mes vifs remerciements de m'avoir permis l'utilisation du matériels de laboratoire.

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

Que Monsieur Mansri Ali, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui nous a honoré de participer à ce jury.

Ma gratitude va à Monsieur Arrar Zoheir, Maître de conférence "A" à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté de participer à ce jury.

Que Monsieur Makhoukhi Benamer, Maître de conférence "A" à l'Université de Tlemcen pour avoir pris part de ce jury.

Dédicaces

A mes parents qui ont toujours veillé sur moi, et m'ont toujours soutenu

A mon mari

Une dédicace spéciale pour ma fille Ines

A mes frères et sœurs notamment Imene

A ma belle famille

A tous ceux qui me sont chers....

a_0, a_1 : sont les coefficients du polynôme

A_E : Surface totale des globules d'émulsion

Aliquat336 : N -méthyl- N, N -dioctyloctan-1-chlorure d'ammonium

Aq : en phase aqueuse

C: Constant

C_{i0} : concentration d'ion métallique dans la phase d'alimentation avant extraction

$C_{iép}$: concentration d'ion métallique dans la phase d'épuration

C_{if} : concentration d'ion métallique dans la phase d'alimentation après extraction

D: diamètre moyen des gouttelettes d'émulsion égal à $0,5\mu\text{m}$ [88]

D2EHPA : Acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique

D_{R4NCI} : Coefficient de diffusion de l'Aliquat336 ; égal à $1,15 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ [30].

ELL : Extraction liquide liquide

EPS : Extraction en phase solide

$F = q_t / q_e$

i : symbole de concentration initiale

k : Constante de vitesse de la réaction chimique

K_1 : Constante de partition de l'Aliquat336 ; égale à 6,4 (dans 1-décanol pur) [30]

K_2 : Constante de dissociation de l'Aliquat336 ; égale à $1,35 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ [29]

$[M^{2+}]_e$: Concentration du métal à l'équilibre.

$[M^{2+}]_t$: Concentration du métal à l'instant "t".

MLE : membrane liquide émulsionnée

MLI : Membrane liquide immobilisée

MLS : Membrane liquide supportée

O : symbole de phase organique

PAR : (4-(2-pyridylazo)-résorcinol

ppm : Particule par million (mg/l)

q_e : Concentration de l'ion métallique à l'équilibre

q_t : Concentration de l'ion métallique à l'instant 't'

R : rendement d'extraction, %

S : aire de chaque gouttelette d'émulsion

T : Température en Kelvin

t_0 : valeur réelle

t : variable codée

T_o : valeur moyenne ; valeur réelle

TOPO: oxyde de trioctylphosphine

tpm : Tour par minute

TritonX-100 : 4-octylphénol polyéthoxylaté

Tween20 : Polysorbate 20

V : Volume de chaque gouttelette d'émulsion

V_A : Volume d'alimentation

V_E : Volume total des globules d'émulsion

X_iX_j : interactions d'ordre deux

$X_iX_jX_k$: interactions d'ordre trois

ΔT : Pas ; valeur réelle

Table des Matières

REMERCIEMENTS

DEDICACES

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE 1

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I: Sources anthropiques du plomb

I. Histoire de l'utilisation du plomb.....	3
II. Activités métallurgiques	4
1- Métallurgie de première fusion	4
2- Recyclage : métallurgie de deuxième fusion.....	6
III. Activités industrielles.....	7
1- Production d'essence au plomb.....	7
2- Protection contre les radiations.....	8
3- Recouvrement de toit.....	8
4- Matière d'apport de soudure et canalisation.....	9
5- Accumulateur	9
6- Munitions et lests de pêche.....	9
7- Minium, siccatif pour peinture.....	9
8- Peintures.....	10
9- Verre cristal.....	11
IV. Autres applications.....	11
V. Sources de pollution.....	11
1- Plomb dans l'environnement	11
2. Effets Toxiques.....	12
3- Mesures préventives	13

Chapitre II: Aperçu général sur les métaux

I-Introduction.....	14
II- Aspects théoriques sur le plomb.....	14
1-Introduction	14
2- Minéralogie, spéciation et stabilité	15
3-Propriétés physico-chimiques	17
III- Aspects théoriques sur le cuivre.....	17
1- Caractéristiques physico-chimiques.....	19
2- Chimie du cuivre.....	20
3-Toxicité.....	21

Chapitre III : Vue Générale sur la séparation membranaire

1- Introduction.....	22
2- Types de membranes.....	22
3- Matériaux de fabrication.....	24
4- Applications.....	25
5- Avantages.....	26

Chapitre IV : La technique de membrane liquide émulsionnée (MLE)

1- Introduction.....	27
2- Avantages des membranes liquides émulsionnées.....	28
3- Principe de membrane liquide émulsionnée.....	29
4- Formulation de la membrane liquide.....	31
5- Mécanisme de transfert de masse.....	37
6- Paramètres expérimentaux influant le processus de MLE.....	38

Chapitre V : Chimie des extractants

I. Introduction.....	40
II-Aperçu général sur les extractants organophosphorés.....	41
1- Introduction	41
2- Classification des extractants organophosphorés.....	42
3- Extractant : D2EHPA.....	42
4- Extractant : TOPO.....	45
III- Aperçu sur les amines quaternaires	47
1-introduction	48
2-Propriétés	48
3-L'Aliquat336.....	49

Chapitre VI : Les tensioactifs

I-Définition	52
II- Classification des tensioactifs.....	53
1- Tensioactifs cationiques.....	53
2- Tensioactifs anioniques.....	54
3- Tensioactifs amphotères.....	54
4 Tensioactifs non ioniques	55
III-Propriétés des tensioactifs	56
IV- Quelques types de tensioactifs et leur utilisation en esthétique	58
V- Le tensioactif tween 20.....	61
1- propriétés physico-chimique	61
VI- Le tensioactif triton-x100	61
1- Propriétés physique	61

PARTIE EXPERIMENTALE

I-Réactif	63
II- Appareils et instruments analytiques.....	63
III-Préparation de la membrane liquide émulsionnée.....	63
IV- Procédure d'extraction.....	64
V- Dosage par complexométrie visible des ions métalliques	64
VI- Cinétique d'extraction d'ion métallique par MLE.....	65
1-Effet de la concentration d'extractant sur l'extraction du Pb(II)	65
2-Effet du tensioactif sur l'extraction du Pb(II)	65
3-Effet de la nature de la phase d'épuration sur l'extraction de Pb(II)	65
4- Effet de la concentration de l'acide dans la phase d'épuration.....	65
5-Effet de la concentration d'extractant sur l'extraction du Cu(II)	66
6- Etude de la vitesse d'agitation sur l'extraction du Pb(II) et du Cu(II)	66
7- Temps d'équilibre d'extraction des ions métalliques	66
8-Influence du pH sur l'extraction des ions métalliques.....	67
9-influence de la concentration de la phase	67
d'alimentation sur l'extraction des ions métalliques	
10-Effet combiné.....	67
11- Etude de l'extraction sélective du Pb(II) et du Cu(II)	67
VIII- Etude thermodynamique de l'extraction du Pb(II) et du Cu(II) par MLE.....	67
1-effet de la température de l'extraction des ions métalliques.....	67
IX- Etude diffusionnelle de l'extraction du Pb(II) et du Cu(II) par MLE.....	67
X- Modélisation par les plans d'expériences.....	68

RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAP I : ETUDE CINETIQUE

I-Etude de la prédominance des espèces métalliques (Pb^{2+} , Cu^{2+}).....	69
II-Optimisation de dosage du Pb(II) et du Cu(II) par complexométrie-visible.....	75
III-Courbes d'étalonnages de dosage du Pb(II) et du Cu(II) par UV-Visible.....	75
IV- Etude de l'extraction du Pb(II) par MLE.....	76
1-Effet de la concentration d'extractant sur l'extraction.....	76
2-Effet du tensioactif sur l'extraction par MLE.....	78
3-Effet de la nature de la phase d'épuration sur l'extraction par MLE.....	80
4- Effet de la concentration de la phase d'épuration sur l'extraction.....	82
V-Etude de l'extraction du Pb(II) et du Cu(II) par MLE.....	83
1-Effet de la concentration d'extractant sur l'extraction du Cu(II).....	83
2-Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction du Pb(II) et du Cu(II).....	84
3-Etude du temps d'équilibre de l'extraction du Pb(II) et du Cu(II).....	86
4- Influence du pH sur l'extraction par MLE.....	87
5- Influence de la concentration de la phase d'alimentation sur l'extraction.....	88
6- Effet combiné d'extractants sur l'extraction.....	90

7- Séparation des ions du Pb(II) et du Cu(II) par MLE.....	91
CHAP II : ETUDE THERMODYNAMIQUE	
I- Effet de la température sur l'extraction	94
CHAP III. ETUDE DIFFUSIONNELLE	
I- Détermination de la constante de vitesse d'extraction par MLE.....	98
II- Modèles diffusionnel.....	100
CHAP IV : MODELISATION	
I- Étude des plans d'expériences.....	103
II- Choix d'un modèle.....	103
III- Plan d'expérience pour l'extraction du Pb(II).....	104
IV. Calcul et raffinement du modèle.....	104
1- Calcul des coefficients du modèle	104
2- Intervalle de confiance des coefficients (Raffinement du modèle).....	108
CONCLUSION	112
REFERENCES	
ANNEXE	

INTRODUCTION GENERALE

Les métaux apparaissent à des concentrations souvent très élevées dans beaucoup de rejets industriels solides (à matrices complexes) ou liquides (organiques et/ou inorganiques), provoquant des risques certains de pollution en raison de leur toxicité élevée et leur large propagation environnementale.

Sur le plan industriel, on confronte souvent des rejets difficilement valorisables. Le recours au stockage de ces rejets dans les décharges ou des enceintes contrôlées ne justifie pas l'absence totale de risque de pollution des sols et des eaux des nappes phréatiques par effet d'infiltration de métaux toxiques. Devant ces soucis, plusieurs efforts ont été engagés par les communautés industrielle et scientifique tant sur le plan de récupération et recyclage que sur le plan de la préservation de l'environnement, conformément à la législation en vigueur qui devient de plus en plus étroite [1]. Dans le domaine d'hydrométallurgie, l'extraction et la pré-concentration de métaux constitua un défi et un enjeu économique importants.

Les techniques conventionnelles d'extraction d'ions métalliques à partir de matrices environnementales incluent les procédés suivants: La précipitation, l'extraction par solvant, l'échange ionique, l'adsorption et la récupération électrochimique. Ces derniers, qui sont actuellement les plus employés dans les techniques de traitement, peuvent être inefficaces en vue des contraintes d'ordres législatives, techniques ou économiques.

Les procédés de séparation basés sur de différentes membranes renferment des soucis concernant les vitesses faibles, rencontrées lors du transport spécifique, provenant de la faible diffusivité des membranes solides non poreuses. Pour palier ce problème, de membranes liquides ont été développées afin de promouvoir le transfert de masse. Une membrane liquide émulsionnée (MLE) est une phase liquide (généralement organique) interposée entre deux solutions aqueuses miscibles. Dans une extraction par MLE, les processus d'extraction et d'épuration se produisent simultanément. L'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE) a été utilisée comme une alternative à l'extraction liquide –liquide classique et à la séparation par

les membranes solide polymériques. D'où sa première apparition, à l'échelle industrielle date depuis 1982, voir l'extraction du zinc [1].

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

Le plomb est souvent présent dans les minerais de cuivre donc il est commode d'étudier l'extraction sélective de ces deux métaux. Pour cela, le but de ce travail est d'étudier l'influence des paramètres opératoires sur d'extraction du Pb(II) et du Cu(II), chacun pris séparément, à partir de milieu nitré, et ce afin d'extrapoler les conclusions sur l'extraction sélective, à partir de leur mélange synthétique.

Le présent mémoire est divisé en trois grandes parties :

- Partie théorique englobant cinq chapitres : Sources anthropiques du plomb ; les aspects théoriques sur les métaux ; les séparations membranaire; la technique de la membrane liquide émulsionnée ; chimie des extractants et les tensioactifs.
- Partie expérimentale renfermant les protocoles de dosage et les procédures d'extraction
- Partie résultats et discussion dévoilant les interprétations des études de la cinétique d'extraction, de thermodynamique de l'équilibre de l'extraction; de diffusion et de modélisation par les plans d'expériences

PARTIE THEORIQUE

I. Histoire de l'utilisation du plomb

Le plomb était déjà connu dans l'Antiquité, désigné comme matériau d'écriture. En Egypte, des composés de plomb aux alentours de 3000 ans (av. J.-C.) étaient déjà utilisés lors de l'émaillage du travail de poterie. Des composés de plomb étaient également employés dans l'élaboration des cosmétiques, comme les minéraux de galène (PbS) et de cérusite (PbCO_3), ainsi que la laurionite (PbOHCl) et la phosgénite ($\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{CO}_3$) préparées à partir d'oxyde de plomb rouge, de minéraux de plomb broyés et d'eau de mer riche en acide carbonique ; la laurionite et la phosgénite ont été découvertes dans des poteries présentes dans les tombeaux de rois égyptiens.

La métallurgie du plomb a commencé approximativement 3000 ans (av. J.-C) [2]. Les Romains utilisaient le métal pour les conduites d'eau, pour des poids-étalons, pour des tablettes d'écriture et pour des pièces de monnaie. L'oxyde de plomb était fréquemment employé comme pigment. La large utilisation du plomb était due à l'abondance des gisements de plomb mais aussi à sa facilité de raffinage et à la malléabilité des produits finis.

Depuis 1970, le développement de nouvelles technologies ainsi que la prise en compte des problèmes environnementaux et de santé publique, ont conduit à la diminution ou à l'arrêt de l'utilisation du plomb dans certaines applications (canalisations d'eau, soudure, pigments dans les peintures, additifs dans l'essence, gaines des câbles et les pesticides). Par exemple, l'utilisation du plomb dans les peintures d'habitation n'a été progressivement éliminée aux Etats-Unis que vers la fin des années 1960, mais l'usage du plomb dans les autres peintures n'est toujours pas interdit. Toujours aux Etats-Unis, le plomb dans l'essence a été interdit en 1991 et à la même époque la commercialisation de l'essence sans plomb a débuté en France (la substitution totale est appliquée en métropole depuis le 2 janvier 2000 suite à la directive européenne du 13/10/1998 qui proscrit, sauf dérogation, l'usage du plomb dans les carburants à compter du 1/01/2000).

II. Activités métallurgiques

Les principaux opérateurs miniers sont Mount Isa Mines (Australie), Cominco et Noranda (Canada) et Asarco et Doe Run (USA). Les principaux pays exportateurs sont l'Australie (120.10^3 tonnes/an), le Canada, le Pérou et le Mexique. Les principaux pays importateurs sont l'Allemagne, la France ($95,2.10^3$ tonnes/an en 1994), la Belgique et le Japon. La production mondiale de plomb en 1996 a été de 2 343 milliers de tonnes.

1- Métallurgie de première fusion

Le minerai doit subir plusieurs traitements (grillage, réduction et raffinage) afin d'extraire le plomb et les autres métaux.

a- Grillage

Le grillage consiste en une désulfurisation du minerai (principalement de la galène souvent associée à la blende ; ZnS et la pyrite ; FeS_2) et à une agglomération du concentré afin qu'il résiste à l'écrasement lors de la réduction. La température de grillage doit dépasser $950^\circ C$ pour éviter la formation de $PbSO_4$ mais doit être inférieure à $1114^\circ C$ (température de fusion de PbS). Le dioxyde de soufre (SO_2) est récupéré pour produire de l'acide sulfurique (H_2SO_4).

Le procédé le plus utilisé dans le monde consiste à effectuer le grillage sur des machines **Dwight-Lloyd** qui se présentent comme une bande sans fin de chariots mobiles munis de grilles, glissant sur des caissons étanches. L'air est soufflé à travers les grilles. Lors du grillage, il se forme également une faible quantité de plomb fondu, qui reste dans le concentré, selon les réactions 1 et 2.



b- Réduction

Avant réduction, le minerai est aggloméré et additionné de coke et de fondants. La réduction est faite par pyrométallurgie entre 500 et $1\,000^\circ C$, selon les réactions 3 et 4.





La réduction a lieu selon deux types de procédés :

- au four à cuve, selon le principe du haut fourneau (représentait, en 1992, 71 % des capacités de production du monde occidental). Le four est rectangulaire, avec souvent un refroidissement extérieur par circulation d'eau (water jacket). Les 3/4 du Pb de MetalEurop à Noyelles-Godault (France) étaient produits selon ce procédé.

La production a atteint 138.10^3 tonnes en 1996 et représentait 100 % de la production française en métallurgie de première fusion.

- imperial Smelting (représentait, en 1992, 12 % des capacités du monde occidental) qui permet de traiter des minerais mixtes Pb-Zn et de produire simultanément les deux métaux. Ce procédé était utilisé par Metaleurop à Noyelles-Godault (capacité de production annuelle de 90.10^3 tonnes de Zn et 35.10^3 tonnes de Pb).

Après ces deux traitements, un raffinage est nécessaire car le plomb d'œuvre obtenu titre à 98,5 %.

De nouveaux procédés pyrométallurgiques : KIVCET (procédés directs de réduction par fusion ; fusion éclair) ; 4 % des capacités de production, en 1992 et Q.S.L (procédés directs de réduction par fusion ; fusion au bain) ; 9 % des capacités, commencent à être utilisés, avec quelques difficultés. Ils consistent à réaliser, dans le même réacteur, le grillage et la réduction, le grillage apportant la chaleur nécessaire à la réduction.

c-Raffinage

Le raffinage est fait soit par pyrométallurgique (82 % de la production, en 1992), soit par électrométallurgique (18 % de la production).

d-Pyrométallurgique

Le raffinage est obtenu par purifications successives du plomb à l'état liquide. Il consiste en un décuivrage en présence de soufre, une élimination de As, Sn et Sb, par oxydation à l'aide de nitrate de sodium (procédé Harris), une désargentation en

présence de Zn (procédé Parkes) et un débismuthage en présence de Ca et Mg (procédé Kroll-Betterton). Les divers sous-produits sont récupérés lors de ces opérations. Le plomb doux à 99,99 % ainsi obtenu, est ensuite coulé en lingots de 45g appelés saumons.

e- Électrométallurgique

Le raffinage est obtenu par électrolyse à anode soluble. Il est utilisé pour le plomb d'œuvre contenant plus de 2 % d'impuretés autres que le cuivre et lorsqu'on désire obtenir du Pb à faible teneur en Bi (< 10 g/tonne de Pb). L'électrolyte est généralement de l'acide fluosilicique (H_2SiF_6), la cathode est en Pb pur de 12 mm d'épaisseur, l'anode (200 kg) en Pb d'œuvre préalablement décuivré. La durée de l'électrolyse est de 4 à 8 jours, à une température comprise entre 40 et 50 °C, sous une tension de 0,3 à 0,5V, avec une densité de courant de 150 Am^{-2} , la consommation électrique est de 150 kWh/tonne de Pb.

2- Recyclage : métallurgie de deuxième fusion

L'obtention du métal a lieu à partir de la récupération de déchets. En 1996, dans le monde occidental, 3,06 Millions de tonnes de plomb ont été recyclées dont 0,4 Millions de tonnes par simple re-fusion et 2,66 Millions de tonnes par métallurgie de 2^{ème} fusion. La récupération du Pb est importante (58 % de la consommation) car il est facile de récupérer le Pb des batteries. En France, plus de 90 % du Pb utilisé dans les batteries est récupéré. En 1995 aux États-Unis, 825 000 tonnes de Pb provenant de batteries ont été recyclées.

La composition moyenne (en masse) d'une batterie est de 24,5 % de sulfate de Pb, 16 % d'oxyde de Pb, de 21 % d'alliage de Pb, 24 % de H_2SO_4 , 7,7 % de polypropylène et 3,8 % de polychlorure de vinyle (PVC). Le principe de la récupération des batteries est le suivant :

- vidange de l'acide (~ 5 kg) ;
- casse des batteries, puis triage des sels de Pb, alliages de Pb, polypropylène qui est recyclé. Le polypropylène recyclé est destiné à ~ 50 % à des pièces automobiles (bacs

de batteries), à ~ 30 % à des conteneurs horticoles et à ~ 10 % à des batteries ;

- réduction des oxydes par du monoxyde de carbone à 800-1 200 °C, déchloration par Na_2CO_3 , désulfuration par Fe dans des fours réverbère à cuve ou rotatif ;
- obtention de Pb d'œuvre contenant 0,2 à 10 % de Sb, 200 à 400 g Cu/tonne, 200 à 800 g Sn/tonne ;
- un raffinage donne du Pb doux à 99,97 % ou des alliages (Pb-Sb, Pb-Sb-As, Pb-Sb-Sn...). Les produits les plus recyclés autres que les batteries sont les tuyaux, les câbles, les chutes métalliques et les autres sous-produits de l'industrie.

III. Activités industrielles

1- Production d'essence au plomb

La découverte des propriétés du tétraéthyle et du tétraméthyle de plomb dans l'essence remonte aux années vingt mais son application ne se fera en pratique qu'au début de la 2^{ème} guerre mondiale. À l'époque, les indices d'octane étaient relativement bas (69 pour l'ordinaire et 78 pour le super), et leur amélioration constante au fil des années a entraîné une baisse en proportion du tétraéthyle de plomb (0,7 g.L⁻¹ en 1939 contre 0,15 g.L⁻¹ en 1999).

Le plomb tétraéthyle est produit soit par réaction radicale d'alliages de plomb (Na/Mg) avec du chlorure d'éthyle à une température d'environ 70°C soit par réaction d'aluminium triéthyle avec des acétates de plomb dans des solvants non polaires. Le tétraéthyle de plomb (IV) ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$) est le principal constituant des agents antidétonants ajoutés à l'essence pour empêcher l'explosion prématurée des mélanges air-essence des moteurs à combustion interne ; outre son rôle d'améliorer le carburant, le tétraéthyle de plomb à l'avantage de protéger le moteur. En effet, en plus d'augmenter l'indice d'octane, il agit également comme un lubrifiant des pièces en mouvement à haute température et permet une protection thermique des soupapes et de leurs sièges et par conséquent, il évite ainsi une surchauffe et une usure prématurée du moteur.

Les carburants sont en général des mélanges d'hydrocarbures. L'essence est composée d'environ 20 à 30 % d'alcanes, 5 % de cycloalcanes, 30 à 45 % d'alcènes et

30 à 45 % d'aromatiques.

L'indice d'octane est obtenu en comparant (dans des conditions normalisées) les propriétés antidétonantes d'un mélange d'iso-octane et d'heptane avec le carburant dont l'indice est à déterminer. L'indice d'octane d'un carburant est exprimé par le pourcentage par volume d'iso-octane contenu dans le mélange iso-octane/heptane qui possède les mêmes caractéristiques antidétonantes que le carburant. De manière générale, l'indice d'octane augmente lorsque :

- la longueur des chaînes carbonées diminue ;
- le nombre de chaînes secondaires augmente (pour un même nombre d'atomes de carbone) ;
- le nombre de structures cycliques (cycloalcanes et aromatiques) augmente.

L'indice d'octane peut également être amélioré par l'utilisation d'additifs ; les composés organométalliques étaient les plus efficaces. L'ajout de 0,5 g de plomb (tétraméthyl ou tétraéthyl) par litre de carburant permettait de gagner environ 5 points d'indice d'octane.

2- Protection contre les radiations

Le plomb est un métal très approprié pour la protection contre le rayonnement γ , étant donné qu'il possède une densité élevée et qu'il est relativement bon marché. Sa perméabilité au rayonnement dépend de la densité de la matière utilisée.

3- Recouvrement de toit

Pour rendre imperméable à l'eau des toitures et des raccords dans des travaux de maçonnerie, le plomb est un matériau tout indiqué. Le plomb est disponible en feuilles, en bandes et en tubes. Le plomb est facilement malléable (utilisation d'un marteau pour obtenir la forme voulue). De plus, il ne se dégrade ni par dilatation, ni par retrait et il possède une résistance très élevée à la corrosion.

Des plaques d'acier recouvertes d'une couche d'un alliage de plomb-étain (de 15 à 20 % d'étain) sont utilisées pour les toitures. Grâce à son bas point de fusion (328°C) cet alliage peut aisément être soudé avec un simple gaz à flamme ou encore coulé.

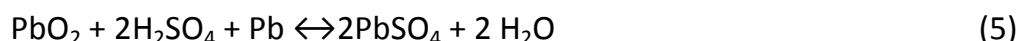
4- Matière d'apport de soudure et canalisation

La matière d'apport de soudure est un alliage à bas point de fusion de plomb et d'étain (de 2 à 63 %) avec en fonction de l'application une petite quantité de cadmium, de gallium, d'indium ou de bismuth. Les boîtes de conserve comportent une soudure métallique extérieure au sertissage de la partie cylindrique, qui peut être constituée par du plomb pur.

5- Accumulateur

L'accumulateur au plomb a été inventé en 1859 par **Gaston Planté**. Ces accumulateurs servent pour le démarrage des voitures mais aussi pour la traction des engins et véhicules électriques et les alimentations de secours.

Un accumulateur, au même titre qu'une batterie, est une cellule électrochimique dans laquelle l'énergie chimique se transforme en énergie électrique. L'avantage lié à l'accumulateur réside dans le fait qu'il peut être rechargé à de nombreuses reprises et qu'il est en mesure de fournir une puissance nettement supérieure à celle d'une batterie (rechargeable) ordinaire. Le fonctionnement de l'accumulateur au plomb réside dans le couplage de deux électrodes : Une positive ($\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$) et une négative (Pb/PbSO_4) qui sont immergées dans une solution d'acide sulfurique. Les réactions de charge (de droite à gauche) et de décharge (de gauche à droite) sont données par l'équilibre 5.



6- Munitions

Le plomb est utilisé pour la fabrication des cartouches au plomb et autres munitions. L'azide de plomb (PbN_6) est utilisé comme explosif dans des détonateurs pour toutes sortes de munitions.

7- Minium, siccatif pour peinture

Le minium (tétraoxyde de plomb ; Pb_3O_4) est appliqué sous forme d'une couche anti-rouille sur de l'acier. La couche est en mesure d'offrir une protection aussi bien

par voie cathodique que par voie anodique, étant donné que des ions Pb^{2+} et Pb^{4+} s'y retrouvent. Du Ca_2PbO_4 est également utilisé comme substance antirouille dans de la peinture (couche de fond). Comme dessiccateur (siccatif), du stéarate de plomb ($\text{Pb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$) et de l'acétate de plomb ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) sont, entre autre, ajoutés à de la peinture ou à du vernis. Dans la plupart des siccatifs offerts dans le commerce

8- Peintures

a) La céruse et la cérusite

Le carbonate basique, de formule $2(\text{PbCO}_3) \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, appelé blanc de plomb ou céruse, est utilisé depuis plus de deux mille ans comme pigment blanc. Il sert également d'enduit pour la céramique et pour la fabrication d'autres pigments.

b- Les pigments

Pour colorer les peintures, il existe de nombreux pigments tels que [3] :

- pigments blancs : $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, $2\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$, $2\text{PbSiO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$;
- pigments jaunes et oranges : PbCrO_4 , PbCrO_4 (63 %) + PbSO_4 (33 %) ;
- pigments oranges : PbCrO_4 (57 %) + PbO (43 %), PbMoO_4 ;
- pigments verts clairs : PbCrO_4 (98 %) + $\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{CN})_6$ (2 %) ;
- pigments verts foncés : PbCrO_4 (50 %) + $\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{CN})_6$ (50 %) ;
- pigments rouges : Pb_3O_4 (97 %) + PbO (3 %), PbO (99 %).

9- Verre cristal

En 1674, **Ravencroft** recherchant à abaisser le point de fusion du verre découvrit accidentellement la formule du cristal mais ce n'est qu'en 1781 que la cristallerie de Saint Louis (Lorraine) fut la première sur le continent à mettre au point le cristal au plomb dont l'Angleterre avait jusque-là le monopole. Le plomb est utilisé sous sa forme oxyde dans le verre pour abaisser la température de fusion et pour assurer une meilleure transparence. Depuis 1971, l'appellation « cristal » est protégée en Europe par une norme reposant sur le taux de plomb introduit dans la composition de la matière et l'indice de réfraction.

IV. Autres applications

Autres que les applications industrielles citées précédemment, le plomb est utilisé dans de nombreuses applications (voir le tableau 1).

Tableau 1. Autres usages du plomb.

Application	Forme chimique
Impression du coton	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Conservation du bois	tributylacétate de plomb
Cosmétique (teinture pour les cheveux), désinfectant	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Email, glaçure	PbS
Semi conducteur	PbS , PbSe , PbTe
Catalyseur lors de la polymérisation de polyuréthane	$\text{PhPb}(\text{OAc})_3$
Céramique	PbSi_2O_5
Mastic, allumettes	PbO / PbO_2 / Pb_3O_4
Maquillage	PbS
Teinture des textiles	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
Feux d'artifices (oxydant)	PbO_2

V. Sources de pollution

Le plomb est l'un des éléments les plus toxiques, il a un effet cumulatif et il est l'un des polluants prioritaires sur l'environnement, il possède des effets nocifs sur la santé humaine. L'organisation mondiale de santé (OMS) a établi la limite maximale autorisée de 10ng/1ml pour l'eau potable en 1996 [2].

1- Plomb dans l'environnement

Le plomb est présent sous diverses formes dans tous les compartiments environnementaux (hydrosphère, stratosphère, biosphère, atmosphère, mais surtout dans la croûte terrestre et le sol). Sachant qu'il y a des échanges permanents entre ces différents compartiments, et que le plomb est bioconcentré dans la pyramide alimentaire, on comprend aisément pourquoi la présence de plomb dans notre environnement est un enjeu majeur. On retrouve ainsi

des acétates, nitrates, carbonates, sulfates ou encore des chlorures de plomb. Ces composés inorganiques conduisent rarement à une toxicité aigue.

2. Effets Toxiques

a) Plombémie

Le plomb peut pénétrer dans l'organisme humain par trois voies :

- par inhalation de vapeur de plomb ou de poussières (oxyde de plomb) ;
- par ingestion, qu'il s'agisse du plomb d'abord inhalé et ingéré à la suite des processus d'épuration pulmonaire, ou du plomb ingéré directement avec les aliments ou avec les poussières se trouvant sur les mains ou les objets portés à la bouche notamment chez le jeune enfant ;
- par voie cutanée, plus rarement. Il s'agit surtout de l'absorption du plomb organique liposoluble qui peut être présent dans les crèmes.

Le plomb se diffuse rapidement via la circulation sanguine dans les différents organes comme le cerveau, les tissus fortement calcifiés (dents et os). Si la demi-vie du plomb dans les tissus mous et dans le sang est d'environ 30 jours, sa demi-vie dans l'os est très longue, de l'ordre de 1 an dans l'os trabéculaire et de 10 à 20 ans dans l'os compact [4-11].

Le plomb sanguin ne représente que 1 à 2 % de la quantité totale de plomb présent dans l'organisme ; les tissus mous (reins, foie, rate...) en contiennent 5 à 10 % et plus de 90 % est fixée sur les os.

Le plomb est principalement éliminé dans les urines (75 %). Le plomb est également excrété dans la salive, dans la sueur, dans les ongles, dans les cheveux...

La plombémie, ou dosage du plomb dans le sang, est un bon indicateur du plomb biologiquement actif et est le reflet de l'exposition du mois précédent [6-13].

b) Saturnisme

Le saturnisme est une intoxication aiguë ou chronique, professionnelle ou domestique, par le plomb, ses vapeurs ou ses sels, qui pénètrent dans l'organisme par voie digestive ou respiratoire.

3- Mesures préventives

De manière générale, il s'agit de limiter autant que possible l'exposition aux diverses sources de plomb [14]. En outre, un dépistage du plomb surtout pour les personnes qui habitent dans une zone à risque (vieilles maisons, proximité d'usines,...), est toujours souhaitable.

Aussi, une nourriture riche en fer (haricots, épinards,...) et en calcium (fromage, lait,...) est préconisée.

En cas d'intoxication au plomb, le taux de ce dernier dans le sang peut être abaissé. Pour cela des lavages gastriques ou encore l'ajout d'agent complexant comme l'EDTA peuvent être utilisés.

Toutefois ce ne sont que des techniques visant à baisser la teneur en plomb dans l'organisme mais en aucun cas elles ne peuvent pas éliminer tous les effets négatifs.

1-Introduction

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité [15]. Leurs hydroxydes sont aussi à caractère acide ou basique. Le métal se combine ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie.

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement [16], mais en général en quantité très faible. La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement " lourds " (le zinc), tandis que d'autres éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (l'arsenic). Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux lourds, l'appellation éléments en traces métalliques (ETM) ou par extension (éléments traces).

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge,...etc. Ceux qui sont liés à notre étude sont le Pb et Cu.

II- Aspects théoriques sur le plomb

1-Introduction

Du latin plumbum, le plomb est un élément métallique de symbole Pb ; il appartient au groupe (IV_A) de la classification périodique des éléments.

C'est un métal gris-bleuâtre qui cristallise dans un système cubique à faces centrées. Il possède 48 isotopes parmi eux il y a 4 qui sont stables : ^{204}Pb (1,4%), ^{206}Pb (24,1%), ^{207}Pb (22,10%), ^{208}Pb (52,4%). A noter aussi l'existence d'isotopes plus lourds (^{210}Pb , ^{211}Pb , ^{212}Pb et ^{214}Pb) qui représentent des produits intermédiaires de la chaîne de désintégration de l'uranium et du thorium (Robbins,1978). Quelques propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau 2 [17].

2- Minéralogie, spéciation et stabilité

Le plomb est présent dans de nombreux minéraux et ne se rencontre que rarement à l'état natif. Les principaux minéraux porteurs de plomb, sont des sulfates (anglésite ; PbSO_4), des carbonates (cérusite : PbCO_3), des oxydes (oxyde, dioxyde, tétraoxyde), des hydroxydes ($\text{Pb}(\text{OH})_2$), des sulfures (galène ; PbS) ou encore des phosphates. L'ensemble de ces minéraux présente une solubilité à l'eau très faible.

a) Sulfures, sulfates, carbonates et phosphates

La galène, la cérusite et l'anglésite constituent les trois principaux minerais de plomb présents dans l'environnement, la galène étant de loin le plus abondant. L'extraction du plomb est effectuée par grillage de la galène et réduction de l'oxyde de plomb ainsi obtenu. En conditions réductrices la galène peut parfois contrôler le plomb à des niveaux de teneurs très bas dans la phase aqueuse (de l'ordre de 10^{-10} M pour des pH compris entre 6 et 9 [18]). Dans certaines conditions de pH et de concentrations en carbonates, sulfates et chlorures on trouve aussi des minéraux plus complexes du type $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ et $\text{Pb}_4\text{SO}_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ susceptibles de contrôler les concentrations de plomb en solution.

b) Les oxydes

Parmi les oxydes, on trouve l'oxyde de plomb PbO . Il peut être obtenu lors des étapes de grillage du minerai de plomb. Dans certains cas, son oxydation aboutit à la formation de l'oxyde plombo-plombique Pb_3O_4 (encore appelé minium). Il se dissout sous forme Pb^{2+} dans les solutions acides, neutres et faiblement alcalines. Dans les solutions fortement alcalines, sa dissolution aboutit à l'espèce HPbO_2^- . Son minimum de solubilité se situe à pH 9,34.

c) Stabilité et corrosion du plomb

La corrosion chimique du plomb est très lente. Lorsqu'une particule de plomb est mise en contact avec l'atmosphère, cette corrosion est limitée par la formation d'une couche d'oxyde (PbO) qui se forme rapidement à la surface.

d) Spéciation en phase aqueuse

Dans la phase aqueuse, le plomb peut être présent soit sous forme d'ions libres (Pb^{2+}) soit sous forme de complexes. Sa concentration dans les eaux naturelles reste généralement très basse (de l'ordre de 10^{-9} - 10^{-8} M). Comme pour l'ensemble des éléments chimiques, sa spéciation en phase aqueuse est fortement contrôlée par les deux paramètres que sont le pH et le potentiel rédox ainsi que par le type et la concentration d'agents complexants présents dans la solution.

i- Les complexes inorganiques

Le plomb a tendance à former des espèces aqueuses hydroxylées telles que PbOH^+ , $\text{Pb(OH)}_{2(\text{aq})}$ et Pb(OH)_3^- [19]. La formation de complexes du type $\text{Pb}_3(\text{OH})_3^{3+}$, $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$ et $\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}$, reste quant à elle peu probable pour les concentrations en plomb habituellement rencontrées dans les milieux naturels et en contexte pollué (concentration en Pb de l'ordre du %) [18].

Outre ces espèces hydroxylées, le plomb peut aussi former des complexes aqueux avec des ligands de type carbonates, chlorures, sulfates, nitrates et fluorures. A noter cependant que les espèces PbNO_3^+ , PbCl^+ , PbCl_2 , PbCl_3^- constituent des complexes peu stables en solution.

ii- Les complexes organiques

Le plomb peut aussi être rencontré sous forme d'espèces organiques. Dans certains sols, il peut par exemple former des espèces méthylées dont l'origine microbiologique est souvent évoquée [18]. Ces espèces peuvent également se rencontrer dans les eaux comme l'ont montré **Pontgratz et Heumann** (1999) qui ont identifié, dans des eaux océaniques, des triméthyl de plomb très vraisemblablement d'une origine bactérienne. Bien que ces espèces soient moins importantes que celles du mercure en terme, de contamination de la chaîne alimentaire, elles n'en sont pas moins responsables d'une augmentation très significative de la toxicité du plomb par rapport aux espèces inorganiques.

3- Propriétés physico-chimiques

D'autres propriétés physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau 2 [20].

Tableau 2. Propriétés physico-chimiques du plomb

Métal	Pb
Etat ordinaire	Solide
Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	2,33
Etats d'oxydation	4 ; 2
Masse volumique	11,35 g.cm ⁻³ (20°C)
Température de Fusion	327,46°C
Température d'ébullition	1749°C
Rayon atomique	1,8 Å°
Rayon atomique (Van der Waals)	202
Rayon covalent	1,46 Å°
Isotopes stables	4
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Energie de première ionisation	7,416 eV
Energie de deuxième ionisation	15,032 eV
Energie de troisième ionisation	31,93 eV
Energie de quatrième ionisation	42,32 eV
Energie de cinquième ionisation	68,8 eV
Chaleur massique	129 J.Kg ⁻¹ .K ⁻¹
Volume molaire	18,26.10 ⁻⁶ m ³ /mol
Vitesse du son	1260 m.s ⁻¹ à 20°C
Conductivité électrique	4,81.10 ⁶ S/m
Conductivité thermique	35,3 W.m ⁻¹ .K ⁻¹

III. Aspects théoriques sur le cuivre

Il est naturellement présent dans la croûte terrestre, en quantités variables sous forme de traces mélangées à d'autres minerais en majeure partie sous forme de pyrite de cuivre ou chalcopryrite (S₂FeCu), de cuprite (Cu₂O), et de malachite (Cu₂(OH)₂CO₃).

Il constitue environ $7 \times 10^{-3} \%$ de la lithosphère, dont le plus abondant est la pyrite cuivreuse (S_2FeCu). Il est le deuxième en importance parmi les métaux non ferreux à être consommé. C'est un métal rouge orangé, brillant, noble, peu oxydable et susceptible d'un très beau poli. Le cuivre est un élément métallique de symbole Cu ; il appartient au groupe (I_B) de la classification périodique des éléments.

Il cristallise dans un système cubique à faces centrées et fait partie des éléments du bloc "d" appelés couramment les éléments de transition. C'est, après l'argent, le meilleur conducteur de la chaleur et d'électricité car sa résistivité électrique est très faible [21]

Il possède 34 isotopes et est constitué de 2 isotopes stables : ^{63}Cu (69,17%), ^{65}Cu (30,83 %). Ses propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau 7[50-51]

Le cuivre possède 3 états d'oxydations 0, +1 et +2, et leur stabilité relative est très sensible à l'environnement [50-51]. Il peut donc donner les ions colorés paramagnétiques tels les complexes cuivriques (hydrates, amines), lorsque ces derniers ont un électron célibataire et ont une structure dsp^2 . L'ion Cu^+ est incolore et diamagnétique, il ne donne pas d'hydrates et ses complexes sont peu stables ($CuCl$). Tandis que l'ion Cu^{+2} en solution aqueuse a une couleur bleu à bleu-vert, il peut exister sous forme de cations hexagonaux ($[Cu(H_2O)_6]^{+2}$)[50-51]

Le cuivre est, comme le fer, un élément indispensable à de nombreux processus vitaux. Il est le coenzyme de nombreuses métalloprotéines comme l'acide ascorbique oxydase et la tyrosinase, mais son rôle principal est la stimulation de la synthèse de l'hémoglobine. L'organisme d'un nourrisson possède trois fois plus de cuivre qu'un adulte, d'où son importance pour le métabolisme [21]

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

1. Caractéristiques physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques de l'atome de cuivre sont résumées dans le tableau 3. Le cuivre est un métal de couleur rougeâtre ou rouge lorsqu'une plaque de ce métal est bien décapée. Le cuivre possède une excellente conductivité thermique et électrique. A titre de comparaison, seul l'argent comme métal pur qui présente une meilleure conductivité électrique à température ambiante.

Tableau 3. Quelques propriétés physico-chimiques du cuivre atomique

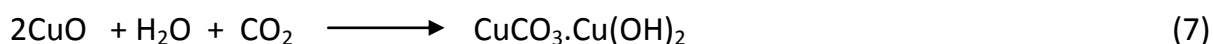
Métal	Cu
Etat ordinaire	Solide
Nombre atomique	29
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Masse atomique (g/mole)	63,546
Point de fusion (°C)	1083
Point d'ébullition à 1 atm (°C)	2595
Electronégativité (v)	1,9
Potentiel normal M^{n+}/M (v)	0,522/0,345
Rayon atomique (Å)	1,57
Rayon ionique (Å)	0,96/0,72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

2- Chimie du cuivre

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



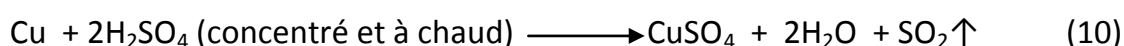
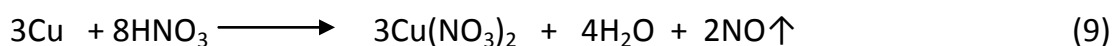
Le cuivre se recouvre d'une couche protectrice d'oxyde de cuivre (I) lorsqu'il est exposé à l'air. En présence d'air humide et de dioxyde de carbone, il se forme un dépôt verdâtre de carbonate et d'hydroxyde de cuivre par suite d'une réaction entre l'eau, le dioxyde de carbone et l'oxyde de cuivre (réaction 7).



A cause de la facilité avec laquelle le cuivre se recouvre d'une couche protectrice qui empêche la corrosion, on l'utilise pour couvrir les toitures, et dans la fabrication des tuyaux et des statues. Le cuivre se combine avec la plupart des éléments non métalliques, surtout à des températures élevées. Chaud, il brûle dans une atmosphère de chlore pour former des vapeurs brunes de chlorure de cuivre(II) (réaction 8).



Le cuivre ne peut pas libérer l'hydrogène des acides. Il peut cependant réagir sur les acides qui sont des oxydants forts comme l'acide nitrique et l'acide sulfurique (réactions 9 et 10) [22]



a) Alliages de cuivre

Les alliages les plus connus du cuivre sont le bronze et le laiton. Ces mélanges sont plus durables que le cuivre pur. Le cuivre se lie facilement avec de nombreux métaux, et il existe une centaine d'alliages contenant le cuivre. Ces derniers présentent une

résistance à la corrosion meilleure que le cuivre pur et sont très facile à mettre en forme. Ils sont en outre plus durs, mais en raison de leur résistance électrique supérieure, on ne les utilise pas pour des applications électriques. Les alliages de cuivre les plus importants sont les laitons, alliages de cuivre et de zinc surtout employés pour fabriquer des ustensiles durables et esthétiques, les bronzes, alliages de cuivre et de l'étain utilisés en fonderie, et les cupronickels, contenant du cuivre et de nickel. Ces derniers sont résistants à la corrosion par l'eau de mer et sont surtout employés en génie maritime. On incorpore généralement d'autres métaux en très faible quantité dans les alliages de cuivre, afin d'obtenir certaines propriétés spécifiques [23]

Les dérivés cuivreux sont facilement oxydés en dérivés cuivriques, souvent par simple exposition à l'air. L'oxyde cuivreux, de formule Cu_2O est utilisé pour colorer les verres en rouge rubis. L'oxyde cuivrique, de formule CuO , sert à colorer les verres en vert.

3- Toxicité

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

1- Introduction

Les membranes ont été découvertes par **Norman** [24], elles sont définies essentiellement comme une barrière qui sépare deux phases et restreint le transport de divers produits chimiques de manière sélective. Une membrane peut être homogène ou hétérogène, symétrique ou asymétrique de structure solide ou liquide. Elle peut transporter une charge positive, négative, neutre ou bien dipolaire.

Le transport à travers une membrane peut être effectué par convection ou diffusion de molécule individuelle, sous l'effet de champ électrique ou de gradient de pression.

Généralement le pouvoir séparatif de la membrane est le résultat d'une différence de vitesse de transfert des composants à travers la membrane. Si la mobilité est essentiellement déterminée par la dimension des molécules du soluté et de la membrane, les concentrations finales des deux milieux sont déterminées par les propriétés chimiques du soluté et de la membrane [24,25].

On trouve beaucoup de procédés membranaires tels que : La microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration, l'osmose inverse, la pervaporation, la dialyse, l'hémodialyse et l'électrodialyse.

2- Types de membranes

Le transfert à travers une membrane a lieu quand une force motrice est appliquée aux composants dans l'alimentation et cela dans la plupart des procédés membranaires. Cette force motrice peut être une différence de potentiel chimique sur le transfert de charge [26]. Les membranes ont été sujet de grand intérêt, ces dernières années, en raison de leurs applications utilitaires et de leurs potentiel allant du dessalement de l'eau de mer jusqu'aux industries pharmaceutiques [24]. Les membranes peuvent être classées selon le schéma 1.

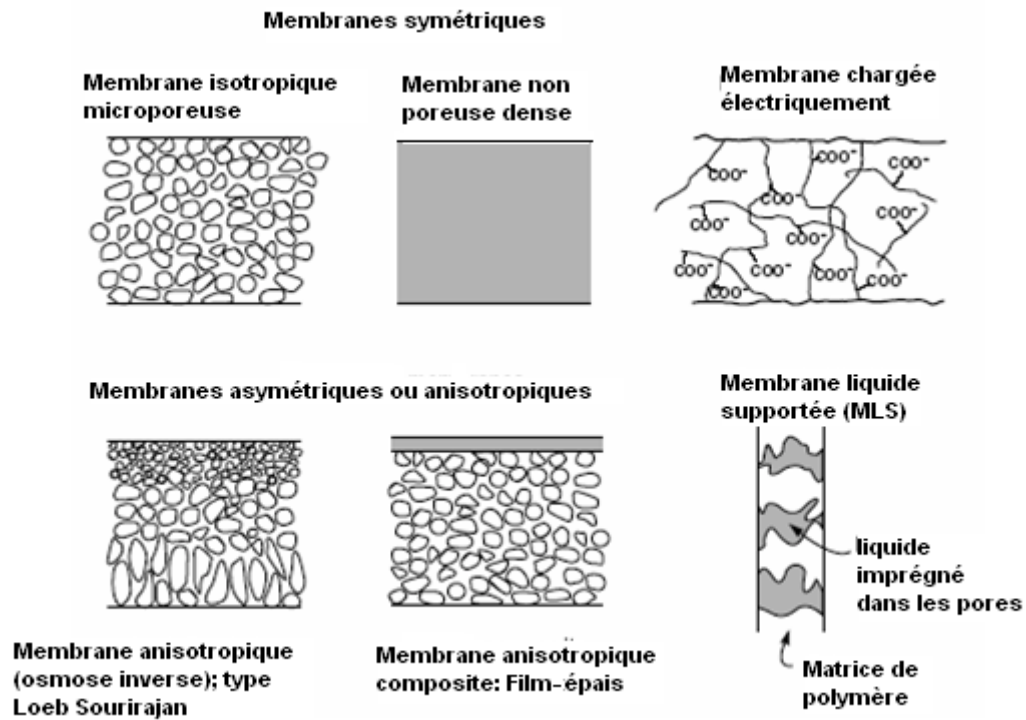


Schéma 1. Les principaux types de membranes

a- Membranes symétriques : Elles sont constituées d'un seul matériau, la taille des pores étant homogène.

b- Membranes asymétriques (inorganiques ou anisotropes) : Elles sont constituées d'une couche très fine (la peau) posée sur une sous couche poreuse plus épaisse. La séparation sera assurée par la couche plus fine, plus sélective. Plus les membranes sont fines, plus le flux est élevé, ce qui est recherché en industrie pour des raisons économiques. Elles doivent aussi rester assez résistantes, ce qui conduit généralement à des membranes épaisses d'au moins 20µm. La peau peut être dense ou poreuse selon l'application voulue.

c-Membranes composites : De type organique et anisotrope, les deux couches sont constituées de matériaux différents.

d- Membrane poreuse ou dense : Les membranes poreuses s'apparentent aux filtres courants, les pores étant cependant plus petits. La séparation des molécules en solution se fait donc en fonction de leur taille et de distribution de taille des pores si la membrane est asymétrique. Les membranes denses sont constituées d'un film qui transportera le soluté par diffusion grâce à une différence de pression, de concentration ou de potentiel électrique. La diffusion des solutés dépendra donc de leur diffusivité et de leur solubilité à travers la membrane (on pourra donc séparer des solutés de même taille si ces paramètres sont différents entre eux).

3- Matériaux de fabrication

Les matériaux utilisés sont de nature organique ou minérale :

- Organiques : Membranes peu chères mais faiblement résistantes (elles représentent aujourd'hui 90% des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration)
- Inorganiques (minérales): Très résistantes mais chères.

Les matériaux doivent avoir une résistance chimique, thermique et mécanique en accord avec le procédé et le fluide utilisé. La résistance mécanique dépend du matériau mais aussi de la structure de la membrane et de sa géométrie.

a-Matériaux organiques

Ce sont des polymères d'origine naturelle, réticulés ou non (plus de 80% du marché).

Leurs principaux avantages sont :

- Une mise en œuvre aisée
- Une disponibilité dans toutes les tailles de pores
- Un faible coût de production

Cependant, leur faible résistance physique et chimique pose problème. Quelques exemples de matériaux organiques : Les matériaux cellulosiques ; les matériaux sulfonés apparus vers 1970 ; les matériaux polyamides et polyimides ; les matériaux acryliques employés seuls ou sous forme de copolymères ou d'alliages de polymères ; les matériaux fluorés (plus résistants chimiquement)

b- Matériaux minéraux

Pour les membranes inorganiques (minérales), le support macroporeux qui assure la résistance mécanique est en général composé de carbone, alumine, métal, silico-aluminate ou carbure de silicium, et la couche active est faite à partir d'oxydes métalliques, de verre ou de carbone (membranes composites). Les céramiques composent la majorité des membranes minérales.

4-Applications**a- Analyses environnementales et industrielles**

En présence des membranes, la séparation des gaz revient plus économique de point de vue énergie parce que le processus aura lieu sans transition de phase. Elles sont également meilleures pour l'environnement puisque l'approche de la séparation membranaire nécessite l'utilisation de peu de produits chimiques, qui sont relativement simples et non nocifs.

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

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

b- Analyse biomédicale

Les techniques d'extraction par membrane ont été appliquées à la détermination de divers composés, principalement les médicaments mais également d'autres

composés, dans les fluides biologiques (plasma sanguin, urine...etc.). Dans ces applications, la sélectivité est cruciale aussi bien que la possibilité d'automatisation [24].

5- Avantages

Les techniques de membranes peuvent fournir des avantages clairs et importants par rapport aux autres techniques d'extraction telle que l'extraction liquide-liquide (ELL) ou l'extraction en phase solide (EPS), en particulier ; la sélectivité, la puissance d'enrichissement et le potentiel d'automatisation [26,28].

1. Introduction

Les procédés de séparation basés sur de différentes membranes renferment des soucis concernant les vitesses faibles, rencontrées lors du transport spécifique, provenant de la faible diffusivité des membranes solides [24,25,27].

Pour palier ce problème, de membranes liquides ont été développées afin de promouvoir le transfert de masse. Une membrane liquide (ML) est une phase liquide (généralement organique) interposée entre deux solutions aqueuses miscibles. Dans une extraction avec la membrane liquide, les processus d'extraction et d'épuration se produisent simultanément. Dans l'un des côtés de la membrane, il y a la solution d'alimentation dont le soluté est présent et dans l'autre côté, on trouve la solution d'épuration dont le réactif d'épuration est aussi présent. Donc, le soluté sera transporté de la phase d'alimentation vers la phase d'épuration. L'extraction par membrane liquide (ML) a été utilisée comme une alternative à l'extraction liquide – liquide classique et à la séparation par les membranes solide polymériques.

Dans la famille des membranes liquides, on trouve la membrane liquide émulsionnée (MLE). En effet, la technique des membranes liquides émulsionnées permet la séparation sélective d'ions métalliques et d'opérer en continue sans le besoin de régénération fréquente, associée avec un bas impact chimique et à une consommation en énergie minimale [25,27].

Depuis l'invention de membrane liquide émulsionnée par Li en 1968, les ions métalliques reçoivent un intérêt considérable [24]. Le procédé est capable d'atteindre une grande concentration de métaux en moins d'étapes tout en maintenant la sélectivité élevée de solvant d'extraction. La technique de MLE a été considérée comme une technologie émergente avec un potentiel considérable pour une variété d'application. De nombreuses études ont été menées à l'aide de cette technique pour la récupération des ions métalliques [24].

Pour les deux dernières décennies, cette méthode a suscité de nombreuses études dans le domaine de l'hydrométallurgie telles que la séparation d'ions métalliques, soit à partir de déchet soit à partir de minerais [29].

La première application de MLE à l'échelle industrielle était pour élimination du zinc à partir des eaux usées dans une usine de textile en Autriche [30]. La séparation des métaux au moyen de la MLE a été étudiée par de nombreux chercheurs [31]. Elle a l'application pratique dans l'hydrométallurgie et dans les procédés de traitement des eaux usées, dans les procédés de récupération du cuivre [32], de l'uranium [27,34] et de zinc [33].

Il a été rapporté récemment que le système de la membrane liquide émulsionnée a été utilisé avec succès pour récupérer le cuivre sélectivement du flux de déchets liquides de mines [35].

Aussi un certain nombre de travaux de recherche fructueux ont été réalisés sur la séparation de médicaments [22,36], de phénol [27,37] du fructose [24] et le dessalement de l'eau de mer [24].

Ces dernières années, les membranes liquides émulsionnées ont été largement utilisées pour étudier le transport d'ion contre ses gradients de concentration par le mécanisme de transfert couplé (Format II). Ce transport d'ion joue un rôle important dans la technologie de séparation à cause de sa haute efficacité de transfert, son excellente sélectivité et son avantage de point de vue économique [37].

2- Avantages des membranes liquides émulsionnées

Cette technique offre plusieurs avantages par rapport aux techniques conventionnelles (exemple ; l'extraction liquide-liquide) tels que [37]:

- Vitesse de transport élevée à travers la couche organique (membrane) ;
- Grande surface de contact ;
- Flux élevés (la diffusivité est grande dans les liquides que dans les polymères) ;
- Possibilité d'une récupération totale ;

- Aptitude au traitement de différents éléments et composés dans un arrangement industriel à grandes vitesses et efficacités ;
- Pas de production de boue et moins de solvant organiques utilisés (ce qui rend le procédé moins coûteux et environnemental) ;
- Aptitude facile à régénérer la membrane liquide.

Le processus de la MLE est appelé à devenir de plus en plus important dans les opérations d'hydrométallurgie, cette technique d'extraction avancée a un très bon potentiel commercial [27,37].

3- Principe de membrane liquide émulsionnée

La membrane liquide émulsionnée est typiquement formée en dispersant (sous une vitesse d'agitation) en premier lieu une phase interne (phase d'épuration, contenant le réactif d'épuration ou d'incarcération du soluté) dans un liquide immiscible organique (phase membranaire ; généralement un complexant ou un extractant dissous dans un diluant avec un émulsifiant ; ie le tensioactif). Après, disperser cette émulsion dans une troisième phase, appelée : phase externe (phase d'alimentation contenant l'espèce à extraire). On appelle cet arrangement le transport facilité de type II [24].

En fonction des phases externes et internes, on peut avoir deux formats différents d'émulsion soit aqueux/organique (W/O) ou organique/aqueux (O/W). Donc, on aboutira soit à la configuration O/W/O ou soit au W/O/W. En général, l'émulsion consiste à encapsuler des gouttelettes de la phase interne (phase d'épuration) d'ordre 1-10 μm de diamètre.

En agitant la phase de la membrane liquide émulsionnée, celle-ci se sépare en globules sphérique d'émulsion, qui ont des diamètres typiques de 10 μm à 1 mm. Chaque globule contient plusieurs gouttelettes de phase interne ou de réception encapsulées avec la taille typique de 1 à 10 μm de diamètre. Par conséquent, l'émulsion produit des rapports surface/volume élevés pour un transfert de masse très rapide

[37]. L'extraction par MLE peut être réalisée en batch qu'en continu, à l'échelle industriel (voir schéma 1).

Le problème majeur lié à MLE est la stabilité. Ceci est peut être vue dans le cas où les globules d'émulsion se reposent donc les gouttelettes à l'intérieur se perdent et construisent une autre phase séparative continue.

Un autre problème est le gonflement des gouttelettes à cause du phénomène de la pression osmotique. Bien qu'il soit rarement mentionné dans la littérature, ce phénomène se produit lorsque l'eau dans la phase extérieure diffuse à travers la phase membranaire organique ce qui augmente la phase aqueuse interne. L'augmentation du volume de la phase interne conduit à la rupture et la dilution de la phase concentrée de gouttelettes.

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

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

Il est généralement composé de trois composants.

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

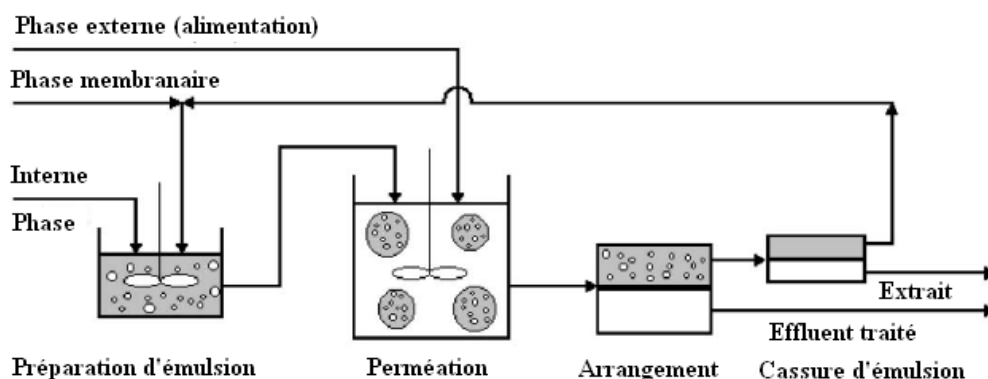


Schéma 2. Représentation de procédé de MLE

4-Formulation de la membrane liquide

a-Transporteur

Un transporteur ou extractant est un réactif, qui forme un complexe ou des chélates dans le solvant avec la substance qui se partage à la phase limite du système d'extraction (IUPAC, 1993,). Le transporteur (agent d'extraction) peut également se partager entre les phases impliquées [38]. L'utilisation de l'extractant dans les membranes liquides présente quatre avantages, à savoir :

- i) Des flux plus élevés que dans membranes polymères. En effet, il combine les avantages des coefficients de diffusion élevés, dans les liquides organiques, avec la capacité de chargement.
- i) Des séparations très sélectives. Le caractère sélectif du transporteur fournit des séparations meilleures que ceux obtenus uniquement à base de la solubilité relative et la diffusion.
- ii) Les ions peuvent être concentrés.
- iii) Des extractants chers peuvent être utilisés. De petites quantités de transporteur sont utilisées en raison de petit volume associé à la membrane

Il existe trois types de transporteurs dont les extractants de formation de composés, d'association d'ions et de solvation.

Les extractants impliquant la formation de complexes se divisent en deux : Les extractants acides et les extractants chélatants. Les extractants acides ou les échangeurs de cations extraient les métaux par le mécanisme d'échange de cations, dans le quel l'atome d'hydrogène de l'extractant est échangé par des ions métalliques. Les extractants type acides, qui ont été trouvés utiles en tant qu'extractants de métaux, dans les opérations commerciales sont des dérivés organiques des acides phosphoriques et acides monocarboxyliques. Ce groupe contient les esters orthophosphoriques, les phosphoniques et les acides phosphiniques, et des composés similaires contenant des groupes polyfonctionnels.

L'extractant Cyanex 272 est un développement ultérieur dans les réactifs alkylphosphoriques. Il s'agit d'un extractant d'acide phosphinique. Il extrait un grand nombre de métaux, en fonction de l'équilibre de pH. Dans ce réactif, ces ions sulfates et carbonates forment des complexes anions-métal plus stables dans la phase aqueuse. D'autre part, les extractants chélateurs contiennent des groupes donneurs capables de former des complexes bidentés avec des ions métalliques (Baird et Hanson, 1983). Dans la majorité des systèmes d'extraction par des chélatants, il a été observé que chaque fois que le nombre de coordination du métal double sa charge ionique, le chélate formé satisfait aux exigences de coordination du métal et le métal est facilement extractible, dans les deux solvants polaire et non polaire.

Les extractants chélatants commerciaux sont limités à deux types; LIX et KELEX [39]. Les autres extractants sont SME et ACORGA. Le premier disponible dans le commerce est LIX chélatant d'extraction destiné spécifiquement pour l'extraction sélective du cuivre [40]. L'extractant chélatant LIX est désigné spécifiquement pour l'extraction sélective du cuivre [40].

Par conséquent, dans les procédés d'extraction par solvant, les extractants basiques sont limités aux halogénures d'amines quaternaires, primaires (RNH_2), secondaires (R_2NH), tertiaires (R_3N) et les sels d'ammonium quaternaire (R_4N^+). Un facteur important influence l'extraction des métaux par les amines c'est l'agrégation de

l'amine dans la phase organique, qui est déterminée essentiellement par la nature de diluant.

Les auteurs **Ritcey and Ashbrook** (1984) [24] ont montré que l'ordre croissant d'extraction de métaux par les amines est comme suit : quaternaire > tertiaire > secondaire > primaire. Autre facteur c'est la nature de la chaîne carbonée et le nombre d'atome de carbone dans la chaîne. Normalement, les amines aliphatiques sont de bon extractants.

Le problème associé à l'utilisation des amines comme extractants est similaire à celui trouvé dans les extractants acides, notamment les effets de sel, l'aggrégation dans la phase organique, la solubilité et la formation de la troisième phase. Généralement, l'effet de sel diminue l'extraction du métal par les amines dans l'ordre suivant : $\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^-$.

Le troisième type d'extractant est l'extractant solvatant. Cet extractant s'appuie sur le pouvoir des extractants organiques contenant l'oxygène de solvater les molécules inorganiques ou complexes. Par telle solvation, la solubilité des espèces inorganiques dans la phase organique augmente fortement. Il ya deux principaux groupes d'extractants: Réactifs organiques contenant de l'oxygène lié au carbone et de l'oxygène ou le soufre lié au phosphore. Les extractants contenant de l'oxygène lié au carbone sont surtout utiles pour l'extraction de complexes d'halogénure métallique mais pas pour les sulfates métalliques. Seulement une cétone apparaît d'une utilisation commerciale pour l'extraction de métaux, à savoir MIBK (méthyl isobutylcétone) [39].

Les extractants contenant des oxygènes liés au phosphore pourraient être considérés comme des dérivés de l'acide phosphorique tels que les esters d'alkyl-phosphate ($\equiv \text{P}=\text{O}$). Le mécanisme d'extraction est généralement le même et l'oxygène du groupe phosphoryle qui est responsable des liaisons de coordination formées avec le métal. Le pouvoir extractif des extractants contenant du phosphore augmente avec l'augmentation du nombre de liaisons carbone-phosphore suivant la série: Phosphate

– Phosphonate - Oxyde de phosphine. Le plus connu dans les esters organophosphoriques est le TBP (tri-n-butyl phosphate) [38]. Pour le TBP, l'extraction augmente si la concentration d'acide en phase aqueuse augmente.

Les extractants contenant du soufre lié au phosphore correspondent au groupe de soufre tels que : Les alkylthiophosphoriques, alkylthiophosphoniques et les esters d'acides alkylthiophosphiniques ainsi que les sulfures de phosphine comme le sulfure de tri-isobutylphosphine(Cyanex471X).

a.1-Choix d'un transporteur

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

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

En se basant sur les théories de l'extraction liquide-liquide conventionnelle, plusieurs extractants peuvent être utilisés.

b-Diluant

Le diluant est liquide ou un mélange homogène de liquides dans lequel l'extractant et possible le modificateur peuvent être dissouts afin de former le solvant (IUPAC,1993). Les exigences générales du diluant sont [39]:

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

Plusieurs propriétés doivent être considérées dans le choix des diluants appropriés. Il s'agit notamment des propriétés telles que la gravité spécifique, la viscosité et la polarité. Les diluants les plus couramment utilisés sont le n-hexane, le kérosène, le cyclohexane, le benzène, le toluène, le tétrachlorure de carbone et le chloroforme.

Les diluants aliphatiques sont généralement préférés par rapport aux diluants aromatiques à cause des densités spécifiques qui sont élevées. Ceci pourrait inhiber les propriétés de dispersion et de la coalescence d'un solvant. Lorsque le solvant est fortement chargé en métal, la différence de sa densité spécifique à celle de la phase aqueuse sera faible, ce qui rend la séparation des deux phases difficile. La densité du solvant augmente généralement lorsque la concentration d'extractant augmente [39].

c-Émulsifiant/Agent tensio-actif

Un émulsifiant (émulsionnant) ou agent tensio-actif est une substance qui, lorsqu'il est présent à faible concentration dans un système, il a la propriété de s'adsorber sur les surfaces ou les interfaces du système. Il modifié à un degré notable les énergies

libres superficielles de la surface ou l'interface. L'énergie libre interfaciale est la quantité minimale de travail nécessaire pour créer cette interface. Les tensioactifs agissent habituellement pour réduire l'énergie libre de l'interface plutôt que de l'augmenter, bien qu'il existe des cas où ils sont utilisés pour l'augmenter.

Les Tensioactifs ont une structure moléculaire caractéristique consistant en un groupe structurel qui a une attraction faible vis-à-vis le solvant, connu sous le nom d'un groupe lyophobic. Alors que le groupe qui a une forte attraction pour le solvant, s'appelle le groupe lyophilique. C'est connu comme structure amphipathique.

Lorsque le tensioactif est dissout dans le solvant, la présence de groupe lyophilique (hydrophobe) à l'intérieur du solvant provoque une déformation de la structure liquide du solvant, et par conséquent augmente l'énergie libre du système. Cela signifie que moins de travail est nécessaire pour amener les molécules de tensioactif à la surface.

D'autre part, le présent groupe hydrophile empêche le tensioactif d'être expulsé complètement du solvant comme phase séparée, ce qui exigerait la désolvatation du groupe hydrophile. Donc, la structure amphipathique de tensioactif non seulement provoque la concentration de tensioactif à la surface et la réduction de la tension superficielle du solvant, mais aussi l'orientation de la molécule à la surface avec son groupe hydrophile dans la phase aqueuse et son groupe hydrophobe orientée à l'opposé de lui.

Des groupes hydrophiles peuvent être cationiques (amines organiques, en particulier avec trois chaînes hydrocarbonées liées à l'atome d'azote), anionique (acides gras ou des sulfates avec des chaînes hydrocarbonées) ou non ionique (composés organiques avec des groupes contenant l'oxygène tels que les alcools, les esters et les éthers).

Des groupes lipophiles peuvent être de grandes chaînes hydrocarbonées droites ou ramifiées, de chaînes hydrocarbonées cycliques, de chaînes hydrocarbonées aromatiques et de leur combinaison [41].

5- Mécanisme de transfert de masse

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

- a) Diffusion sans aucune réaction mise en jeu, utilisé dans les applications d'hydrocarbures ;
- b) Diffusion avec réaction dans la phase réceptrice dans lequel un réactif est généralement ajouté afin de rendre la concentration effective du soluté zéro à l'interface de la phase membranaire interne, maximisant ainsi le gradient de concentration à travers la membrane. Il est utilisé pour la récupération des composés tels que le phénol, l'acide acétique, l'ammoniaque et les amines. Ce mécanisme est appelé le mécanisme facilité type I.
- c) Mécanisme facilité type II. Dans ce dernier le transfert de masse est assisté par certains transporteurs présents dans la phase membranaire ainsi que le gradient de concentration d'ions entre les deux côtés de la phase de membranaire. Ce mécanisme est utilisé pour la récupération et l'enrichissement des ions de métaux lourds (voir schéma 3).

De nombreux chercheurs ont étudié les fonctionnements pratiques de la MLE et son mécanisme. C'est un processus qui est réglementé par un phénomène transfert de masse diffusif avec une réaction chimique [24]

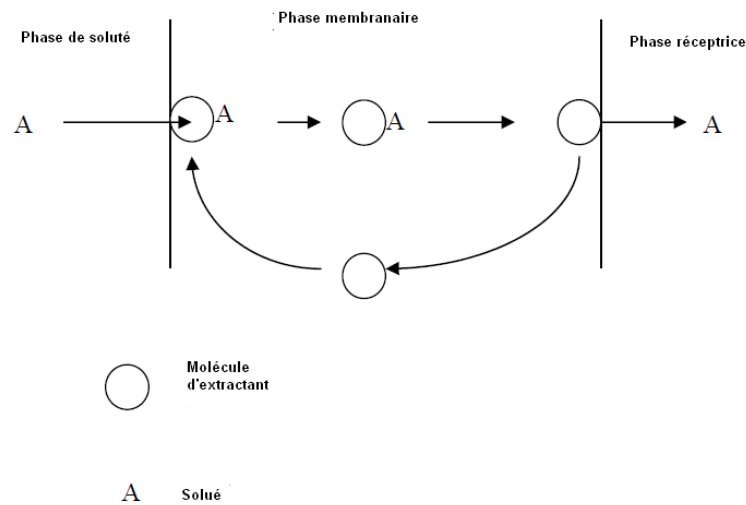


Schéma 3. Mécanisme de transport couplé dans la MLE

6-Paramètres expérimentaux influant le processus de MLE

Les paramètres qui influent sur le taux d'extraction par la technique de membrane liquide émulsionnée sont : L'épaisseur de la membrane liquide [43], la température, les concentrations des phases externe et interne [42], la formation et la maturation de l'émulsion (vitesse et temps d'agitation), le rapport de volume des phases externe et membranaire [41], la fraction volumique de la phase interne, l'agent tensio-actif et le transporteur [41,42].

La stabilité de l'émulsion est l'un des enjeux cruciaux dans les processus d'extraction de membrane liquide émulsionnée. Si la membrane liquide émulsionnée est instable, les globules d'émulsion vont se casser, ce qui réduira l'efficacité de l'extraction membranaire. Les principaux facteurs qui affectent la stabilité de la membrane liquide émulsionnée sont la vitesse d'agitation, la viscosité, la température, le pH de la phase externe, le volume et la concentration de la phase interne et la composition de phase membranaire.

L'ajout de l'agent tensioactif augmente la stabilité de l'émulsion mais diminue la vitesse de processus de diffusion.

La vitesse d'agitation affecte le taux d'extraction, initialement le taux d'extraction augmente en raison de l'augmentation du coefficient de transfert de masse dans la

phase aqueuse puis il diminue en raison de l'instabilité hydrodynamique de la membrane. Alors, une forte vitesse d'agitation conduit à la rupture de l'émulsion.

Dans la technologie des membranes liquides, le tensio-actif est la composante la plus importante dans le procédé. Il détermine non seulement la stabilité de l'émulsion, mais influe aussi sur d'autres paramètres tels que l'osmose et la solubilité dans l'eau et représente souvent une haute résistance de transfert [42].

I. Introduction

Le phosphore, son nom correspond bien à sa qualité la plus éclatante de produire la lumière dès qu'il est mis en contact de l'air. D'autre part, il est indispensable à toute forme de vie, sa découverte en 1699 par Brandt n'a pu manquer d'exciter un bien vif intérêt et de faire époque dans la science à cause de ses propriétés particulières et remarquables [44]. Le phosphore est plus rare et plus coûteux que les métalloïdes les plus largement utilisés dans l'industrie à savoir le soufre et l'azote [45].

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

Le phosphore est un élément du groupe (V_A) et de la troisième période, de numéro atomique 15, de structure électronique $[Ne] 3s^2 3p^3$ et de masse atomique 28,0855. Son électronégativité est intermédiaire (2,1). Ses oxydes sont à fort caractère acide.

Une catégorie de dérivés du phosphore sont les composés organophosphorés, actuellement utilisés dans de nombreux domaines comme: Huiles additives, insecticides, agents plastifiants, agents de flottation, additifs dans les carburants, stabilisateurs, antioxydants, agents ignifuges, agents complexant ou extractant [44,45]

L'American Chemical Society et la Royal Chemical society (Londre) ont publié un système de nomenclature largement adopté où ils considèrent les composés organophosphorés comme des dérivés des hydrures des oxyacides et des oxydes du phosphore. Les composés servant à cette nomenclature sont les acides correspondants (tableau 4). Tandis que les composés, ayant des liaisons carbone-phosphore, sont considérés comme des produits de substitution résultants du remplacement de l'atome d'hydrogène d'une liaison H-P par un groupement alkyle ou aryle (tableau 5).

Tableau 4. Principales familles des composés organophosphorés.

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

Tableau5. Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus.

Composés	Formule générale	Exemples
Phosphines	PR_3	Tributylphosphine
Phosphites	$P(RO)_3$	Triéthylphosphite
Phosphonites	$PR(OR)_2$	Ethyl-diméthyl-phosphonite

II-Aperçu général sur les extractants organophosphorés

1. Introduction

L'importance des composés organophosphorés dans la vie moderne ne cesse de croître, ils offrent un large champ d'applications scientifiques et technologiques. En effet, la chimie du phosphore est devenue une science à part entière. Les organophosphorés sont utilisés actuellement dans la composition des médicaments [46,47], comme détergents [48,49], additifs aux dentifrices[47,48], insecticides [48,50], huiles additives [48,51], agents plastifiants [48], additifs dans les carburants

[48], agents de flottation [48,52,53], antioxydants [54,55], agents ignifuges [48], agents extractants ou complexant.

Parmi ces multiples applications, l'extraction et l'enrichissement des solutions contenant des métaux rares occupent une place prépondérante au vu de leurs grandes sélectivités [56,57]. Les composés organophosphorés attractants présentent une grande stabilité thermique [58].

Ils sont caractérisés par un centre actif formé d'un atome de phosphore entouré soit par des atomes d'oxygène et/ou par des groupements organiques ramifiés par des groupes alkyles. Ils agissent par échange cationique ou par complexation.

2. Classification des extractants organophosphorés

De la famille des composés organophosphorés, une classe très importante porte le nom d'extractants organophosphorés utilisés dans de multiples applications industrielles comme le traitement des effluents aqueux contenant des métaux lourds, l'extraction de métaux rares à partir de leur minerai et l'enrichissement de l'uranium. Ils sont classés en familles, comme indiqué dans le tableau 5 [58].

3- Extractant : D2EHPA

a)- Propriétés physico-chimiques du D2EHPA

L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) [59,60] est un produit commercial pur ou mélangé avec l'acide mono-(2-éthylhexyl) phosphorique. C'est un liquide visqueux transparent et incolore. Ces propriétés physiques sont résumées dans le tableau 6.

Le D2EHPA est un agent très stable à des températures inférieures ou égales à 60°C. Dans les procédés d'extraction, il peut être utilisé dans plusieurs cycles et pendant plusieurs mois sans risque de décomposition [61]. Par ailleurs le D2EHPA est très soluble dans la majorité des solvants organiques (chloroforme, tétrachlorure de carbone, éther, alcool, toluène, sulfure de carbone et différents hydrocarbures).

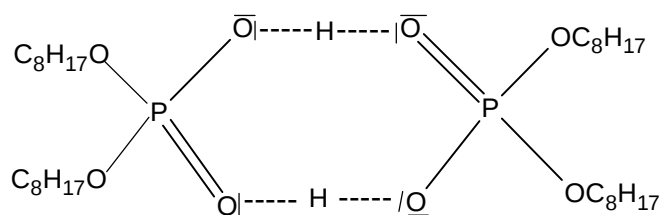
Ses molécules se lient souvent entre elles par des liaisons hydrogènes et forment des polymères dont le degré de polymérisation dépend de la polarité du solvant [59,61,63]. Ainsi, dans des solvants organiques non polaires, le D2EHPA se présente sous forme d'un dimère [64] de structure suivante (figure 1).

Tableau 5. Classification des extractants organophosphorés

Classe	Nom chimique	Abréviation	Fabricant	Utilisation
A) Extractants solvatants				
1-Ester phosphorique	Tributylphosphate	TBP	Mobil	U, Zn/HF, Fe, Terrerare.
2-Ester phosphonique	Di-butylbutylphosphonate	DBBP	Daihachi-Mobil	Thallium
B) <u>Extractants acides</u>				
1-Acides phosphoriques	-Acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique	D2EHPA	Mobil-Hoechst Daihachi	Uranium avec H_3PO_4
	-Acide di-p-octylphényle phosphorique	O.P.P.A	MoMobil-	Uranium avec H_3PO_4
	-Acide mono-(2-éthylhexyl) phosphorique	M2EHPA	Mobil-Hoechst	Co/Ni, Zn, Be, Cu,
2-Acidesphosphoniques	-Acide 2-ethylhexyl phosphonique	PC-88A	Daihachi-Shell-Chinese	In, Ge et Terre rare
	mono-2-ethyl hexyl ester phosphonique	SME418 (RD577)		Co/Ni, Terre rare,
	-Acide dodécylhydroxydiphosphonique	DHDPA		Zn, Ag, Ge, Mo, Nbet Ti
3-Acides phosphiniques	-Acide diaminododecyl-tetraméthyltétra-phosphonique	DADTMTPA	Cyanamid Chinese	Mn, Cu et Zn
	-Acide di-2,4,4-triméthylthylphosphinique	Cyanex (P-229)		
	-Acide di-ethylhexyl			

Tableau 6. Propriétés physiques du D2EHPA

Caractéristiques	Valeurs
Masse molaire (g/mole)	322,43
Masse volumique (g/ml) à 25°C	0,976 – 0,977
Indice de réfraction à 25°C	1,4418
Pka (Ka : constante d'acidité)	1,72
Constante de dimérisation (Kd)	$5,01 \cdot 10^4$
Viscosité dynamique (poise) à 20°C	0,56
Température d'ébullition (°C) à 0.015 tor	155
Point flash (°C) (méthode à capsule ouverte) 171	171
Solubilité du D2EHPA dans l'eau (% mas) à	0,01
Solubilité de l'eau dans le D2EHPA (% mas) à 20°C	2,4

**Figure 1.** Structure dimérique du D2EHPA

(---- : liaisons hydrogènes)

Dans les solutions aqueuses, le D2EHPA est très peu soluble et se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans le milieu aqueux quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe) se maintient à l'extérieur de cette phase [65]. Une étude de spectroscopie infrarouge [66] a montré que les interactions entre le D2EHPA et l'eau engendrent la formation d'un dihydrate. Chacune des deux molécules d'eau forme simultanément, par ces deux atomes d'hydrogène, des liaisons hydrogène avec les deux atomes d'oxygène de chaque

groupe $P(O)(OH)_2$. La même étude a montré que les atomes d'oxygène des deux molécules d'eau restent libres (Figure 2) :

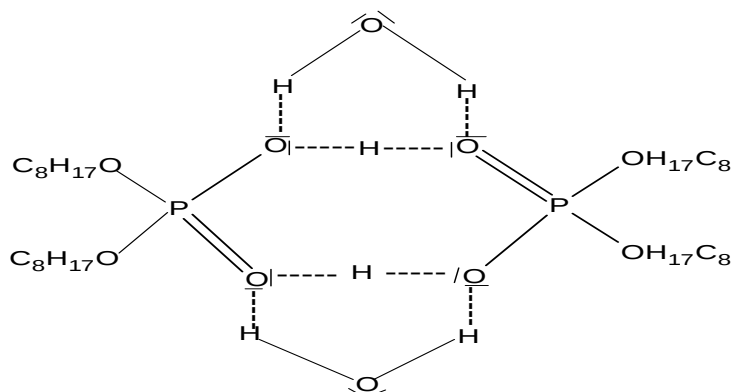


Figure 2. Interactions entre le D2EHPA et l'eau

b) Applications du D2EHPA

Le D2EHPA est l'organophosphoré le plus utilisé dans le domaine de l'extraction. Sa Première utilisation date de l'année 1955 [67]. Il a été employé dans l'extraction de l'uranium à partir de ses minerais. L'emploi de cet extractant à l'échelle industrielle n'a pas cessé de croître durant ces dernières années. Ainsi, au début des années 1970 [68,69], un nouveau procédé a été mis au point pour la récupération de l'uranium par le D2EHPA imprégné sur des résines type Amberlite XAD. Ce procédé appelé extraction liquide-solide par résines imprégnées d'extractant (RIS) fait l'objet de plusieurs recherches dans l'extraction des ions métalliques [69,70].

4- Extractant : TOPO

a) Introduction

Les extractants organophosphorés par leur mode d'action et, donc par leurs mécanismes propres d'extraction, peuvent agir, entre autres, par solvatation. Un extractant est dit solvatant s'il possède des atomes ayant des doublets électroniques libres susceptibles d'être engagés dans des liaisons datives avec la substance à extraire. Le

composé solvant organophosphoré le plus utilisé est l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO).

b) Propriétés physico-chimiques du TOPO

L'oxyde de trioctylphosphine est un solide sous forme de poudre blanchâtre, de structure chimique donnée par la figure 3.

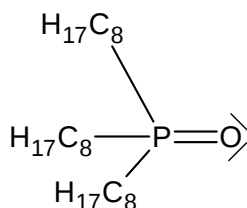


Figure 3. Structure du TOPO

C'est un produit très soluble dans les solvants organiques tels que le cyclohexane, l'alcool, le toluène, le benzène et le kérosène, et très peu soluble dans l'eau [71,72]. Les tableaux 7 et 8 regroupent quelques propriétés physiques du TOPO.

Tableau 7. Propriétés physiques du TOPO

Formule chimique	$(\text{nC}_8\text{H}_{17})_3\text{P}=\text{O}$
Masse moléculaire	386,65 g
Température d'ébullition	180 – 205°C à P = 1 torr

Tableau 8. Solubilité et densités du TOPO dans le cyclohexane

Températures (°C)	Solubilité du TOPO (g/l)	Densité
6,5	81,42	0,771
11,0	164,90	0,791
25,0	356,1	0,806
35,0	60,8	0,798

Le TOPO est une substance stable qui ne subit aucune dégradation dans les milieux habituels d'extraction. Aucune décomposition chimique du TOPO n'est observée à température ambiante et cela même pour des temps de contact assez prolongés. Le TOPO est un agent de solvation très puissant grâce à la présence de la liaison phosphoryle P=O.

c) Applications du TOPO

L'extraction des métaux est le domaine privilégié d'applications du TOPO [73]. Le tableau 9 en illustre quelques exemples de métaux extraits.

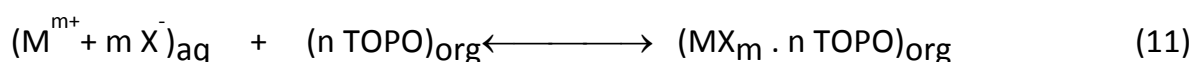
Tableau 9. Quelques exemples d'extraction par le TOPO

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

Dans l'extraction et la purification des sels d'uranium, le TOPO est souvent utilisé en mélange synergique avec le D2EHPA. Autre que le domaine d'extraction liquide- liquide, le TOPO est également utilisé dans la chromatographie liquide, comme phase mobile, pour l'analyse des composés aromatiques, aliphatiques et acides carboxyliques [74,75]. Dans

l'électrochimie, l'électrode en film d'or peut être remplacée par une électrode en film de TOPO [75,76], dans la fluorométrie et dans l'extraction liquide- solide (SIR) [76-78].

L'extraction par solvant, qui est le principal domaine d'utilisation du TOPO, est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles; l'une est en général une solution aqueuse de soluté à extraire, l'autre une solution organique du TOPO. Le mode d'extraction des sels de cations métalliques ($M^{m+}X_m^-$) par le TOPO peut être décrit par l'équation 11.



M^{m+} est le cation ou entité à extraire,

$(n\text{TOPO})$ est le nombre de molécules de TOPO (dissout dans la phase organique) nécessaire à l'extraction d'un seul cation M^{m+} donné,

$(MX_m \cdot n\text{TOPO})_{org}$ est le complexe formé entre le TOPO et le sel dans la phase organique.

III. Aperçu su les amines quaternaires

1. Introduction

Les amines sont des composés azotés qui dérivent formellement de l'ammoniaque NH_3 par remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des groupes carbonés. Le nombre n des atomes d'hydrogène liés à l'azote, définit la classe de l'amine. Leur découverte est due au chimiste allemand **Wurtz** en 1849.

2. Propriétés

L'ion ammonium (de formule NH_4^+) est un ion polyatomique de charge électrique positive (c'est donc plus précisément un cation polyatomique). Il est obtenu par protonation de l'ammoniaque (NH_3) ; il est parfois présenté comme une molécule d'ammoniaque ionisée. Il est présent dans de nombreux produits nettoyants et désinfectants. Le cation ammonium quaternaire présente quatre groupes organiques

liés à l'atome d'azote. Ils n'ont plus d'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote pouvant jouer le rôle de base, et sont donc chargés de manière permanente.

Ces cations, tels que le cation tétra-n-butylammonium, sont parfois utilisés pour remplacer les ions de sodium ou de potassium pour augmenter la solubilité d'un composé dans l'ensemble des solvants organiques. Pour la même raison, ils sont aussi utilisés comme catalyseurs de transfert de phase.

a) Ions ammonium quaternaires dans les réactions par transfert de phase

Les ions ammonium quaternaires sont des *amphiphiles*. Ils comportent une partie apolaire et une partie ionique. Cette structure originale leur permet d'être solubles en milieu aqueux sous forme ionique (Q^+) et d'exister en milieu organique engagés dans des paires d'ions faiblement liés (Q^+, Y^-). Lorsqu'une réaction implique des espèces anioniques (X^-), l'une des difficultés est de disposer d'anions suffisamment réactifs dans la phase organique. Une solution à ce problème consiste à véhiculer les anions dans cette phase grâce à un contre-ion positif (M^+) qui partage son affinité entre la phase aqueuse et la phase organique. Ces ions transporteurs sont recyclés au fur et à mesure de la réaction, c'est pourquoi on parle de *catalyse par transfert de phase*. Le schéma 4 ci-dessous résume les principaux équilibres dans le cas d'une réaction de substitution.

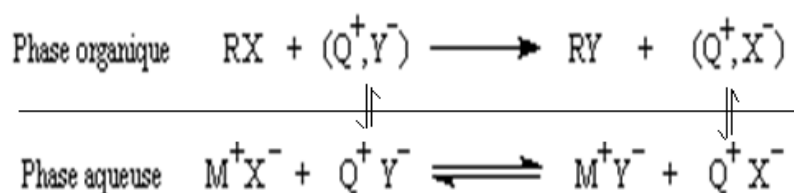


Schéma 4. Représentation d'une réaction par transfert de phase

3- Extractant : Aliquat336

a) Introduction

L'Aliquat336 est un produit commercial (catalyseur de Starks). Il est un mélange de C_8 (octyle) et C_{10} (décyl), des chaînes en C_8 prédominante. Il s'agit d'un sel

d'ammonium quaternaire utilisé comme un catalyseur de transfert de phase et de réactif d'extraction de métaux [79].

L'Aliquat336 est une amine quaternaire insoluble dans l'eau, on l'obtient de la méthylation mixte de l'octylamine/tridécyle, qui est capable de former des sels solubles dans l'huile d'espèces anionique à pH neutre ou légèrement alcalin.

b) Propriétés physico chimiques

Le N-méthyl-N, N-dioctyloctan-1-chlorure d'ammonium est un liquide visqueux incolore. L'Aliquat336 est composé d'un gros cation organique associé à un ion chlorure comme montré par la figure 4. Le tableau 10 résume quelques propriétés physico-chimiques de l'Aliquat336.

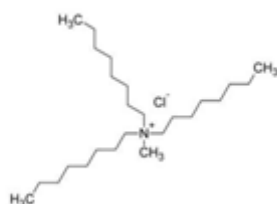


Figure 4. Structure du l'Aliquat336

Vu que la structure ammonium quaternaire possède une charge positive permanente, il peut former des sels avec des anions sur une gamme très large de pH. Pour cette raison l'Aliquat336 trouve des applications environnementales.

Quand il est utilisé comme réactif dans l'extraction par solvant, il extrait les espèces ciblées à partir des solutions aqueuses et après se régénère pour récupérer sa forme initiale tout en pré-concentrant (épuration) les espèces mis en jeu.

Tableau10. Propriétés physico-chimique de l'Aliquat336

Formule chimique	$C_{25}H_{54}NCl$
Masse moléculaire	404.16g/mol
Température d'ébullition	225°C
Température de fusion	-20°C
Densité	0,884 g/cm ³
Viscosité	1500 mPa.s
Point d'éclair	132°C
Tension de surface	28

c) Applications

L'aliquat336 trouvent plusieurs applications à l'échelle industrielle donc il est appliqué dans :

- Extraction par solvant : l'Aliquat336 est utilisé pour purifier ou pour récupérer les complexes ioniques suivants : cadmium, cobalt, molybdène, fer, les terres rares, tungstène, uranium, vanadium et le zinc.
- Traitements des déchets: il a été aussi utilisé avec succès pour la récupération des sels acides ou bien pour la suppression de certains métaux lourds des eaux usées.
- L'Aliquat336 est utilisé aussi pour contrôler la mousse lors du traitement des eaux usées contenant des tensioactifs anioniques.
- adhesion promoter and surface curing aid for fluorocarbon élastomères
- utiliser comme un agent antistatique pour la fabrication de textiles et de moquettes.
- Décoloration et désodorisation des bouillons de fermentation.

I. Définition

Les tensioactifs, appelés aussi agents de surface ou surfactifs, sont des composés amphiphiles (composés dont les molécules possédant une partie polaire ayant une affinité marquée pour l'eau liée à une partie non polaire ayant une affinité pour les huiles), d'origine naturelle ou synthétique. La structure chimique des tensioactifs est constituée de deux parties de polarités différentes : une tête polaire à caractère hydrophile (polaire ou chargé) liée à une chaîne hydrocarbonnée (linéaire ou ramifié) à caractère hydrophobe, comme le montre la figure 5.

L'antagonisme au sein d'une même molécule entre les effets lipophiles et hydrophiles est à l'origine des contraintes locales qui provoquent l'adsorption de molécules du tensioactif sur diverses surfaces ou à diverses interfaces (air-eau, huile-eau ou solide-eau), voir la figure 6. Ce qui leur confère le nom d'agent de surface. Ceci suggère que leur partie polaire se trouve dans l'eau et que leur partie hydrophobe se trouve dans un solvant organique ou à la surface et, par le même fait, ces molécules altèrent les propriétés de surfaces ou d'interfaces.

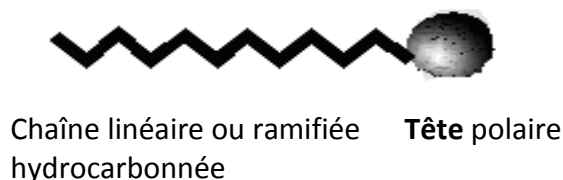


Figure 5. Représentation schématique d'un tensioactif

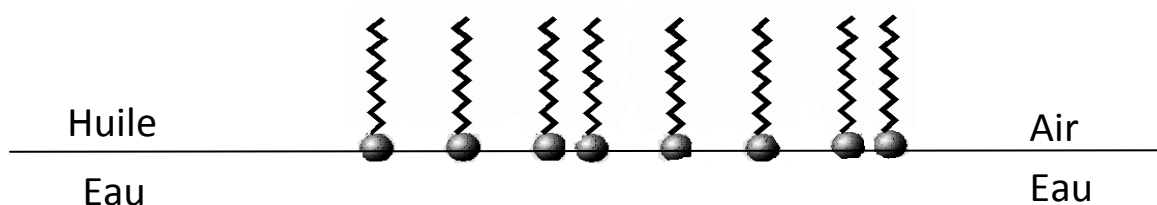


Figure 6. Adsorption des tensioactifs aux interfaces

II. Classification des tensioactifs

Les agents tensioactifs sont répartis selon la charge qu'ils libèrent en solution aqueuse ou suivant la nature de leur tête polaire. Il en existe ainsi quatre grandes classes : cationiques, anioniques, amphotère et non ionique [80]

1- Tensioactifs cationiques

Ces surfactifs s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un cation organique tensioactif et à un anion de faible masse moléculaire. En pratique, ces tensioactifs sont soit des amines grasses soit des hétérocycles azotés. Ces derniers renferment deux catégories différentes par la nature des groupements azotés.

La première catégorie comporte les composés de types alkylammonium : sels d'ammonium possédant au moins une longue chaînes alkyle ou alkylaryle et une tête polaire NH_3^+ , NH_2^+ ou NH^+ , sensibles au pH (voir figure 7) et composés d'ammonium quaternaire « quats » dans lesquels tous les atomes d'hydrogène liés à l'azote ont été remplacés par des radicaux organiques. Le contre ion peut être un halogénure, l'ion sulfate, acétate, etc [81].

La deuxième catégorie comporte les composés hétérocycliques comprenant notamment les cations pyridinium, morpholinium et imidazolinium. Ces derniers permettent la préparation de formulations concentrées en raison de leur grande solubilité dans l'eau [80] La propriété qui les distingue des autres tensioactifs et qui assure leur développement, est leur caractère bactéricide. De plus, ils s'adsorbent très facilement sur les surfaces chargées négativement (hydrophiles), pour les rendre lipophiles, cette propriété est mis à profit lorsqu'on désire inverser la mouillabilité d'une surface.

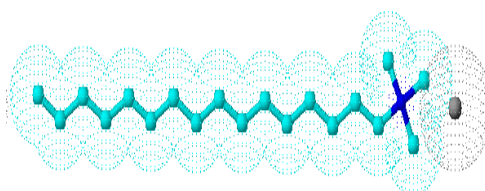


Figure 7. Tensioactif cationique amine secondaire RNH_2 en milieu acide

2- Tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques s'ionisent en solution aqueuse pour donner un anion organique tensioactif et un cation (contre-ion) généralement de faible masse moléculaire, souvent un métal alcalin, un ammonium quaternaire ou une éthanolamine. Les sous-groupes majeurs de cette classe sont les hydroxylates à longue chaîne alkyl linéaire ou savons (plus de 8 atomes de carbone), les différentes sortes de sulfates (alkylsulfates, alkyléthersulfate) et de sulfonates (alkylbenzènesulfonates, alcanesulfonates secondaires, sulfonates de pétrole, lignosulfonates) et à moindre degré les phosphates. Cette classe de surfactants est la plus importante industriellement. Le schéma du tensioactif anionique est donné dans la figure 8.

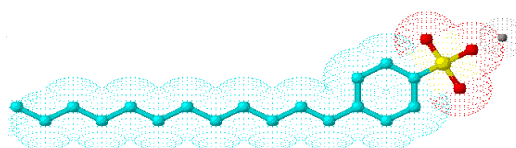


Figure 8. Exemple de tensioactif anionique

3-Tensioactifs amphotères

Cette classe de tensioactifs est la moins courante, mais les espèces correspondantes possèdent des propriétés spécifiques très appréciées pour certains usages en particulier dans le domaine cosmétique. Ils possèdent deux groupes fonctionnels, l'un anionique et l'autre cationique, comme par exemple les alkylaminoacides, les sulfobetaines, certains constituants des lécithines (phospholipides tels phosphatidycholines et phosphatidyléthanolamines) et les bétaines. Selon les conditions du milieu, ils peuvent s'ioniser en solution aqueuse en donnant au tensioactif un caractère anionique aux pH alcalins et un caractère cationique aux pH acides. Au voisinage du point isoélectrique leurs solutions aqueuses ne sont pas conductrices car ils possèdent les deux charges à la fois. De plus, ils possèdent la particularité d'avoir une solubilité et des propriétés tensioactives minimales. Le schéma du tensioactif amphotère est donné dans la figure 9.

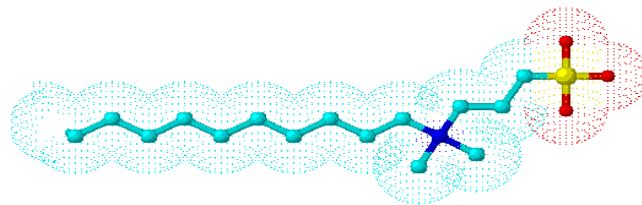


Figure 9. Exemple de tensioactif amphotère

4- Tensioactifs non ioniques

Tous les types des tensioactifs cités précédemment peuvent être caractérisés par l'existence de charges sur la molécule ce qui leur donne une certaine solubilité dans l'eau. Il existe une quatrième classe de tensioactifs qui ne s'ionisent pas en solution aqueuse (leur charge étant nulle). Ces tensioactifs dits « non ioniques » présentent plusieurs avantages tels que:

- Une faible sensibilité à la présence d'électrolytes,
- Une faible sensibilité au pH,
- Biodégradabilité,
- Une plus grande souplesse dans la structure moléculaire,
- De bonnes propriétés toxicologiques,
- Un bon rapport coût/efficacité,
- Une large variété des produits disponibles,

Cependant, ils possèdent de longues chaînes polaires capables de former des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau. Ainsi, les monomères et (ou) les micelles peuvent établir des liaisons hydrogène avec les cations présents dans la solution aqueuse et posséder une charge légèrement positive.

Les tensioactifs non ioniques sont obtenus le plus souvent par fixation d'oxyde d'éthylène et (ou) d'oxyde de propylène sur des composés hydrocarbonés possédant des atomes d'hydrogène réactifs [82].

De nos jours, ce sont les oxydes d'éthylènes généralement fixés sur une fonction hydroxyle qui dominent le marché.

La majorité des tensioactifs non ioniques éthoxylés sont bon marché. Dans notre présent travail, on va s'intéresser aux tensioactifs Twen20 et Triton X-100. Le squelette du tensioactif non-ionique est donné par la figure 10.

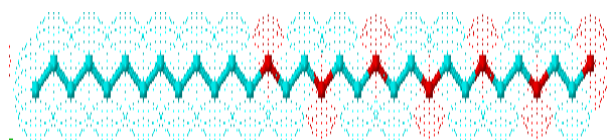


Figure 10. Exemple de tensioactif non ionique

III. Propriétés des tensioactifs

1- Adsorption aux interfaces

Un tensioactif est un composé chimique qui une fois dissous ou dispersé dans un liquide peut s'adsorber aux interfaces, ce qui mène à un ensemble de propriétés physico-chimiques d'intérêt pratique. Cette adsorption mène à deux types d'effets différents intervenant séparément ou simultanément :

- i) Diminution d'une ou de plusieurs forces de liaisons aux interfaces du système,
- ii) Stabilisation des interfaces par formation de couches adsorbées s'opposant mécaniquement à toute diminution de l'aire interfaciale.

Ces deux facteurs provoquent l'abaissement de la tension superficielle du solvant [81]. Mais encore, les molécules tensioactives modifient non seulement les propriétés de la surface mais également les interactions entre les surfaces.

2- Etude de micellisation

La différence entre l'énergie de cohésion d'un système contenant des molécules et un système contenant uniquement des monomères dissous mène à la formation d'agrégats. Thermodynamiquement les forces qui gouvernent la micellisation des molécules de tensioactifs en solution sont :

1. Les forces hydrophobes des chaînes hydrocarbonées-eau : celles-ci étant attractives elles forcent les molécules à s'associer,
2. Les forces hydrophiles ioniques ou stériques entre les têtes hydrophiles : forces répulsives qui forcent les molécules à rester en contact avec l'eau.

Ces deux forces sont opposées et agissent principalement dans la région interfaciale. La zone interfaciale est définie comme étant l'aire occupée par une molécule exposée à un solvant donné. Les forces hydrophobes font diminuer la région interfaciale tandis que les forces hydrophiles la font augmenter [84]. L'aire optimale est l'aire occupée par une molécule à la surface d'un agrégat, il correspond au minimum d'énergie libre d'interaction (figure 11).

La cinétique de relaxation micellaire est associée à la fois à l'équilibre dynamique entre les monomères et les agrégats dans la solution (τ_1) et au temps de vie micellaire (τ_2), comme le montre la figure 11. L'équilibre dynamique entre monomères et agrégats est le temps moyen que mettent les micelles à se couper et à se recombinaison continuellement pour maintenir un niveau constant de monomères en solution. Le temps de vie d'un monomère dans une micelle est très court (allant de 10^{-5} à 10^{-3} s) alors que le temps de vie micellaire varie entre 1 milliseconde et des dizaines de secondes selon le système [84].

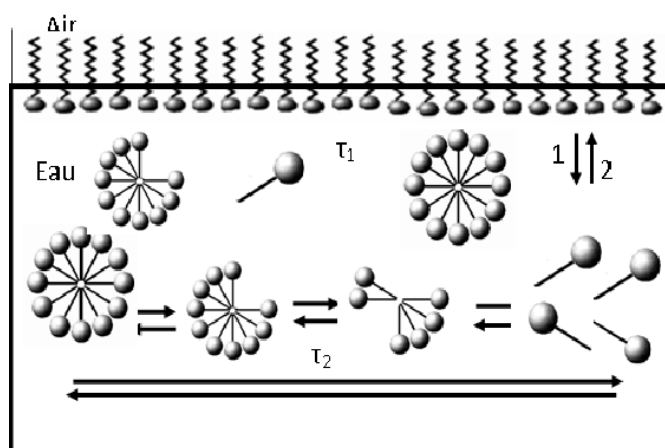


Figure 11. Temps de relaxation lié à l'auto association des tensioactifs.

(1) adsorption ; (2) désorption

3- Concentration micellaire critique (CMC)

La concentration micellaire critique (CMC) est définie comme étant la concentration au-delà de laquelle les molécules de tensioactifs s'auto associent et s'arrangent sous forme d'agrégats ordonnés dits « micelles ». A cette concentration de nombreuses propriétés physico-chimiques (tension superficielle, la conductivité électrique, la diffusion de la lumière, etc) subissent une brusque discontinuité.

4- Types de micelles

A partir des mesures d'activité osmotique de solution de stéarate de potassium **McBain et Salmon (1920)** ont suggéré l'existence d'agrégats de molécules de tensioactifs qu'ils ont nommés « micelles ». En 1936 **Hartley** a proposé un modèle de micelles sphériques d'un diamètre égal à deux fois la longueur de la chaîne hydrophobe du tensioactif. Il a suggéré que ces micelles sont constituées par 50 à 100 molécules et que cette association se manifeste au-delà d'une certaine concentration dite « concentration micellaire critique ».

En jouant sur la structure des chaînes hydrophobe et hydrophile, la concentration du tensioactif, la nature du solvant, la concentration d'un sel ou d'un co-tensioactif ajoutés et la température, on obtient des micelles de structures très variées : micelles directes, micelles cylindriques, micelles inverses, micelles vésicules, micelles bicouches [86]. Ces structures sont représentées dans la figure 12.

Les tensioactifs en solution possèdent pour la plupart une ou plusieurs des propriétés d'usages suivantes :

- ✓ Le pouvoir dispersant ou la capacité à augmenter la solubilité de suspension de petites particules solides dans un liquide,
- ✓ Le pouvoir mouillant ou la possibilité d'étalement d'un liquide sur une surface solide,
- ✓ Le pouvoir solubilisant où l'amélioration significative de la solubilité apparente d'un corps dans un solvant

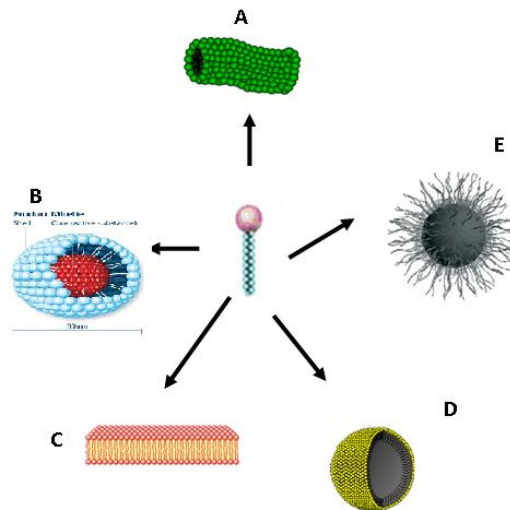


Figure 12. Différentes structures de micelles : A- micelle cylindrique, B- micelle directe, C- micelle bicouche, D- micelle vésicule, E- micelle inverse.

Pouvoir détergent: C'est un composé chimique, généralement issu du pétrole, doté de propriétés tensioactives, ce qui le rend capable de diminuer la tension superficielle

✓ Pouvoir antiseptique : Certains tensioactifs (principalement les sels d'ammonium quaternaire) sont aussi utilisés pour leur pouvoir bactériostatique ou bactéricide dans des formulations pharmaceutiques ou cosmétiques.

✓ Le pouvoir émulsifiant ou la capacité à former une émulsion (dispersion de fines gouttelettes d'un liquide dans un autre) dont le cas de notre étude. En tant qu'agents émulsifiants ou stabilisants, on peut détailler leur action en trois points:

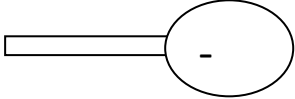
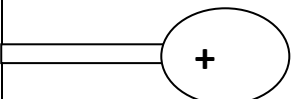
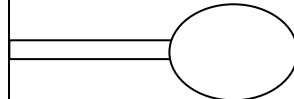
- ils facilitent la formation de gouttelettes en diminuant cette tension de surface, car l'énergie nécessaire à leur formation est directement proportionnelle à la tension de surface. Ils permettent également d'empêcher la recombinaison immédiate de gouttelettes nouvellement créées via l'effet **Marangoni**, ce qui rend possible l'émulsion.
- ils stabilisent les gouttelettes formées en diminuant le gradient de pression au niveau de l'interface

- ils stabilisent les gouttelettes vis-à-vis de l'agrégation, en apportant des répulsions électrostatiques ou stériques entre les gouttes

IV-Quelques types de tensioactifs et leur utilisation en esthétique

On propose dans le tableau 11 quelque tensioactif avec leurs utilisations en esthétique.

Tbleau11. Utilisation de quelque tensioactif en esthétique

Type de tensioactif	Tensioactifs anioniques	Tensioactifs cationiques	Tensioactifs non ioniques
Utilisations et contre indications éventuelles	Savons Crèmes nettoyantes Utilisé principalement comme détergents	Irritants pour les muqueuses oculaires	Opacifiant Emulsionnant gélifiants
Schéma :			

V- Tensioactif : Tween 20

Le tween 20 est un tensioactif non-ionique biodégradable et commercial. Il est de stabilité relative et non toxique. Il permet d'être utilisé comme un détergent et émulsifiant dans un certain nombre d'applications domestiques, scientifiques et pharmacologiques. Il s'agit d'un polyoxyéthylène dérivé de sorbitane, et se distingue des autres espèces dans la gamme de polysorbates par la longueur de la chaîne de polyoxyéthylène et le groupement ester d'acide gras [86,87].

1- Propriétés physico-chimiques

Quelques propriétés physico-chimiques de Tween20 sont données dans le tableau 12 ainsi que sa structure chimique (voir figure 13).

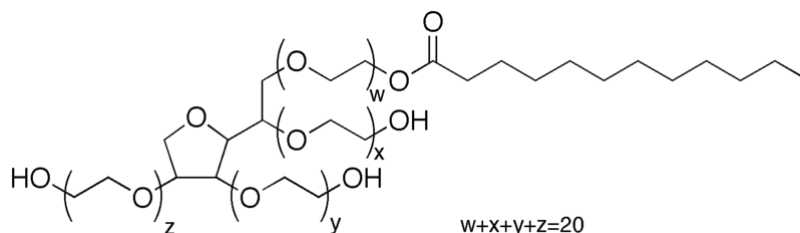


Figure 13. La structure du tween 20

Tableau 12. Propriétés physico-chimiques de Tween20

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

VI- Tensioactif : Triton-x100

Le triton-x 100 est un tensioactif non ionique biodégradable et commercial. Il possède un groupe hydrophile d'oxyde de polyéthylène et un groupe lipophile d'hydrocarbure. Il est d'une grande pureté et un liquide soluble dans l'eau. Il est d'excellente compatibilité avec les tensioactifs anioniques, de forte capacité de mouillage, de bonne dispersion et d'émulsion [88].

1-Propriétés physiques

Quelques propriétés physiques de TritonX-100 sont données dans le tableau 13 ainsi que sa structure chimique (voir figure 14).

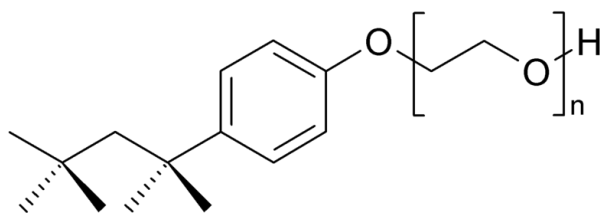


Figure 14. Structure du triton-X 100

Tableau 13. Propriétés physiques de TritonX-100

Contenu actif, %, m/m	100
Apparence	Liquide visqueux clair
Viscosité à 25 °C	240
Densité à 25 °C	1,07
Point de trouble, °C	65
Point d'éclair, °F	>300

Le TritonX-100 est soluble à 25°C en toutes proportions dans l'eau, le toluène, le xylène, l'éther éthylique, l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, le dichloroéthylène, dichlorométhane et dans autres solvants. Il est totalement stable dans des formulations liquides contenant de l'hydroxyde de sodium, ne montrant aucun changement de couleur ou des propriétés physiques.

PARTIE EXPERIMENTALE

I-Réactifs

Le long de notre travail plusieurs réactifs et solvants chimiques sont utilisés. L'extractant ; Aliquat336 a été fourni par Fluka sans purification ultérieure. Les tensioactifs tels que : le Tween 20 et le Triton X-100 sont fournis par prolabo. L'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA) contenant 40% d'acide mono-(2-éthylhexyl)phosphorique (M2EHPA) a été employé sans purification ultérieure. les produits suivants : nitrate de cuivre(II), nitrate de plomb(II), diéthylthiocarbamate de sodium trihydraté, le PAR ont été fournis par Fluka. L'acide nitrique et l'ammoniaque ont été fournis par Prolabo, alors que l'hydroxyde de potassium de Merck et l'acétone de Rectapur™.

II- Appareils et instruments analytiques

L'agitation a été assurée par un agitateur mécanique à plateforme agitatrice type HAIER ainsi qu'avec un agitateur de type Vortex. Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre utilisant une électrode combinée type Consort C831. Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique type KERN ABS. Une plaque chauffante agitatrice équipée d'un thermocouple type KIKAWERKE TC-2 a été utilisée pour la réalisation des expériences de température. Un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible type Lambda 800 PERKIN ELMER a été utilisé pour le dosage des métaux.

III-Préparation de la membrane liquide émulsionnée

En premier lieu, un volume de 7.5ml de la solution organique est préparé en mélangeant des quantités adéquates de tensioactifs et d'extractant, dans le dichlorométhane comme diluent. Ensuite une solution aqueuse acide est ajoutée goutte à goutte à la solution organique, sous forte agitation en utilisant le Vortex.

IV- Procédure d'extraction

Une fois la membrane liquide émulsionnée est préparé, on lui ajoute un volume approprié de la phase aqueuse d'alimentation (contenant le métal). Le tout est porté sous agitation durant le temps valable. Après la fin de la réaction d'extraction, la

solution métallique est séparée au moyen d'une ampoule à décompter. Un échantillon de 20 μ l de la solution aqueuse métallique est acheminé à l'analyse par la technique de spectrophotométrie d'absorption visible. Alors, la concentration en ion métallique est déterminée en mesurant le maximum d'absorbance. Chaque expérience est répétée trois fois dont la moyenne des résultats est prise dans les calculs. Toutes les expériences ont été réalisées à 25 °C.

V- Dosage par complexométrie visible des ions métalliques

I-Dosage du plomb(II)

Le protocole est comme suit [98] :

- Une quantité de 0.01g du PAR est mise dans une fiole de 50ml qui est ajustée jusqu'au trait de jauge avec de l'éthanol absolu (solution de $9,3 \cdot 10^{-4}$ M).
- on procède à une dilution pour obtenir une concentration en PAR égale de PAR à $5,5 \cdot 10^{-5}$ M.
- Une solution de 0.1M en chlorure d'ammonium est préparée en parallèle avec une solution d'ammoniaque 0.1M.
- 100 ml de la solution tampon de pH=10 sont obtenus en mélangeant 86,3ml de la solution d'ammoniaque avec 13,7ml de la solution de chlorure d'ammonium. Alors un prélèvement de 20 μ l de la solution métallique est conduit à l'analyse tout en lui ajoutant 2ml de PAR ($5,2 \cdot 10^{-5}$ M) et 2ml de la solution tampon. Le complexe PAR-métal absorbe à 520 nm.

Différentes concentrations en ion métallique ont été préparées afin de tracer la courbe d'étalonnage.

2-Dosage du Cuivre (II)

Au préalable, une solution d'acide nitrique 25%*m/m* a été préparée de l'acide nitrique 67% dans l'éthanol absolu. On mélange 2,3ml d'acide nitrique à 25% avec 1,25ml d'ammoniaque pour obtenir un tampon de pH= 8,5. Le prélèvement de Cu(II) de 120 μ l est dosé au moyen du visible en présence de 2.5ml du tampon (pH=8) et de 0.75 ml de la solution de bicarbonate.

VI- Cinétique d'extraction d'ion métallique par MLE

Des expériences préliminaires ont été effectuées sur l'extraction du plomb (II) en vue d'extrapoler les résultats dans l'extraction du cuivre (II). Donc, les paramètres suivants ont été interrogés.

1- Effet de la concentration d'extractant sur l'extraction du Pb(II)

Pour ce paramètre on fixe la concentration de tensioactif (Tween20) à 0.5% m/m et on fait varier la teneur des extractants qui sont l'aliquat336 et le D2EHPA de 0.05 à 4.5% m/m. l'émulsion est préparée durant 20min sous agitation de 1800tpm. La vitesse d'extraction est de 210tpm. Alors que la concentration du Pb(II) était égale à 207,2ppm.

2-Effet du tensioactif sur l'extraction du Pb(II)

Pour cette étude on a fixé le pourcentage de l'aliquat336 à 0,1% et on varie les teneurs de tensioactifs (Tween20 et TritonX-100) de : 0,1, à 4.5% m/m. les autres conditions opératoires ont été maintenues.

3-Effet de la nature de la phase d'épuration sur l'extraction de Pb(II)

Dans cette expérience d'extraction la membrane liquide émulsionnée a été préparé à partir de 0,1% d'Aliquat336 et 0,5% de Tween20, dans 7,5ml de dichlorométhane. Et ce avec différentes solutions d'épuration à savoir l'hydroxyde de potassium, l'acide nitrique et le chlorure d'ammonium à 0,5 M. les autres conditions ont été maintenues.

4- Effet de la concentration de l'acide dans la phase d'épuration

On a procédé à la variation de la concentration de la phase d'épuration après l'optimisation de sa nature. Différentes concentrations en acide nitrique, allant de 0,25 à 1M ont été testées dans l'extraction du Pb(II). Le taux de pré-concentration du Pb(II) est calculé en dosant la phase d'épuration après centrifugation.

Les autres paramètres optimisés précédemment tels que : [Aliquat336]= 0,1% m/m et [Tween20]= 0,5% m/m ont été utilisés. Alors que les autres conditions sont maintenues.

5-Effet de la concentration d'extractant sur l'extraction du Cu(II)

Dans cette expérience, la membrane liquide émulsionnée a été préparé en présence de différentes concentrations d'Aliquat336, allant de 0,1% à 1%*m/m*. la concentration du Tween20 est fixé à 0,5%*m/m*, alors que la concentration en ion métallique est de 200ppm, les autres conditions ont été maintenues.

6- Etude de la vitesse d'agitation sur l'extraction du Pb(II) et du Cu(II)

L'influence de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction des ions métalliques par Aliquat336/Tween 20 a été étudié pour différentes vitesse d'agitation allant de :0 à 250tpm. L'agitation est portée pour un temps de 70 minutes. La solution du Pb(II) est de 207,2ppm à pH=5.37 alors celle du Cu(II) est de 200ppm à pH = 5.02. Les autres conditions sont maintenues.

7- Temps d'équilibre d'extraction des ions métalliques

L'influence du temps d'équilibre sur l'extraction d'ion métalliques est étudié dans les conditions suivantes : [Aliquat336]=0.1%*m/m* pour le Pb(II) et 0.5%*m/m* Aliquat336 pour le Cu(II). La vitesse d'agitation est maintenue à 210tpm dans les deux cas du Pb(II) et du Cu(II). Les concentrations en Cu(II) et Pb(II) sont celles utilisées précédemment. Alors les autres conditions sont maintenues.

8-Influence du pH sur l'extraction des ions métalliques

L'expérience consiste à varier le ph de la solution de plomb(II) et de cuivre(II) au dessous de leurs pH de précipitation.

L'ajustement du pH est fait par l'ajout de l'acide nitrique ou l'hydroxyde de potassium. Le temps d'agitation est maintenu à 30min pour une vitesse de 210tpm pour les deux ions métalliques (Pb^{2+} et Cu^{2+}). Les autres conditions d'extraction sont maintenues.

9-influence de la concentration de la phase d'alimentation sur l'extraction des ions métalliques

L'étude consiste à faire varier la concentration de la solution de plomb(II) de 103,6 à 1036ppm et celle de cuivre(II) de 135 à 243ppm et cela à différents instants allant

de 0 à 70 minutes. L'agitation est fixée à 210tpm pour les deux ions métalliques. Les autres conditions ont été maintenues.

10-Effet combiné

Pour cette étude la phase membranaire est préparé en procédant à la variation de la teneur du co-transporteur (TOPO) et ce avec une concentration d'Aliquat336 égale à 0,1%*m/m* pour le Pb(II) et 0,5%*m/m* pour le Cu(II). Les autres conditions ont été maintenues.

11- Etude de l'extraction sélective du Pb(II) et du Cu(II)

L'étude de l'extraction sélective du Pb(II) et du Cu(II), est réalisée à partir d'un mélange synthétique équimolaire de leurs sels correspondants (à volumes égaux). La concentration du Pb(II) prise en considération était égale à 207,2 ppm à pH 5,37. Alors que celle du Cu(II) était de 135ppm à pH 5,02, d'où le pH du mélange était de 5,50. D'autres expériences ont été réalisées avec le même mélange équimolaire en se plaçant dans les conditions optimales d'extraction de chaque métal pris séparément.

VIII- Etude thermodynamique de l'extraction du Pb(II) et du Cu(II) par MLE

1-effet de la température de l'extraction des ions métalliques

L'étude de l'effet de la température sur l'extraction du plomb(II) et du cuivre(II), à partir du milieu nitré, par l'Aliquat336/Tween20 est réalisée à l'aide de 207,2ppm du Pb(II) à pH 5,37 et de 135ppm de Cu(II) à pH 5,02. Les expériences d'extraction des deux métaux chacun pris séparément, ont été réalisées à différentes températures ; 25, 30, 35 et 40°C. Les autres conditions opératoires ont été maintenues.

IX- Etude diffusionnelle de l'extraction du Pb(II) et du Cu(II) par MLE

Plusieurs modèles cinétiques ont été examinés pour choisir le modèle qui décrit mieux nos données expérimentales et établir un mécanisme approprié à l'extraction du Pb(II) et du Cu(II). Le processus d'extraction des deux métaux est analysé en utilisant deux types d'équation diffusionnelle.

X- Modélisation par les plans d'expériences

La modélisation de l'extraction des ions métalliques (Pb^{2+} et Cu^{2+}), par la technique de membrane liquide émulsionnée est réalisée par l'étude des plans factoriels. Ceci a eu lieu en fonction des résultats préliminaires de l'extraction. Le rendement d'extraction est pris comme réponse.

L'étude est faite en premier lieu pour l'extraction du Pb(II) , pris séparément par Aliquat336/Tween20, tout en maintenant les facteurs les plus influençant dans des intervalles bien déterminés. Puis, les résultats obtenus sont testés pour la modélisation de l'extraction du Cu(II) par Aliquat336/Tween20.

PARTIE

RESULTATS & DISCUSSION

Etude Cinétique

I- Etude de la prédominance des espèces métalliques (Pb^{2+} , Cu^{2+})

Le plomb se présente sous sa forme libre (Pb^{2+}) dans les milieux aqueux légèrement acides, voire neutre ($\text{pH}=7,6$). Il peut aller même jusqu'au pH égal 7,45, tout dépend de la concentration de l'ion métallique et la nature du contre ion dont le plomb est associé [48,49,89]. Au-delà de ce pH , il se forme le complexe d'hydroxyde de plomb hydrosoluble. A pH supérieur à 10,1, le plomb (II) se précipite. On présente les intervalles de prédominance des espèces de plomb en fonction du pH (voir schéma 5)

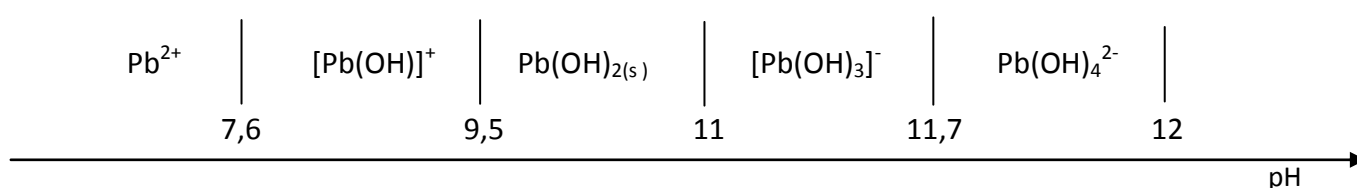


Schéma 5. Formes d'espèces de plomb (II) en fonction du pH

Les résultats de l'étude de la prédominance des espèces de plomb (II), présent avec les nitrates comme contre-ions, en fonction du pH sont comparés avec ceux établis par des logiciels semi-empiriques ChEAQs Pro.3 (Chemical Equilibria in Aquatic Systems, 2010) et MEDUSA_32.2010. Les résultats de simulation de prédominance des espèces du $\text{Pb}(\text{II})$ en utilisant ChEAQ sont donnés dans les figures 15a, 16a et 17a. Ceux en utilisant MEDUSA sont donnés dans les figures 15b, 16b et 17b. L'étude est faite à différentes concentrations en $\text{Pb}(\text{II})$.

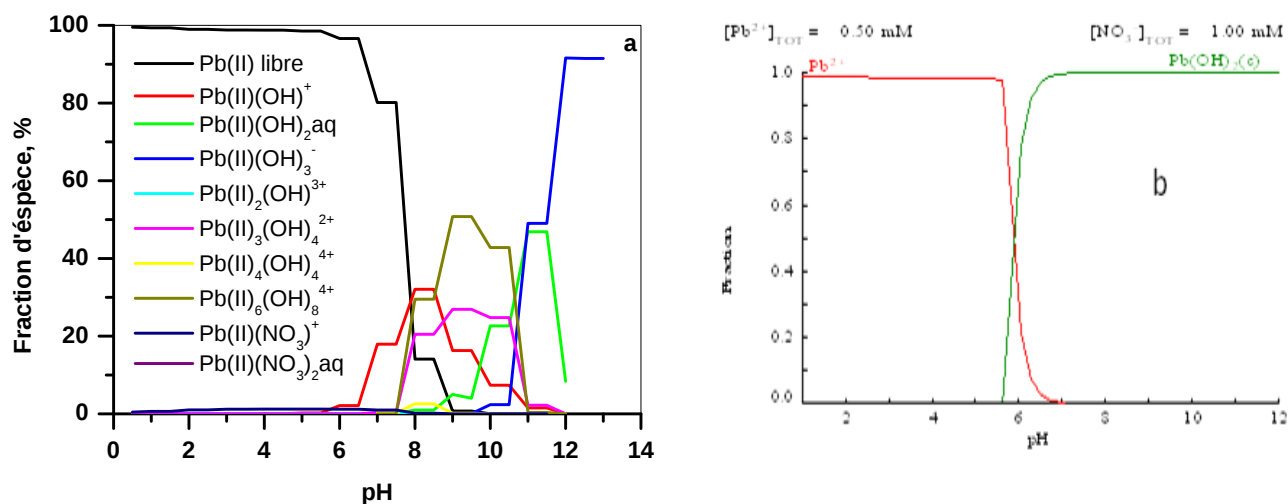


Figure 15. Fraction d'espèces du Pb(II) en fonction du pH, donnée par ChEAQS et MEDUSA.

$[\text{Pb(II)}] = 103,6 \text{ ppm}$

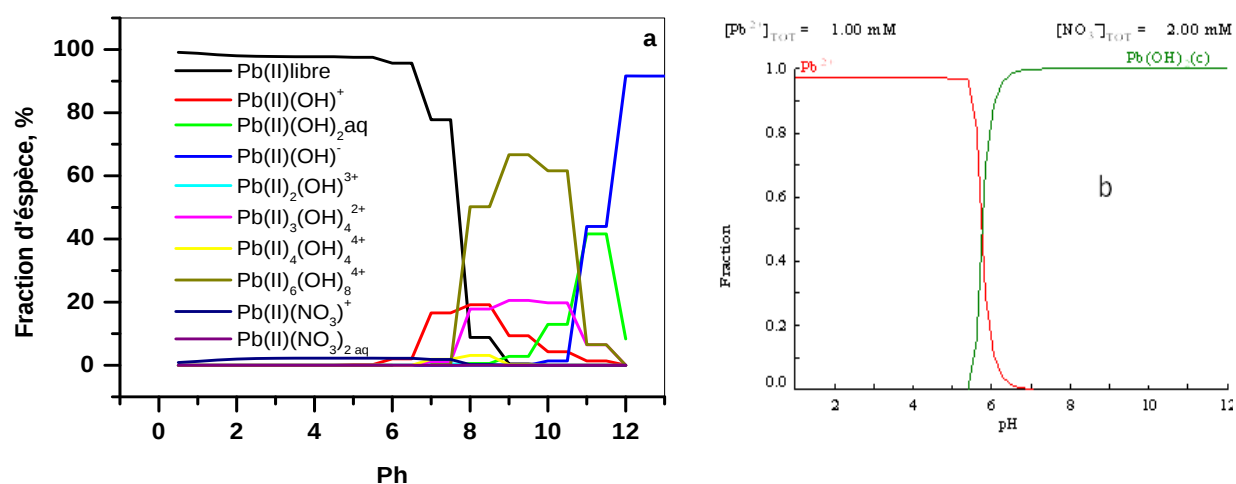


Figure 16. Fraction d'espèces du Pb(II) en fonction du pH, donnée par ChEAQS et MEDUSA.

$[\text{Pb(II)}] = 207,2 \text{ ppm}$

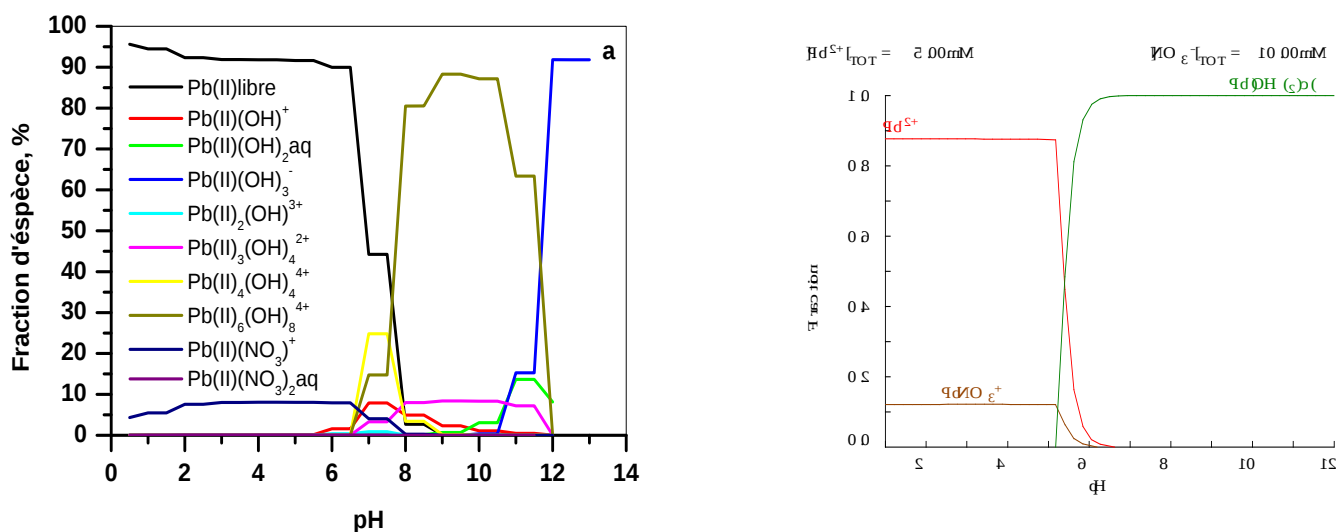


Figure 17. Fraction d'espèces du Pb(II) en fonction du pH, donnée par ChEAQS et MEDUSA.

[Pb(II)]=1036 ppm

D'après le logiciel ChEAQS l'espèce majoritaire est le Pb(II). Il est présent à 98,55% à partir d'une solution de nitrate de plomb(II) de concentration égale à 103,6 ppm, à pH=5,5. Dans les mêmes conditions du pH, la fraction du Pb(II) diminue à 89,67% en augmentant la concentration à 1036 ppm.

Le même phénomène est observé avec le logiciel MEDUSA d'où l'espèce majoritaire est le Pb(II). Il est présent à 99% jusqu'à pH égal à 5,5. La fraction du Pb(II) libre diminue (88%) qu'on augmente la concentration du Pb(II) à 1036 ppm. On conclue que, la fraction du Pb(II) libre est inversement proportionnelle à la concentration initiale de nitrate de plomb et ce dans les mêmes conditions du pH.

Les résultats des deux simulateurs sont en accords avec la théorie où le Pb(II) libre est à 100 % jusqu'à pH= 6,6 (voir schéma 6) [90]. Le logiciel ChEAQS relève la présence de d'autres espèces du Pb(II). Le complexe $Pb_6(OH)_8^{4+}$ apparaît à des pH compris entre 7,5 et 11. Il devient majoritaire en augmentant la concentration initiale du nitrate de plomb(II).

D'après le logiciel MEDUSA, le complexe $\text{Pb}(\text{NO}_3)^+$ est présent à 12 % à des pH compris entre 0 et 6. Ceci va influencer la quantité initiale du nitrate de plomb mise en jeu.

La même étude de simulation est faite pour le cuivre (II). L'étude de prédominance des espèces du Cu(II) est faite en variant la concentration en nitrate de cuivre(II). Les résultats de logiciel ChEAQS sont donnés dans les figures 18a, 19a et 20a. Alors ceux de logiciel MEDUSA sont donnés dans les figures 18b, 19b et 20b.

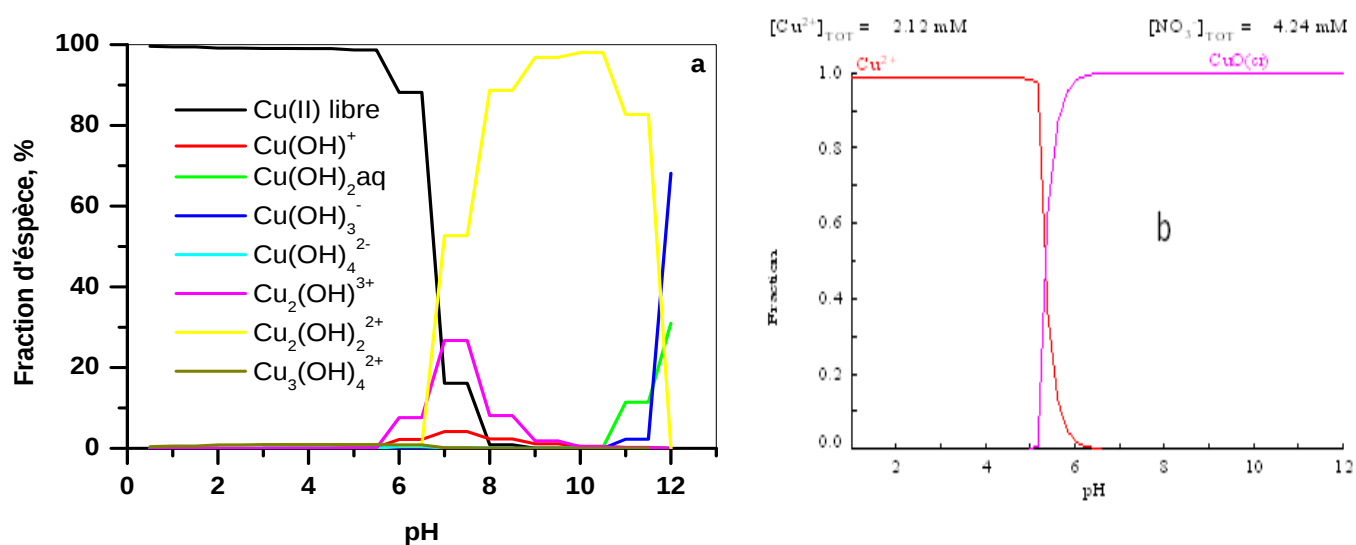


Figure 18. Fraction d'espèces du Cu(II) en fonction du pH, donnée par ChEAQS et MEDUSA.

[Cu(II)]=135 ppm

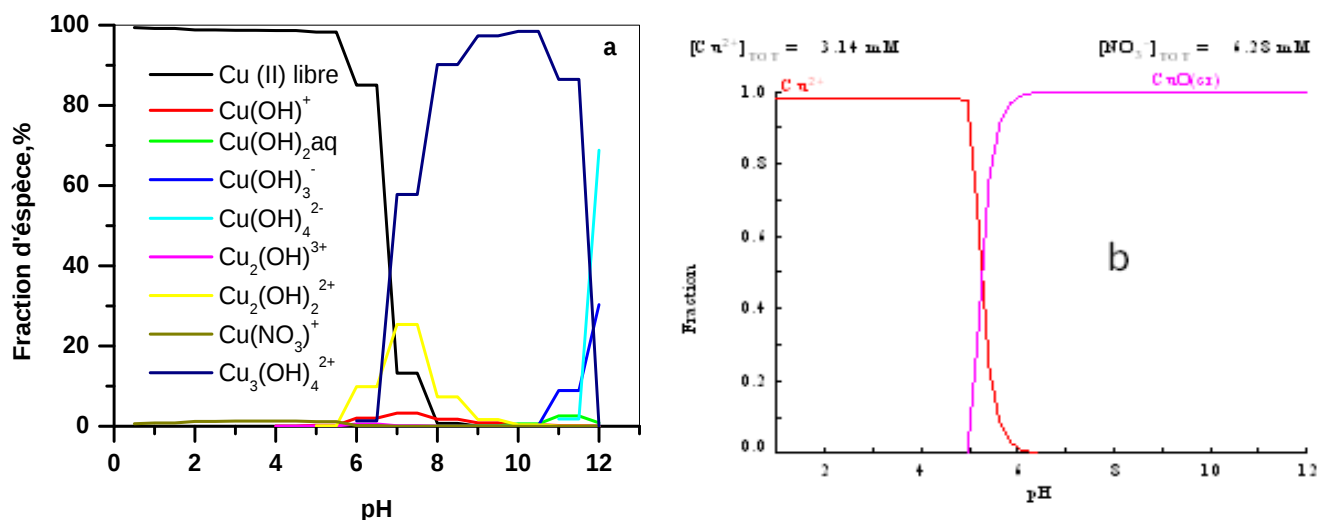


Figure 19. Fraction d'espèces du Cu(II) en fonction du pH, donnée par ChEAQS et MEDUSA.

[Cu(II)]=200 ppm

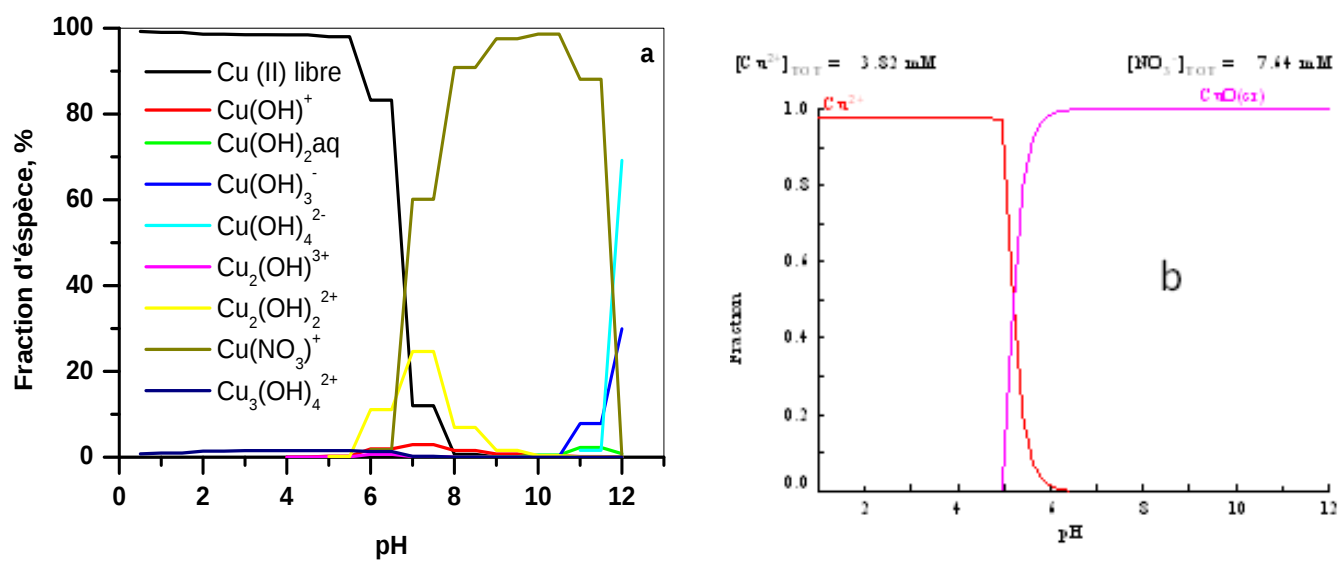


Figure 20. Fraction d'espèces du Cu(II) en fonction du pH, donnée par ChEAQS et MEDUSA.

[Cu(II)]=243 ppm

La recherche bibliographique sur la prédominance du Cu(II) en fonction du pH (schéma 6) a montré la présence totale du Cu(II) libre jusqu'à pH égal à 6. Au-delà de ce dernier le cuivre se précipite sous forme de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [56].

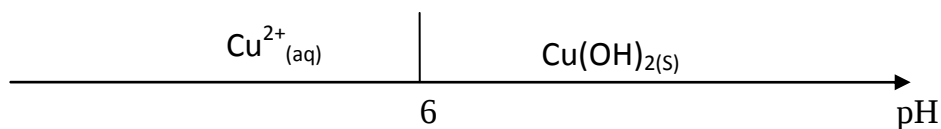


Schéma 6. Formes d'espèces de cuivre en fonction du pH

Suivant le logiciel ChEAQS le Cu(II) libre est présent majoritairement dans des pH entre 0 et 6. Il est de 99,03% dans d'une solution de nitrate de cuivre (II) de concentration égale à 135 ppm (pH=4,5). Cette fraction change peu lorsqu'on augmente la concentration du nitrate de Cu(II) à 243 ppm.

Avec le logiciel MEDUSA, les résultats montrent aussi que l'espèce de Cu(II) libre est majoritaire dans des pH compris entre 0 et 5,5. Dans ce cas là, il est présent à 99% dans une solution de 135 ppm en nitrate de cuivre (pH=5). Cette fraction diminue légèrement (98%) qu'on augmente la concentration à 243 ppm. Donc, le résultat est semblable à celui obtenu par ChEAQS pour le Cu(II). Aussi, MEDUSA prévoit le dépôt d'oxyde de cuivre(II) à des pH supérieurs à 5.

Les résultats des deux simulateurs sont en accords avec la théorie où le Cu(II) libre est à 100% jusqu'à pH= 6 (voir schéma 6) [56].

Dans ce cas là, on remarque que MEDUSA ne montre pas la proportionnalité fraction d'espèce-concentration en fonction du pH comme obtenue précédemment avec le plomb(II).

Le logiciel ChEAQS relève la présence de d'autres espèces du Cu(II). Le complexe $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ apparaît à des pH compris entre 7 et 12. Il est de 98,05% à pH=10 et en présence 135 ppm en nitrate de cuivre(II). Puis il diminue à 25,36% lorsqu'on augmente la concentration à 200 ppm (pH=7). A cette concentration, le complexe $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$ est prépondérant (98,46%, à pH=10). Il disparaît à 243 ppm d'où l'apparition spectaculaire du complexe $\text{Cu}(\text{NO}_3)^+$, voire 98,63% à pH=10. Donc les

contre-ions nitrate emportent sur les ions hydroxydes. Ce phénomène n'a pas été observé dans le cas de la prédominance du plomb (II)

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

Le dosage des ions de plomb(II) avec le PAR par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible est une méthode rapide et sensible [38,39]. Le PAR (4-(2-pyridylazo)-résorcinol forme un complexe stable avec l'ion Pb(II) (stœchiométrie 1/1) en absorbant à une longueur d'onde de 520 nm (voir figure 21a) [57,59]

Le diéthylthiocarbamate de sodium (Y^-/Na^+) forme avec les ions cuivriques un complexe marron jaunâtre ($2YCu$, YCu^+) qui absorbe dans le visible à 430 nm [71]. Les bandes d'absorption maximale des deux métaux sont données par la figure 21b.

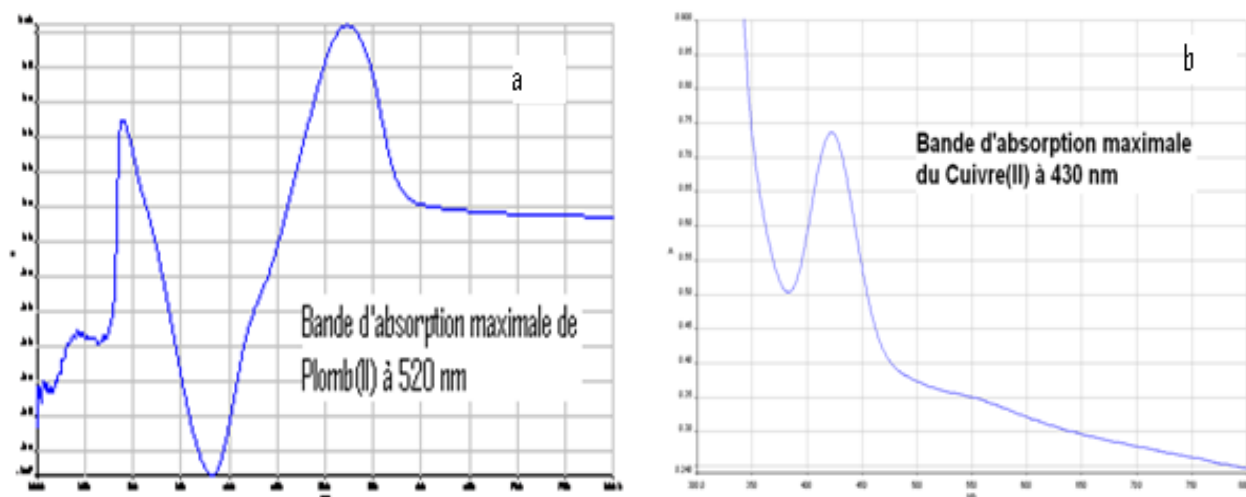


Figure 21. Bande d'absorption visible des ions de Pb^{2+} et de Cu^{+2}

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

Différentes concentrations en plomb(II) et en cuivre (II) ont été utilisées pour tracer les courbes d'étalonnages correspondantes (figure 22a et 22b). La quantification des deux métaux est faite par la technique de spectrophotométrie

d'absorption Visible, et ce au moyen d'un dosage par complexométrie en utilisant les réactifs spécifiques pour chaque métal.

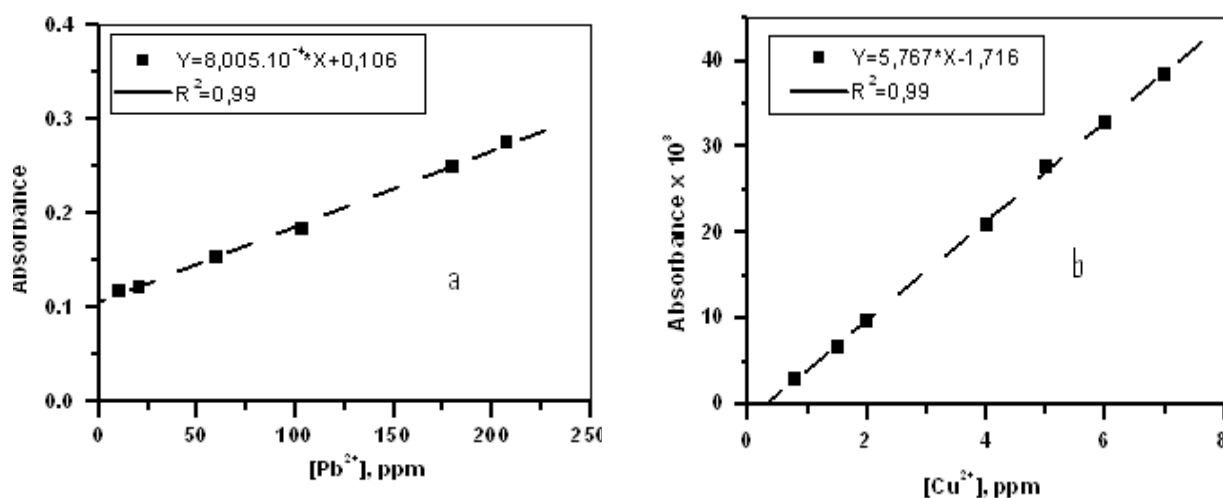


Figure 22. Courbes d'étalonnages de Pb^{2+} et du cu^{2+}

L'expérience montre que les absorbances du Pb(II) et du Cu(II) ne sont pas de même ordre de grandeur (voir figure 22). Les valeurs des absorbances du Pb(II) sont nettement meilleures par rapport à celles du Cu(II). Ceci est dû au coefficient d'extinction molaire de chaque réactif spécifique, mis en jeu lors de dosage complexométrique. Le coefficient d'absorption molaire du diéthylthiocarbamate, utilisé dans le cas des ions cuivriques, est faible ($13000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) comparé à celui du PAR qui est de $43000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [72,73].

IV- Etude de l'extraction du Pb(II) par MLE

1-Effet de la concentration d'extractant sur l'extraction

Le choix d'un transporteur est un critère déterminant dans l'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE). Le transporteur ou l'extractant doit former un complexe avec le métal soluble dans la phase membranaire organique et insoluble dans les phases aqueuses interne (épuration) et externe (alimentation) [72]

Une étude préliminaire a été faite en vue de déterminer l'extractant le plus approprié à l'extraction des ions de plomb (II) et de cuivre (II). Cette étude est basée sur les

résultats de l'extraction de plomb (II) en utilisant deux types d'extractants à savoir l'Aliquat336 et le D2EHPA. L'émulsifiant est le tensioactif Tween20 dont sa concentration est constante et égale 0,5% m/m. La réponse analytique est le rendement d'extraction de l'ion métallique par rapport à la phase d'alimentation, exprimé par la relation 14.

$$R = \frac{C_{i0} - C_{if}}{C_{i0}} \cdot 100 \quad (12)$$

Les résultats donnés dans la figure 23 montrent que les rendements d'extraction du Pb(II) avec l'Aliquat336 sont nettement meilleurs qu'avec le D2EHPA, à des concentrations inférieures à 1,5% en extractant.

En effet, le rendement d'extraction augmente en augmentant la concentration de D2EHPA. Il atteint 85% à une concentration égale à 2% m/m. Au-delà de cette dernière le rendement devient constant. Alors que dans le cas d'Aliquat336, l'extraction du Pb(II) atteint son maximum de 81 % à 0,1% m/m en extractant.

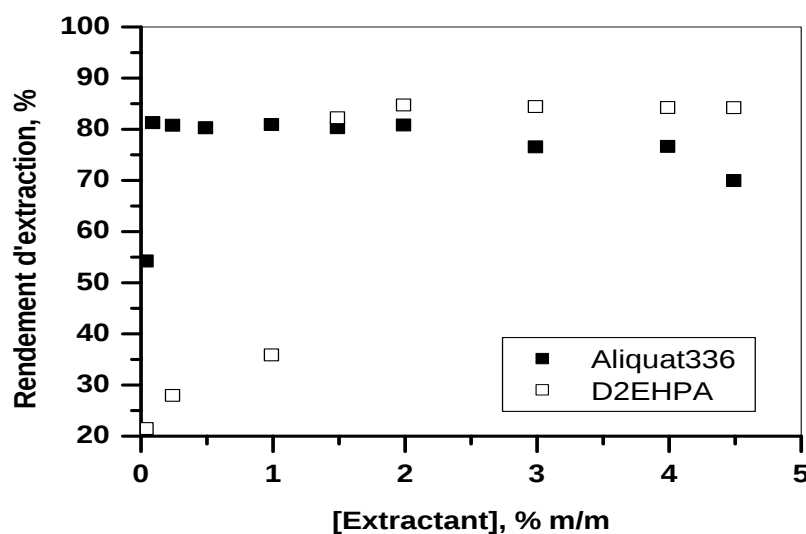


Figure 23. Evolution du rendement d'extraction du Pb(II) en fonction de la concentration d'extractant. [Tween20]=0,5% m/m

On remarque qu'en augmentant la concentration d'Aliquat336, le rendement d'extraction commence à diminuer où il devient pratiquement constant à des teneurs en extractant comprises entre 0,25 et 2% m/m. Cependant, il a été trouvé qu'en dépassant les teneurs en Aliquat336, requises pour l'extraction du Pb(II), l'extraction par MLE ne devient pas avantageuse [95]. En augmentant encore la concentration d'Aliquat336 à des valeurs supérieures à 2%, le rendement d'extraction du Pb(II) diminue encore (Figure 23). Ceci est dû à l'augmentation de la viscosité de la membrane liquide qui mène à la formation des globules d'émulsion larges qui deviendront instables. Aussi lorsqu'on dépasse la concentration seuil d'Aliquat336, on favorise le gonflement des gouttelettes d'émulsion, ce qui dilue la phase d'épuration et par conséquent diminuer le rendement d'extraction du Pb(II). Ces conclusions en accords avec celles des travaux antérieurs [74-76]

2-Effet du tensioactif sur l'extraction par MLE

Le tensioactif joue un rôle très important dans la conception et dans le processus d'extraction par MLE [74]. Le choix du tensioactif est un paramètre important. Il devait avoir le comportement d'émulsionnant [75-76]. Sa concentration est un facteur clé dans l'étude de l'extraction des ions métalliques par MLE [77,78,86]. Elle peut affecter directement la stabilité, le gonflement et la cassure de la MLE [87]

Dans cette expérience, les ions de plomb (II) sont extraits avec 0,1 % m/m d'Aliquat336 tout en faisant varier la concentration de chaque tensioactif (TritonX100 et Tween20). La Figure 4 montre que le Tween 20 est bien vue dans l'extraction du Pb(II) par MLE. D'où on retrouve le meilleur rendement d'extraction de Pb(II) de 82%, en présence de 0,5% m/m de Tween20. Alors qu'en présence de TritonX100, le rendement d'extraction maximal de Pb(II) est de 52%.

Le profil du rendement d'extraction des ions de Pb(II) en présence de Tween20 montre que, l'efficacité d'extraction diminue au-delà une teneur de 0,5% m/m en Tween20. Il reste pratiquement constant jusqu'à une concentration égale à 2,5%

m/m. Après cette dernière, le rendement chute à cause de la résistance de transfert de masse qui devient importante et de l'instabilité de l'émulsion, due à l'augmentation de la viscosité. Ces résultats sont en accords avec les travaux antérieurs [77,86,95]

D'autres auteurs [86,95] ont montré que la présence d'excès de molécules de tensioactif à l'interface organique-épurant engendre une grande occupation interfaciale. Ce qui va s'opposer au transfert des ions de plomb(II) vers la phase d'épuration, et par la suite le rendement chute [96,97]. Aussi cette augmentation de la viscosité donnera lieu à l'immobilisation des gouttelettes internes (phase d'épuration) dans les globules d'émulsion. En présence du Triton-X100 (figure 24), le rendement d'extraction des ions du Pb(II) augmente avec la concentration du tensioactif. On note un rendement maximal de 62% à 3% m/m de Triton X-100. A de fortes concentrations en ce dernier, le rendement d'extraction du Pb(II) diminue. Le même raisonnement reste valable que précédemment [98,99].

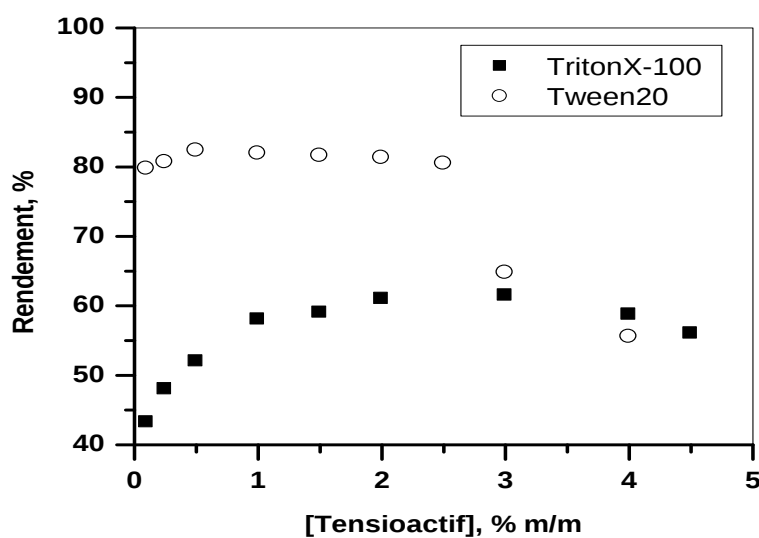


Figure 24. Evolution du rendement d'extraction du Pb(II) en fonction de la concentration du tensioactif. [Aliquat336]=0,1% m/m

Donc, le TritonX-100 comme tensioactif n'est pas approprié à l'extraction du Pb(II) par rapport au Tween 20.

3-Effet de la nature de la phase d'épuration sur l'extraction par MLE

Dans le procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée (ELM), les étapes d'extraction et d'épuration se produisent simultanément. Donc, il est important d'étudier l'influence de la nature de phase d'épuration dont les ions métalliques seront incarcérés [100,10]. Plusieurs solutions d'épuration peuvent être utilisées dans les systèmes de MLE. La sélection de la phase d'épuration (interne) constitue un facteur clé dans l'efficacité de pré-concentration. Trois solutions ont été utilisées pour cet fin, à savoir l'hydroxyde de potassium, le chlorure d'ammonium et l'acide nitrique. Les résultats sont donnés par la figure 20. Dans cette dernière, les rendements d'extraction du Pb(II) sont calculés par rapport à la phase d'alimentation et à la phase d'épuration (Voir tableau 15).

Le taux de pré-concentration du Pb(II) est donné par la relation 13.

$$R = \frac{Ci_{ép}}{Ci_0} \times 100 \quad (13)$$

On constate que le meilleur rendement d'extraction du Pb(II) est obtenu avec le chlorure d'ammoniaque comme phase d'épuration (82%). Ceci est expliqué par le mécanisme d'extraction mis en jeu, qui lui-même est en fonction de la nature de l'extractant [103,104]. Ce résultat est probablement dû au gradient de contre-ions (Cl^-), qui constitué la force motrice du mécanisme d'extraction [107,108].

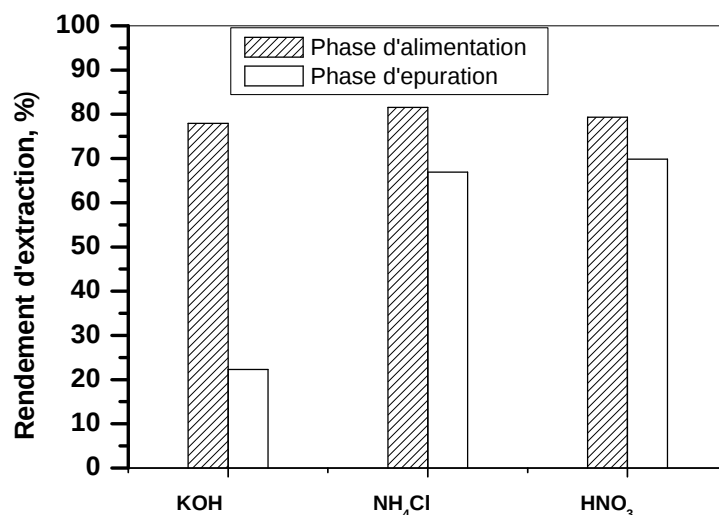
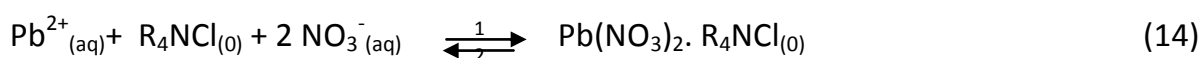


Figure 25. Rendement d'extraction du Pb(II) en fonction de la nature de la phase d'épuration.

Tableau15. Taux de séparation du Pb(II) par l'Aliquat336

Phase d'épuration	KOH	NH ₄ Cl	HNO ₃
Rendement d'extraction (%)	77%	82%	79%
Taux de pré-concentration (%)	22%	67%	70%
Perte (%)	55%	15%	9%

Le calcul des taux de pré-concentration du Pb(II) dans la phase d'épuration a montré des résultats différents (tableau 15). En effet, la solution d'acide nitrique paraît très intéressante pour la séparation et la pré-concentration des ions de Pb(II) par l'Aliquat336. Le taux de pré-concentration du Pb(II) est de 70% d'où la perte des ions de Pb(II) dans la membrane liquide est minimale (9%). Ce phénomène est attribué au mécanisme d'extraction du Pb(II) à partir du milieu nitré par l'Aliquat336 dont l'équation d'extraction est donnée par l'équation 14 [104,105].



Alors, la solution d'acide nitrique est maintenue dans le reste du travail.

Dans le cas du KOH comme phase d'épuration, certaine quantité d'Aliquat336 (R_4NCl) se transforme en forme d'hydroxyde (R_4NOH) par contact avec la phase d'épuration, d'où le taux d'efficacité chute (perte maximale de 55%). Ces résultats en accords avec les constats des travaux portant sur l'extraction des terres rares [106,107].

4- Effet de la concentration de la phase d'épuration sur l'extraction

L'influence de la concentration de la phase d'épuration sur la pré-concentration du Pb(II) par l'Aliquat336 est donnée par la figure 6. Les résultats montrent qu'en augmentant la concentration d'acide nitrique, dans la phase d'épuration, le taux de pré-concentration augmente. On atteint les 74 % avec une concentration en acide nitrique égale à 0,5 M. Ceci est dû à l'augmentation des ions nitrates qui tendent à déstabiliser l'équilibre (2) et favoriser la réaction 2, tout en libérant l'ion de plomb(II). A de fortes concentration d'acide dans la phase d'épuration ($>0,5$ M), la pré-concentration du Pb(II) chute où elle devient pratiquement constante. Des travaux précédents ont donné deux phénomènes qui peuvent avoir lieu. Le premier est dû à l'instabilité de l'émulsion à cause de gonflement des gouttelettes d'émulsion qui seront susceptibles d'être casser. Ce gonflement est causé par l'augmentation de la force ionique entre les phases externe et interne. Le deuxième est que l'Aliquat336 rentrera en réaction avec l'acide nitrique ce qui provoque la réduction de leur propriété physico-chimique [104,105,111].

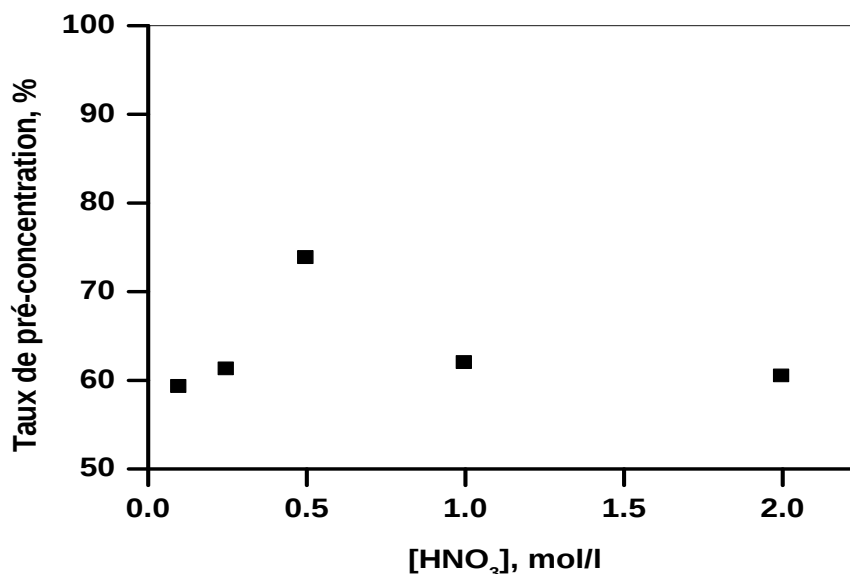


Figure 25. Evolution du rendement d'extraction du Pb(II) en fonction de la concentration de la phase d'épuration.

V-Etude de l'extraction du Pb(II) et du Cu(II) par MLE

1-Effet de la concentration d'extractant sur l'extraction du Cu(II)

Les résultats précédents telles que : Les natures et les concentrations d'extractant, du tensioactif et de la phase d'épuration, ont été extrapolés dans l'étude de l'extraction du Cu(II) par la membrane liquide émulsionnée. La figure 26 montre l'évolution du rendement d'extraction du Cu(II) par l'Aliquat336/Tween20 en présence de 0,5 M d'acide nitrique comme phase d'épuration.

On constate que le rendement d'extraction du Cu(II) augmente avec la concentration d'Aliquat336. Il atteint un maximum de 64% à 0,5% m/m en Aliquat336. Au-delà de cette concentration, le rendement diminue. Ceci est dû à l'instabilité de l'émulsion causée par l'augmentation de la viscosité de la membrane liquide. Ces conclusions en accords avec celles des travaux antérieurs [96,104,105,107].

Le mécanisme d'extraction du Cu(II), à partir du milieu nitré, par l'Aliquat336 est donné par l'équation 15[106,107].

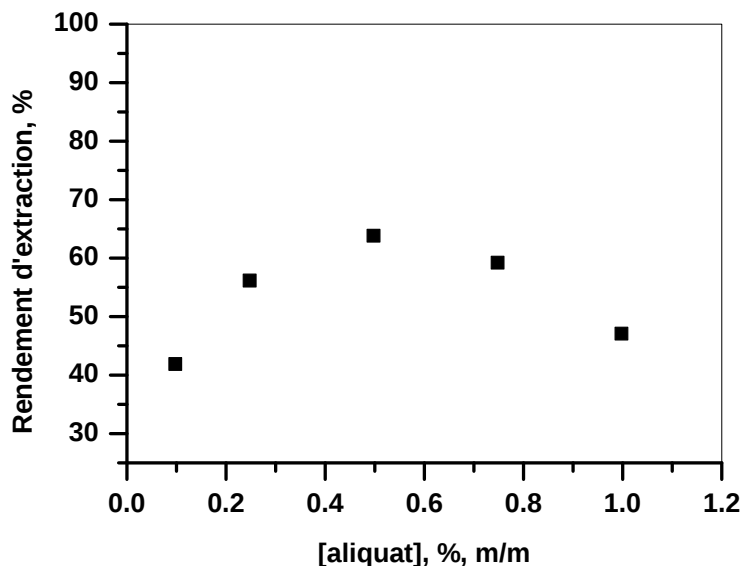
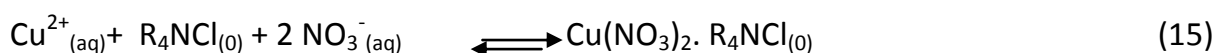


Figure 26. Rendement d'extraction du Cu(II) en fonction de la concentration d'extractant. [Tween20]=0,5% m/m

2-Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction du Pb(II) et du Cu(II)

Les conclusions tirées précédemment ont été prise en considération dans l'étude de l'effet de l'agitation sur l'extraction. L'étude est faite pour les deux ions métalliques chacun pris séparément.

Les résultats des expériences de vitesse d'agitation sont portés dans les figure 27a et 27b respectivement pour les ions du Pb(II) et du Cu(II). Les résultats dévoilent les conclusions suivantes :

Pour une vitesse d'agitation donnée, les rendements d'extraction du plomb(II) et du cuivre (II) par l'Aliquat336/tween20 augmentent en fonction du temps. En général, ils deviennent presque constants pour des temps supérieurs à 30 minutes.

Le rendement d'extraction maximal du Pb(II) par Aliquat336/tween20 est de 83%, obtenu sous une vitesse d'agitation de 210 tpm à 30 min d'agitation.

Dans l'extraction du Pb(II) et du Cu(II), les rendements croient avec la vitesse d'extraction durant les trente premières minutes. Après, les profils des courbes du Pb(II) ne changent pas. Ceci est dû à la résistance de transfert de masse qui devient négligeable [106,108]. La vitesse d'agitation de 210 tpm est considérée dans la suite de notre travail, pour l'extraction du Pb(II).

Dans l'extraction du Cu(II), le rendement d'extraction augmente en passant à une vitesse de 210 tpm. Il atteint 78% à 30 min d'agitation. Lorsqu'on augmente encore la vitesse d'agitation, le rendement diminue dû probablement à l'augmentation de la turbulence dans la phase aqueuse [106,108]. Donc dans l'extraction du Cu(II) par Aliquat336/tween20, la vitesse de 210 tpm est adoptée. Cette vitesse est identique à celle rencontrée dans l'extraction du Pb(II).

Les travaux antérieurs ont montré que la vitesse d'agitation joue un rôle important dans la stabilité de la membrane et dans le transfert de masse via la membrane liquide. En outre, les vitesses d'agitation élevées mènent à plus de gonflement et rupture des globules d'émulsion [109,112].

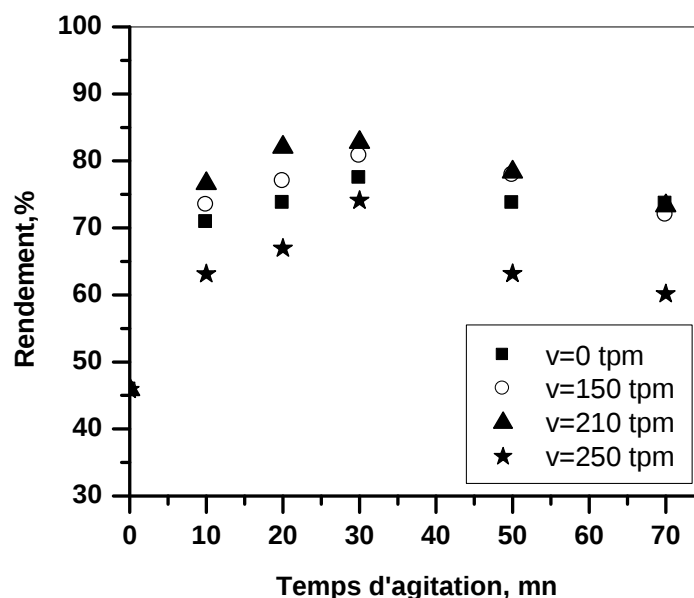


Figure 27a. Evolution du rendement d'extraction du Pb(II) en fonction de la vitesse d'agitation

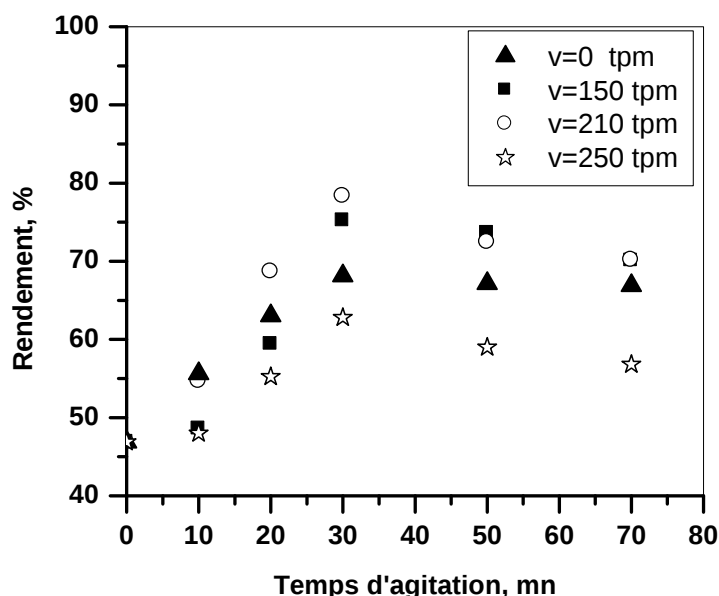


Figure 27b. Evolution du rendement d'extraction du Cu(II) en fonction de la vitesse d'agitation

3-Etude du temps d'équilibre de l'extraction du Pb(II) et du Cu(II)

Les résultats des expériences de l'effet du temps de contact sur l'extraction du Pb(II) et du Cu(II), chacun pris séparément, sont donnés dans la figure 28. On remarque que les rendements d'extraction des ions métalliques par l'Aliquat336/Tween20 augmentent avec le temps de contact. Ils atteignent 83% et 78% respectivement pour les ions du Pb(II) et du Cu(II). Donc, trente minutes se sont révélées suffisantes pour atteindre le temps d'équilibre d'extraction des ions métalliques. On remarque d'après 30 minutes de temps de contact, les rendements diminuent. Les travaux de plusieurs auteurs ont montré que la stabilité d'émulsion est aussi fonction du temps de contact. Leurs expériences ont indiqué que la cassure d'émulsion augmente avec l'augmentation du temps de contact. Dans la technique de MLE, Les temps de contact longs favorisent le transport de grandes quantités d'eau vers la phase interne d'épuration en causant le

gonflement et la cassure de l'émulsion. Donc le temps de contact devrait être optimal [109,111,112].

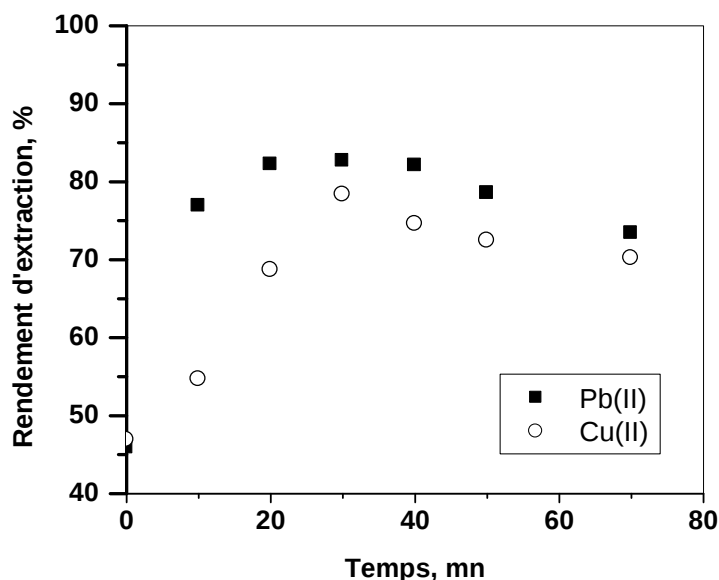


Figure 28. Evolution du rendement d'extraction des ions métalliques en fonction de la vitesse d'agitation

4- Influence du pH sur l'extraction par MLE

L'étude de l'influence du pH initial de la solution aqueuse d'alimentation sur l'extraction par MLE est réalisée pour les deux ions métalliques (Pb^{2+} et Cu^{2+}), chacun pris séparément. Les résultats sont donnés dans la figure 29. A partir de cette dernière, l'extraction des ions de Pb(II) évoluent avec l'augmentation du pH de la phase d'alimentation. Le rendement d'extraction du Pb(II) atteint 82,61% à pH=5,5. Même remarque que dans le cas de l'extraction des ions cuivriques d'où le rendement est 78,31% à pH=5. On conclue que les ions métalliques sont bien extraits dans leurs pH initiaux (présence de forme libre).

La théorie montre que l'Aliquat336 peut être affecté par les ions hydroniums en perturbant la paire d'ion de l'amine quaternaire [113]. L'étude de prédominance des espèces du Pb(II) et du Cu(II) en fonction du pH a montré que les fractions

majoritaires de ces espèces libres sont obtenues dans leurs pH initiaux. Au-delà de ces pH, les ions du Pb(II) et du Cu(II) se trouveront sous autres formes non transportables par l'Aliquat336. Ces résultats sont en accords avec ceux donnés antérieurement [112,113].

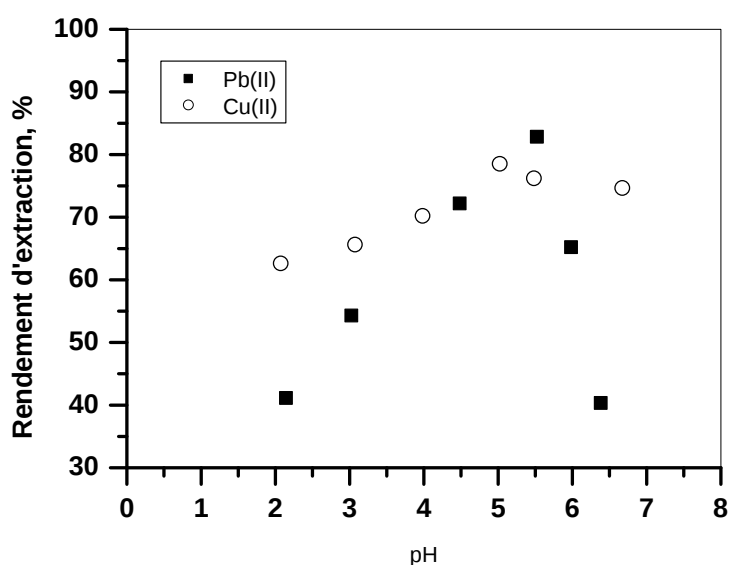


Figure 29. Evolution du rendement d'extraction des ions métalliques en fonction du pH de la phase d'alimentation. $[Pb(II)]_i = 207,2$ ppm, $[Cu(II)]_i = 200$ ppm

5- Influence de la concentration de la phase d'alimentation sur l'extraction

Le changement de la concentration du soluté influe sur la force motrice de transport et sur le taux de transfert de masse via la membrane liquide émulsionnée [114].

L'influence de la concentration de la phase d'alimentation (phase externe) sur l'extraction du Pb(II) et du Cu(II) est donnée respectivement par les figures 30 et 31.

La figure 30 montre que le rendement d'extraction du Pb(II) augmente avec l'augmentation d'ions de Pb(II) dans la phase externe. Ceci est nettement observé pour une concentration de 207,2 ppm où on atteint un maximum de 82,65% à 30 minutes d'agitation, sous les mêmes conditions d'émulsion. Le temps t_{50} (temps requis pour atteindre 50% d'équilibre) montre que la réaction d'extraction est rapide dans la première étape allant de 0-15 min (79,5%). Ceci est dû à l'augmentation de la

force motrice (gradient de concentration en ions de plomb) lorsqu'on passe d'une concentration en phase externe de 103,6 à 207,2 ppm. Quand on concentre encore la phase externe (1036 ppm), les rendements d'extraction s'affaiblissent et deviennent pratiquement indépendant de la concentration de la phase d'alimentation. Ce phénomène est attribué à la possibilité du gonflement des globules d'émulsion à cause de la différence dans la force ionique et par conséquent la différence de pression osmotique. Ces conclusions sont similaires à celles trouvées par d'autres auteurs [86,87,104,105]

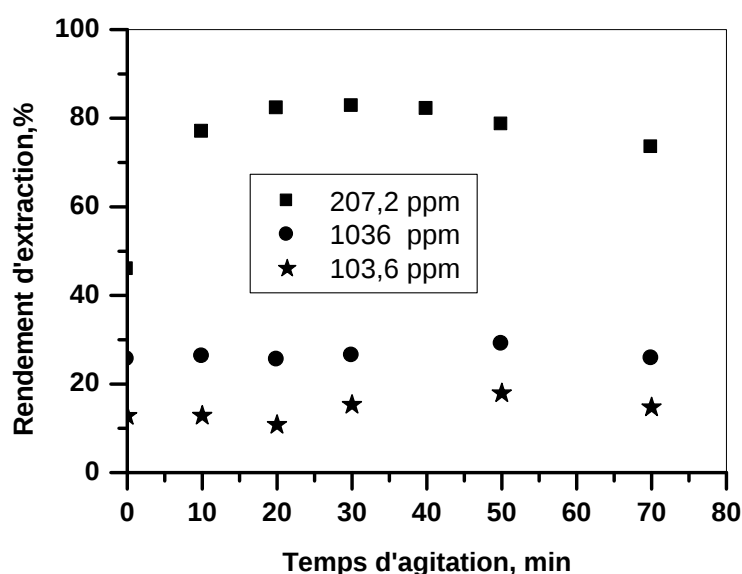


Figure 30. Evolution du rendement d'extraction du Pb(II) en fonction de la concentration d'alimentation.

Le rendement d'extraction maximal du Cu(II) en fonction de la concentration de la phase externe est de 82%, obtenu à partir d'une concentration 200 ppm à 30 minutes d'agitation. Les courbes de 135 ppm et 200 ppm sont nettement divergentes durant le $t_{1/2}$ (temps de demi-réaction). Donc le transfert de masse est plus prononcé dans le cas de 200 ppm.

Le même phénomène se produit dans cas du Cu(II) où le rendement d'extraction du Cu(II) diminue faiblement en concentrant la phase d'alimentation de 243 ppm. Ceci est dû à l'instabilité des globules d'émulsion qui ont tendance à se casser. Ces résultats sont en accords avec la bibliographie [74,76]

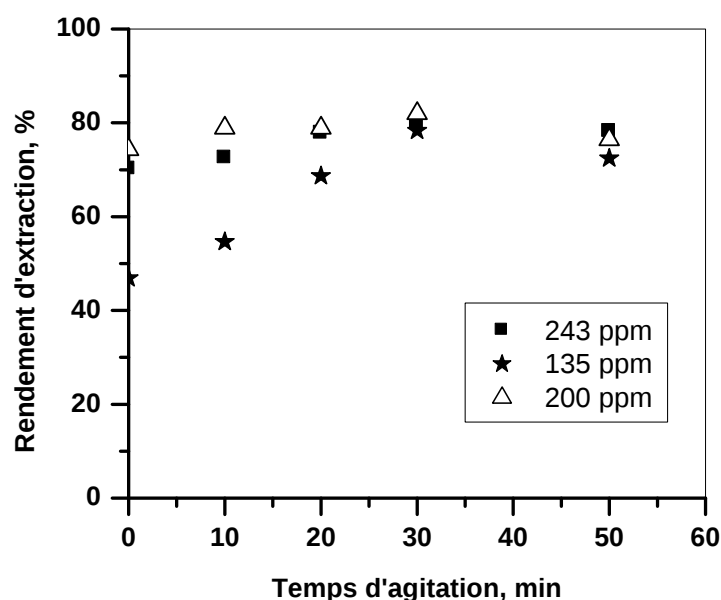


Figure 31. Evolution du rendement d'extraction du Cu(II) en fonction de la concentration d'alimentation.

6- Effet combiné d'extractants sur l'extraction.

Afin d'améliorer les rendements d'extraction du Pb(II) et du Cu(II) par l'Aliquat336, une série d'expériences est faite en présence de TOPO comme co-transporteur. Les résultats d'extraction des ions métalliques, chacun pris séparément, sont donnés dans la figure 32. La concentration d'Aliquat336 est maintenue constante. Elle est de 0,1 % m/m dans le cas du Pb(II) et de 0,5% m/m dans le cas du Cu(II).

D'après la figure 32, on constate que le rendement d'extraction du Pb(II) s'améliore en présence de TOPO comme co-extractant. Il atteint 92% avec l'ajout de 0,75% m/m de TOPO. Cette amélioration est due à la solvation de l'ion du Pb(II) grâce à la présence de la liaison phosphoryle P=O.[113,115]

Ensuite, le rendement d'extraction diminue à des concentrations plus élevées, probablement à la saturation de l'interface membrane-phase d'alimentation [109,113,115].

On conclut que le TOPO a un effet de synergie avec l'Aliquat336. Tandis que dans le cas d'extraction du Cu(II), le TOPO présente un effet antagoniste dont les rendements d'extraction diminuent en sa présence.

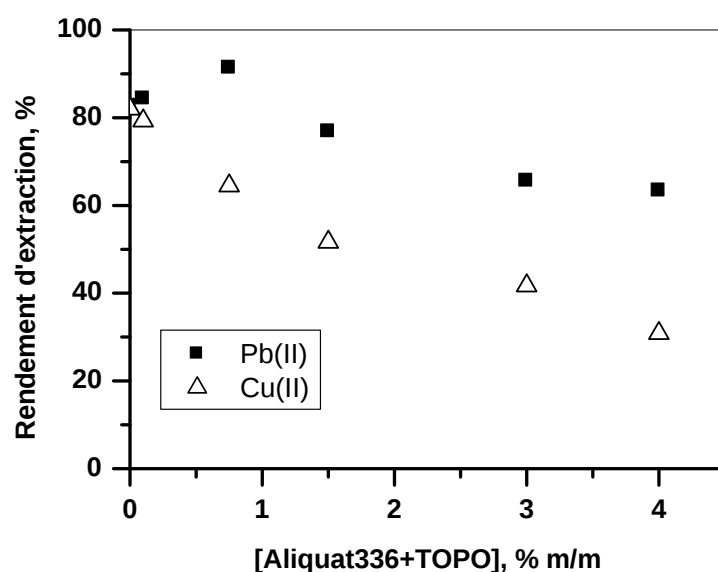


Figure 32. Evolution du rendement d'extraction des ions métalliques en fonction du mélange d'extractants.

7- Séparation des ions du Pb(II) et du Cu(II) par MLE

Des expériences de séparation du Pb(II) et du Cu(II) à partir de leur mélange synthétique sont faites sur la base des conditions optimales décrites précédemment et données dans le tableau 16. On note que les expériences d'extraction sélective des ions métalliques sont réalisées en présence du TOPO comme co-extractant. Les résultats sont donnés dans le tableau 16, en fonction des rendements d'extraction et de facteur de séparation β . Ce dernier est défini par l'équation suivante (Eq16).

$$\beta_{Pb/Cu} = \frac{(C_{Pb}/C_{Cu})_{\text{épuration}}}{(C_{Pb}/C_{Cu})_{\text{initiale}}} \quad (16)$$

Tableau 16. Conditions optimales d'extraction du Pb(II) et du Cu(II), chacun pris séparément

Ions métalliques	Pb(II)	Cu(II)
Conditions opératoires		
Concentration de la phase d'alimentation, ppm	207,2	200
pH (initiale de la phase d'alimentation)	5,37	5
Concentration d'Aliquat336, % m/m	0,1	0,5
Concentration du tensioactif (Tween20), % m/m	0,5	0,5
Nature de la phase d'épuration	Acidenitrique	Acide nitrique
Concentration de la phase d'épuration, M	0,5	0,5
Agitation d'extraction, tpm	210	210
Temps d'équilibre, min	30	30
Rendement	92% (TOPO)	82% (Sans TOPO)

Tableau 17. Séparation sélective des ions métalliques

Ions métalliques	Rendement d'extraction, %		β
	Pb(II)	Cu(II)	
Composition du mélange			
440 ppm (Pb ²⁺) ; 63,54ppm (Cu ²⁺)	83	65	1,28
207,2 ppm (Pb ²⁺) ; 63,54 ppm (Cu ²⁺)	87,5	62	1,41
135 ppm (Cu ²⁺) ; 207,2 ppm (Pb ²⁺)	60	90	0,66

D'après le tableau 17, le facteur de sélectivité β est important dans le cas du mélange synthétique équimolaire. Donc, le plomb est extrait sélectivement ($R=87,5\%$) par rapport au cuivre ($R=62\%$). Une opération d'extraction à plusieurs étages permettra l'extraction sélective totale du Pb(II).

On remarque que le facteur de sélectivité du Pb(II) diminue ($\beta=0,66$) lorsqu'on augmente le nombre de moles du Cu(II). Ceci est probablement dû à la compétition entre les ions métalliques lors du transfert de masse [111,109]. Dans ce cas là, un phénomène se produit en faveur de l'extraction du cuivre ($R=90\%$) à partir du mélange et en présence du TOPO. Ce résultat est différent de celui donné dans le

tableau 17 où les conditions optimales d'extraction du Cu(II) sont atteintes en absence du TOPO.

Etude Thermodynamique

I- Effet de la température sur l'extraction

L'étude de l'influence de la température sur l'extraction est réalisée pour chaque ion métallique pris séparément, en présence de mélange d'extractants (Aliquat336 et TOPO). La température est variée entre celle de travail (25°) et 40°C (voir figure 33). L'étude est discutée en fonction des grandeurs thermodynamiques de l'équilibre d'extraction du métal, mis en jeu.

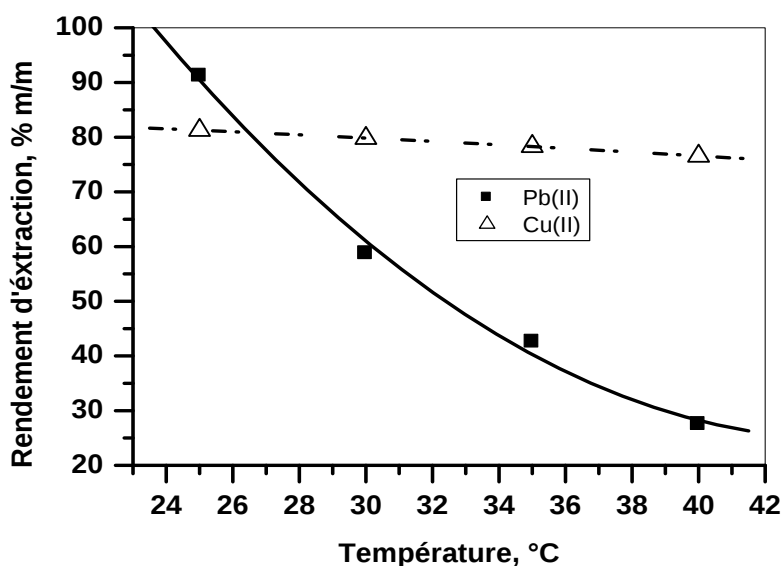


Figure 33. Evolution du rendement d'extraction des ions métalliques en fonction de la température.

D'après la figure 33, les rendements d'extraction du Pb(II) et du Cu(II) diminuent en augmentant la température. Cette diminution est très remarquable dans le cas d'extraction du Pb(II).

La distribution du métal entre les phases aqueuse et membranaire est suggérée semblable à celle rencontrée dans l'extraction liquide-liquide.

Le coefficient de distribution (K_d) de l'ion métallique est calculé à partir de l'équation 17 :

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (17)$$

La figure 34 montre la variation des coefficients de distribution (K_d) des ions métallique, à l'équilibre en fonction de la température.

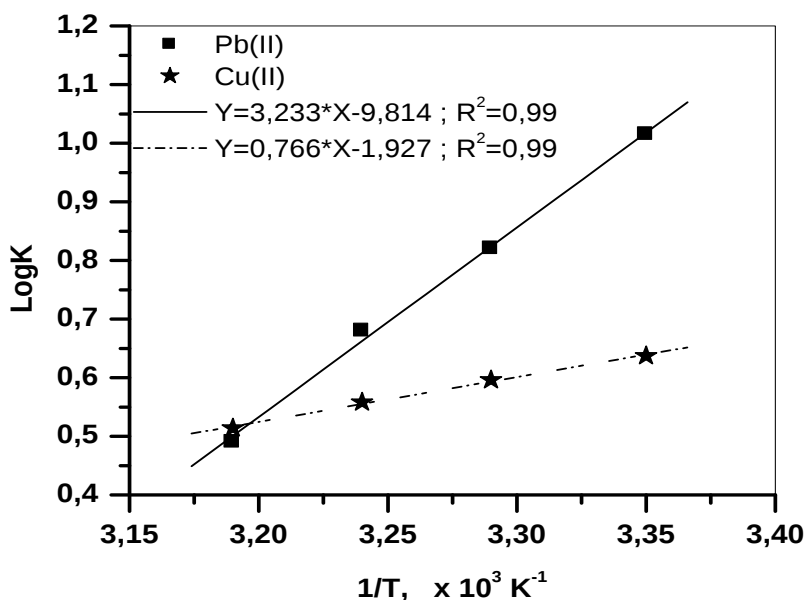


Figure 34. Variation de $\log K_d$ en fonction de $(1/T)$ pour l'extraction des ions métalliques

L'équation de Van'tHoff (équation 18) peut être utilisée pour calculer la variation d'enthalpie du plomb(II) et celle du cuivre(II), associée au processus d'extraction par MLE.

$$\log K_d = -\frac{\Delta H^0}{2.303R} \times \frac{1}{T} + C \quad (18)$$

La corrélation des données de la figure 34, obtenue dans le cas de l'extraction de chaque métal, permet le calcul de la variation d'enthalpie standard ΔH^0 selon l'équation suivante :

$$\Delta H^0 = -2,303R \times \text{pente} \quad (19)$$

La variation d'énergie libre standard ΔG^0 est calculée sur la base de la valeur logarithmique du rapport de distribution ($\log K_d$) à 25°C.

$$\Delta G^0 = -2,303RT \log K_d \quad (20)$$

Donc, la variation d'entropie standard, ΔS^0 est obtenue à partir de ΔH^0 et ΔG^0 comme suit :

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (21)$$

Les paramètres thermodynamiques de l'extraction du Pb(II) et du Cu(II) sont donnés dans le tableau 18.

Tableau 18. Les paramètres thermodynamiques de l'extractant du Pb(II) et du Cu(II)

Valeurs (KJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol.K)
Pb(II)	-61,95	-5,79	- 227,31
Cu(II)	-14,67	-3,63	-61,40

D'après les résultats (tableau 18), le signe négatif de ΔH^0 montre le caractère exothermique de l'extraction des ions métalliques par membrane liquide émulsionnée. Ce résultat est en accord avec les travaux antérieurs [58]. Le signe négatif de la valeur de ΔG^0 obtenue dans les cas de l'extraction du Pb(II) et du Cu(II), montre que le phénomène de transport est en faveur de l'extraction (formation de complexe métallique). La réaction chimique est nettement favorable dans le cas d'extraction du Pb(II).

Alors que le signe de la valeur de ΔS^0 , suggère que le processus d'extraction par MLE passe vers un système plus ordonné. Ce qui prévoit que l'extraction sélective du Pb(II)

sera plus prononcée. Ceci est en accord avec les résultats de l'étude de la séparation des ions métalliques à partir de leur mélange synthétique équimolaire ($R_{\text{Pb}^{2+}}=87,5 > R_{\text{Cu}^{2+}}=62$).

Etude Diffusionnelle

I- Détermination de la constante de vitesse d'extraction par MLE

Les données expérimentales obtenues dans cette étude sont analysées par un mécanisme de transport facilité du métal. Ce mécanisme tient en compte la réaction chimique entre le métal et l'extractant ainsi que la diffusion dans la phase aqueuse proche de l'interface externe de la membrane. La présente étude est simulée à un travail antérieur [article 88]. Ce dernier porte sur la récupération du cuivre à partir de leurs minerais par membrane liquide émulsionnée contenant le LIX860 et le Span-80 (sorbitanmonooléate) respectivement comme extractant commercial et tensioactif commercial non-ionique, et il stipule que [112-114]:

- i. La diffusion d'ion métallique dans la phase aqueuse d'alimentation est présentée à proximité de l'interface membranaire.
- ii. Le complexe extractant-métal une fois formé diffuse à travers la membrane liquide vers la phase aqueuse interne (phase d'épuration). Alors que l'extractant migre dans la direction opposée. Tandis que les gouttelettes d'eau se déplacent librement à l'intérieur du globule d'émulsion, contenant une certaine composition du métal. Cependant en présence d'une concentration d'acide fort dans la phase d'épuration, la réaction de dé-extraction aura lieu.

Le taux de transfert de l'ion métallique (M^{2+}) par unité de surface de l'émulsion " $J_{M^{2+}}$ " est exprimé en $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ par l'équation 22.

$$J_{M^{2+}} = -\frac{V_A}{A_E} \cdot \frac{d[M^{2+}]}{dt} \quad (22)$$

D'où la surface totale des globules d'émulsion (A_E) est donnée comme suit (équation 23), en cm^2 .

$$A_E = V_E \cdot \frac{S}{V} \quad (23)$$

Alors le flux du métal est défini par l'équation 24.

$$J_{Pb^{2+}} = -\frac{V_A}{V_E} \cdot \frac{D}{6} \cdot \frac{d[M^{2+}]}{dt} \quad (24)$$

L'équation 25 correspond au flux d'ion métallique, définie par les hypothèses précédentes [112,113]. Ce mécanisme de transport ne tient pas en compte de la résistance de transfert de masse et suppose qu'elle est négligeable. Du fait que, le film de la phase d'alimentation (externe) à côté de la membrane liquide est plus important que l'épaisseur de la membrane.

$$J_{M^{2+}} = \frac{\sqrt{D_{R_4NCl} \cdot k \cdot K_1^2}}{4k_2} \cdot [R_4NCl_{(i)}][M^{2+}] \quad (25)$$

A partir des équations 24 et 25, on obtient l'équation suivante (26):

$$-\frac{d[M^{2+}]}{dt} = \frac{V_E}{V_A} \frac{6}{D} \frac{\sqrt{D_{R_4NCl} \cdot k \cdot K_1^2}}{4k_2} \cdot [R_4NCl_{(i)}][M^{2+}] \quad (26)$$

L'équation 26 est résolue par intégration en tout en considérant les conditions initiales telle que :

$$\text{à } t = 0 \quad [M^{2+}] = [M^{2+}]_i$$

On aura l'équation 27 :

$$-\int_{[M^{2+}]_i}^{[M^{2+}]} d[M^{2+}] = Q \int_0^t [R_4NCl_{(i)}][M^{2+}] \cdot dt \quad (27)$$

$$\text{On donne que : } [R_4NCl] = [M^{2+}]$$

D'où :

$$Q = \frac{V_E}{V_A} \frac{6}{D} \left(\frac{D_{R_4NCl} k \cdot K_1^2}{4k_2} \right)^{1/2} \quad (28)$$

Puisque la réaction est considérée d'ordre 2. L'équation devient :

$$\frac{1}{[M^{2+}]_t} - \frac{1}{[M^{2+}]_0} = Qt \quad (29)$$

Le traçage de $\frac{1}{[M^{2+}]_t}$ en fonction du temps, dans d'extraction des ions métalliques, est donné dans la figure 36. D'après cette dernière, les corrélations des données

expérimentales du Pb(II) et du Cu(II) sont sous forme des droites dont les équations sont données dans la figure 36.

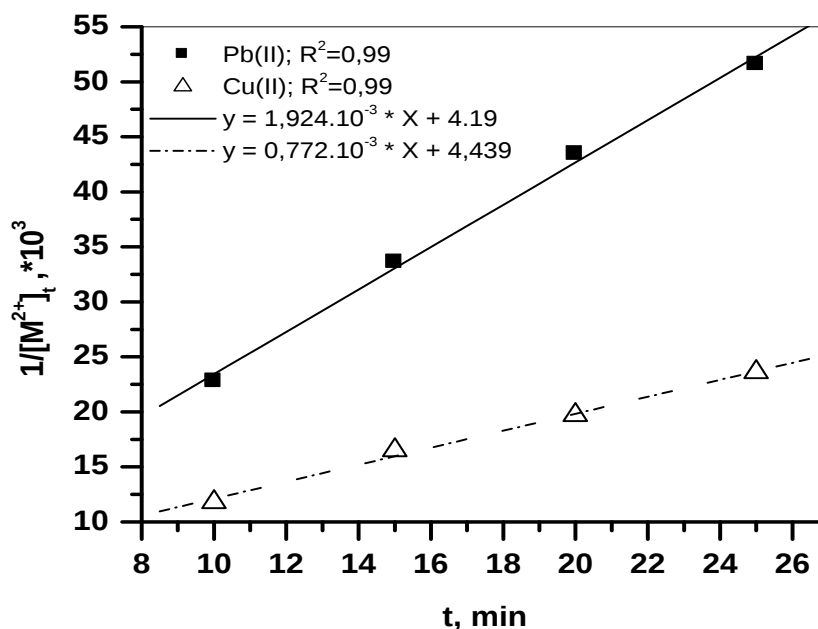


Figure 36. Evolution de la concentration d'ion métallique, dans la phase d'alimentation, en fonction du temps

Donc, les constantes de vitesse $k_{Pb^{2+}}$ et $k_{Cu^{2+}}$ sont respectivement :

$$K_{Cu(II)} = 2,53 \cdot 10^{-11} \text{ l.s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_{Pb(II)} = 15,69 \cdot 10^{-11} \text{ l.s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

II- Modèles diffusionnels

Le modèle en question prévoyait les deux hypothèses à savoir la diffusion du métal dans la phase aqueuse d'alimentation et la réaction chimique entre l'extractant et le métal, dans la membrane organique liquide. Donc ces deux étapes devront être rapides afin assurer un bon transfert de masse et par conséquent un taux élevé de pré-concentration.

En vue de déterminer l'étape qui contrôle la vitesse d'extraction d'ion métallique et qui est l'étape lente, nous avons tracé les courbes suivantes (figures 37 et 38). Nos hypothèses sont extrapolées à celles des travaux antérieurs [101,102]. Donc nous avons étudié les corrélations des données expérimentales, portées dans les figures 38 et 37. Alors [115,115-117] :

i) $[-\ln(1-F)] = kt$ dans le cas où le film diffusionnel dans la phase d'alimentation constitue l'étape déterminante de la vitesse de transport du métal par MLE (figure 27).

ii) $[3-3(1-F)^{2/3}-2F] = kt$ dans le cas où la réaction chimique constitue l'étape déterminante de la vitesse de transport du métal par MLE (figure 38). Alors la valeur de F est donnée par l'équation 30.

$$F = \frac{[M^{2+}]_t}{[M^{2+}]_e} \quad (30)$$

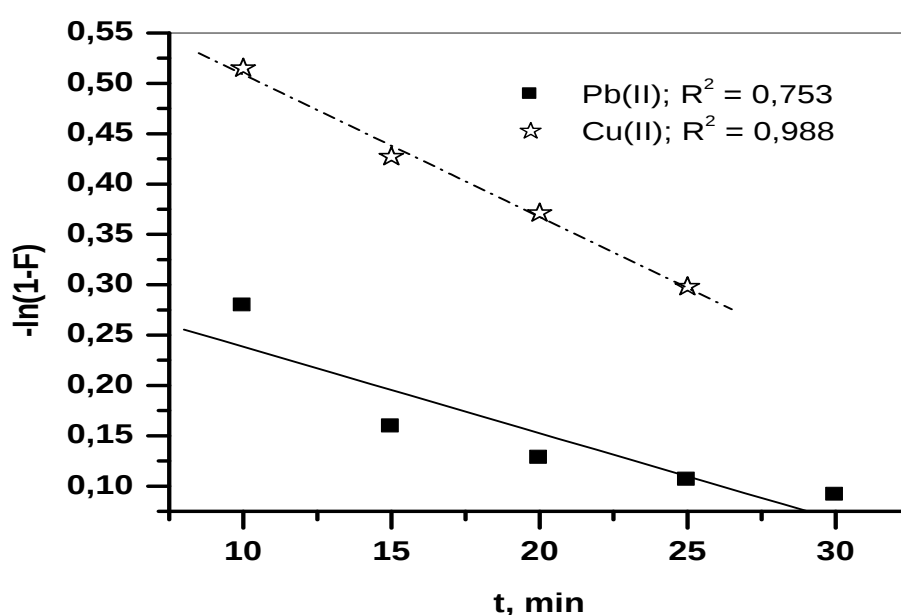


Figure 37. Courbe $[-\ln(1-F)]$ en fonction du temps d'extraction d'ion métallique par MLE

D'après la figure 37, la corrélation des résultats d'extraction du cuivre ($R^2 = 0.988$) est nettement meilleure que celle du plomb ($R^2 = 0.753$). Donc on conclue que la

diffusion des ions cuivriques dans la phase aqueuse d'alimentation est une étape déterminante de la vitesse d'extraction du Cu(II). Tandis que l'extraction du Pb(II) est contrôlée par la réaction chimique entre l'Aliquat336 et les ions de Pb(II). Ceci est montré par la figure 38 où la corrélation des résultats d'extraction du plomb ($R^2=0.96$) est meilleure que celle des résultats d'extraction des ions cuivriques ($R^2=0.68$), voir figure 38.

Ces résultats de modélisation du processus d'extraction sont en accords avec les données expérimentales.

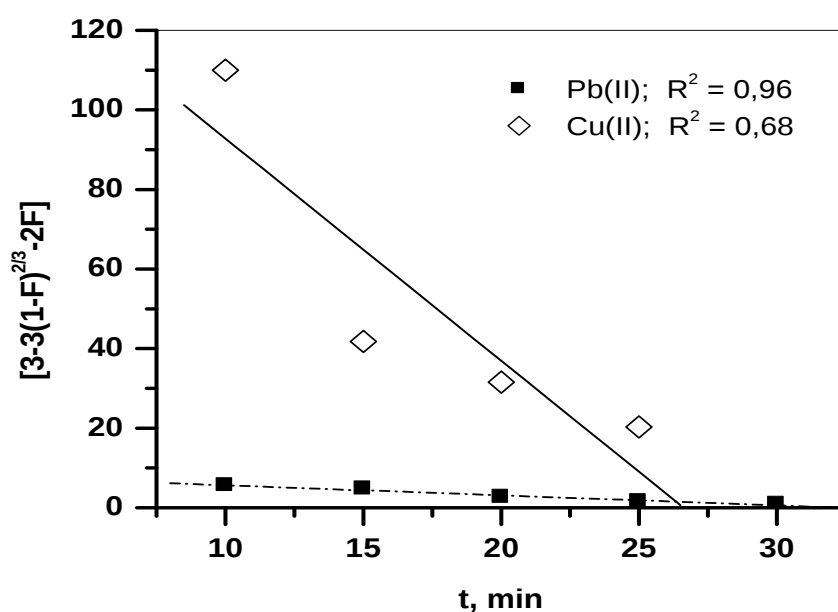


Figure 38. Courbe de $[3-3(1-F)^{2/3}-2F]$ en fonction du temps d'extraction d'ion métallique par MLE

Modélisation

I- Étude des plans d'expériences

Les plans d'expériences se révèlent important dans l'optimisation d'un procédé pourvu de répondre au compromis entre l'ordre d'exactitude et d'économie. L'appel à l'étude des plans d'expérience est requis lorsqu'on est en présence de plusieurs paramètres expérimentaux qui peuvent influencer la technique en question.

Le choix des paramètres clés qui évaluent la technique est en fonction des tests préliminaires.

La littérature a montré que de nombreux facteurs peuvent influencer l'extraction du métal par membrane liquide émulsionnée [100,106,111]. Une sélection adéquate de ces paramètres est une condition essentielle pour établir un modèle polynômiale de Taylor (équation 31). Mais les expériences ont montré que seulement certains d'entre eux, à savoir la concentration de la phase d'alimentation, le rapport Aliquat336 /Tween 20 et la concentration de la phase d'épuration.

2- Choix d'un modèle

Les plans d'expériences dits factoriels utilisent tous le modèle mathématique suivant (équation 31) qui relie la réponse y aux facteurs $X_1, X_2, \dots, X_n$. Ce modèle théorique est postulé a priori. Il s'agit d'un modèle polynômial.

$$Y = a_0 + a_1 \cdot X_1 + a_2 \cdot X_2 + \dots + a_n \cdot X_n + \sum_{i,j=1}^n \sum_{i \neq j} a_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + \sum_{i,j,K=1}^n \sum_{i \neq j \neq K} a_{ijk} \cdot X_i \cdot X_j \cdot X_K + \dots \quad (31)$$

Pour un plan factoriel à 3 facteurs X_1, X_2 et X_3 , on obtient équation 32 :

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_4 X_1 X_2 + a_5 X_1 X_3 + a_6 X_2 X_3 + a_7 X_1^2 + a_8 X_2^2 + a_9 X_3^2 \quad (32)$$

La délimitation de variation de chaque facteur (minimal, moyen et maximal) permet de déterminer les limites d'exactitude du modèle expérimental en question [102,118]. Les bornes d'intervalle de chaque facteur devaient prendre en compte les résultats des essais préliminaires.

Dans notre étude, une série de 27 expériences ont été faites selon un plan factoriel 3^3 en faisant varier la concentration de la phase d'alimentation (X_1), le rapport Aliquat336/Tween20 et (X_2) et la concentration de la phase d'épuration (X_3) dans leurs intervalles appropriés (voir tableau 19).

Tableau 19. Les niveaux des facteurs utilisés dans le plan factoriel 3^3 . Cas du Pb(II), [Tween20]=0,5% m/m

Niveau du facteur	Valeur réduite	X_1 (ppm)	X_2 (%m/m)	X_3 (mol/l)
Minimal	-1	103,6	0,08	0,25
Moyen	0	207,2	0,1	0,5
Maximal	+1	1036	0,5	1

II- Plan d'expérience pour l'extraction du Pb(II)

Les résultats des expériences d'extraction du Pb(II), basées sur les niveaux des trois facteurs, sont récapitulés dans le tableau 20. D'après ce dernier, les constations préliminaires montrent que le rendement d'extraction du Pb(II) par la membrane liquide émulsionnée atteint des valeurs de 67,39 à 92,65%, et ce pour certaines conditions opératoires.

II. Calcul et raffinement du modèle

1- Calcul des coefficients du modèle

Les calculs du modèle sont faits en utilisant des valeurs non-dimensionnelles des différents niveaux. Le tableau 21 résume les valeurs des coefficients du modèle, censés décrire les effets individuels des paramètres, ainsi que leurs interactions possibles.

Tableau 20. Conception expérimentale du plan factoriel 3^3 . Cas du Pb(II)

N° d'expérience	Niveaux des facteurs Valeurs codées			Réponse analytique (Y_i)
	X_1	X_2	X_3	Rendement d'extraction (%)
1	-1	-1	-1	88,84
2			0	71,59
3			1	70,73
4		0	-1	78,31
5			0	79,01
6			1	75,26
7		+1	-1	75,06
8			0	74,05
9			1	81,04
10	0	-1	-1	91,74
11			0	82,09
12			1	69,16
13		0	-1	80,20
14			0	92,65
15			1	80,92
16		+1	-1	72,82
17			0	75,80
18			1	73,67
19	+1	-1	-1	72,15
20			0	71,61
21			1	70,96
22		0	-1	72,27
23			0	67,39
24			1	73,16
25		+1	-1	72,50
26			0	73,38
27			1	71,40

28,29,30*

91,82 ; 91,67 ; 92,21

*Trois expériences supplémentaires au point central (0, 0, 0) pour le calcul des tests de Student et de Fisher

Les effets individuels et combinés des différents paramètres sont discutés sur la base de la valeur absolue et du signe de chaque coefficient (voir tableau 21). Ces valeurs des différents coefficients définissent la force de l'effet correspondant et la façon dont ils agissent sur le rendement d'extraction du Pb(II).

D'après le tableau 21, on constate les conclusions suivantes :

- i. La concentration de la phase alimentation est un facteur indispensable dans l'extraction du Pb(II) par membrane liquide émulsionnée.
- ii. La combinaison des phases d'alimentation et d'épuration est importante d'où la phase d'épuration devra être bien sélectionnée. Aussi, l'interaction entre la membrane liquide et la phase d'épuration joue un rôle important.
- iii. L'interaction quadratique de l'effet de la concentration de la phase d'alimentation est plus prononcée par rapport aux autres facteurs.

Tableau 21. Les coefficients du modèle et de leurs effets correspondants

Variable	Modèle		Effet sur la réponse (rendement d'extraction)
	Coefficient	Valeur	
	a_0	83,03	Rendement au centre
X_1	a_1	3,539	(+++++) Effet très important de X_1
X_2	a_2	1,905	(+++) Effet important de X_2
X_3	a_3	0,617	(+) Effet favorable de X_3
X_1X_2	a_4	-0,158	(-) Interaction défavorable entre X_1 and X_2
X_1X_3	a_5	0,075	(+++) Interaction très importante de X_1 et X_3
X_2X_3	a_6	0,025	(+) Interaction favorable entre X_2 et X_3
X_1^2	a_7	-7,672	Interaction quadratique importante de X_1
X_2^2	a_8	-3,005	Maximum prononcé à l'effet de X_2
X_3^2	a_9	-0,239	Interaction quadratique légère à l'effet de X_3
$X_1X_2X_3$	a_{10}	-0,637	(-) Faible interaction tertiaire entre X_1 , X_2 and X_3

(+) effet favorable; (-) effet défavorable

- v. Aucune synergie n'est observée entre les trois facteurs lors du processus.

Des courbes d'iso-réponses (figures 39a, 39b et 39c) sont tracées à trois reprises en fixant successivement les trois facteurs à des valeurs centrales selon les équations

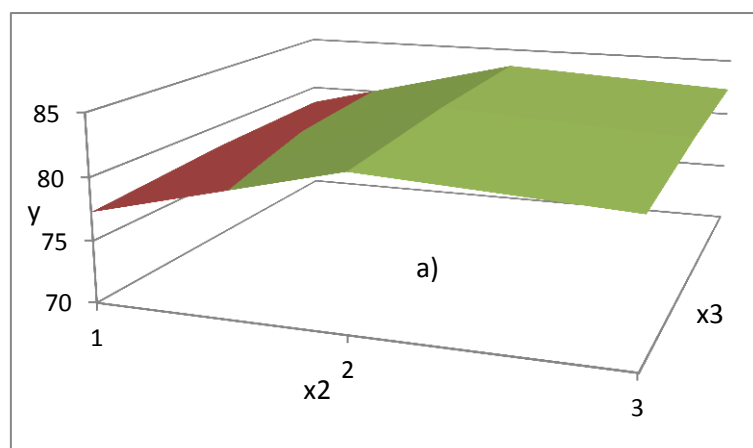
suivantes, données dans le tableau 22. Le voisinage autour de ces valeurs centrales est censé d'inclure l'optimum du rendement d'extraction du Pb(II).

L'équation du modèle polynomial devient comme suit (équation 33) :

$$Y = 83,03 + 3,539X_1 + 1,905X_2 + 0,617X_3 - 0,158X_1X_2 + 0,075X_1X_3 + 0,025X_2X_3 - 0,637X_1X_2X_3 - 7,672X_1^2 - 3,005X_2^2 - 0,239X_3^2 \quad (33)$$

Tableau 22. Equations des réponses aux centres pour les trois facteurs.

Variable codée fixée	Modèle polynomial
$X_1 = 0$	$Y = 83,03 + 1,905X_2 + 0,617X_3 + 0,025X_2X_3 - 3,005X_2^2 - 0,239X_3^2$
$X_2 = 0$	$Y = 83,03 + 3,539X_1 + 0,617X_3 + 0,075X_1X_3 - 7,672X_1^2 - 0,239X_3^2$
$X_3 = 0$	$Y = 83,03 + 3,539X_1 + 1,905X_2 - 0,158X_1X_2 - 7,672X_1^2 - 3,005X_2^2$



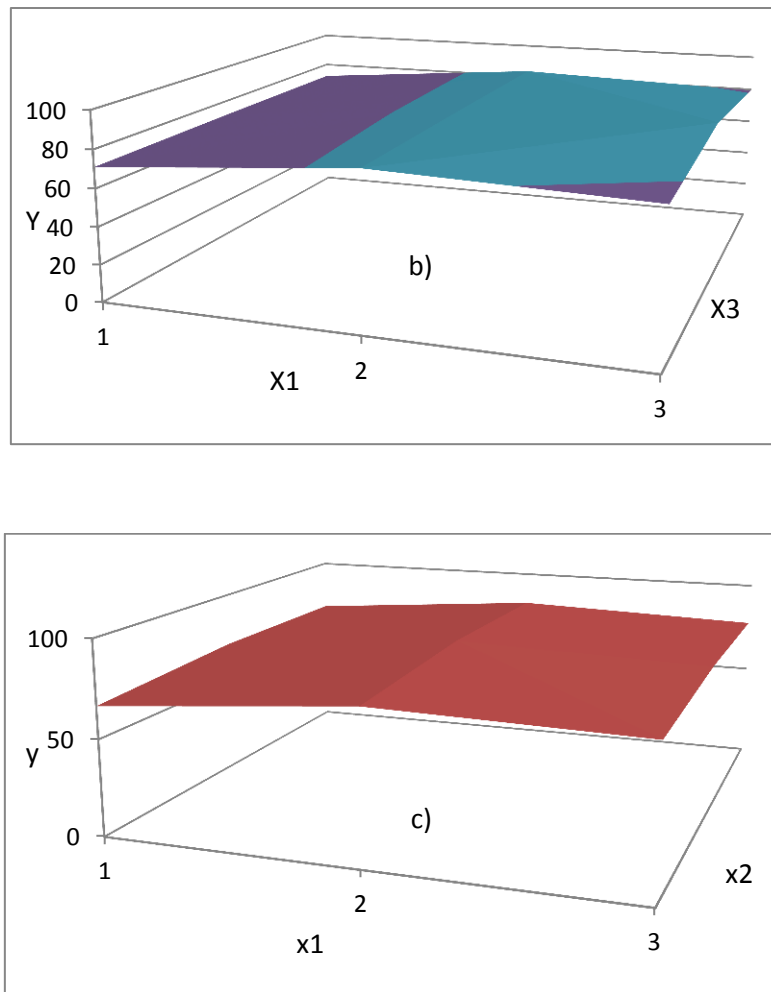


Figure 39. Courbes d'iso-réponses des trois facteurs.

(a) $X_1 = 0$; (b) $X_2 = 0$; (c) $X_3 = 0$

2- Intervalle de confiance des coefficients (Raffinement du modèle)

Dans un plan factoriel complet ou fractionnaire de N essais, les réponses Y_i et les coefficients a_i sont des valeurs de variables aléatoires. On a vu que tout coefficient a_i du modèle se calcule par la formule suivante (équation 34).

$$a_i = (\sum_{j=1}^N \pm Y_j) / N \quad (34)$$

On introduit alors " s^2 " (variance est iméedes mesures) où " $s^{1/2}$ " sont des écarts-types expérimentaux. Pour déterminer (s^2) on utilisera souvent la réalisation de plusieurs

points au centre du domaine d'étude. A cet effet, trois expériences supplémentaires ont été réalisées aux centres des paramètres, tenus en question.

La variance s^2 est calculée suivant la relation suivante (équation 35) avec (n-1) degrés de liberté.

$$S^2 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1} \quad (35)$$

La variance est imées_(ai) pour chaque mesure (a_i) est donnée par la relation 36, à un risque de 5%.

$$s(a_i) = s / \sqrt{N} \quad (36)$$

Donc le test de Student de chaque coefficient est exprimé comme suit (équation

$$T_i = a_i / s(a_i) \quad (37)$$

Alors l'intervalle de confiance de tout coefficient (a_i) est donné par la relation 38:

$$a_i \pm t_{0,975} \cdot \frac{s}{\sqrt{N}} \quad (38)$$

Où "t" est le test de Student avec le nombre de degrés de liberté utilisés pour la détermination de s.

Pour le raffinement et la reproductibilité de notre modèle, nous avons fait appel au test de Student [76,78]. Celui-ci va nous donner que les effets individuels ou combinés les plus influençant sur le processus d'extraction du Pb(II) par la membrane liquide émulsionnée. Dans nos expériences, les principales erreurs proviennent des mesures de poids et de volume. Les calculs sont résumés dans le tableau 23.

Ainsi, avec un risque 5% dont 95% de confiance (c-à-dire $\alpha = 0,05$), et pour une variance de 2 (trois expériences aux centre), l'intervalle de confiance pour tous les coefficients estimés à partir de 27 expériences ($N = 27$), est $\Delta a_i = \pm 0,1888$.

En comparant le test de Student de chaque coefficient par rapport à celui critique, il en résulte que les coefficients: a_4 , a_5 et a_6 doivent être retirés du modèle mathématique car ils n'ont pas d'effet significatif sur la fonction de réponse

(rendement d'extraction du Pb(II)). Par conséquent, la forme définitive du modèle polynomial est donnée par l'équation 39 :

Tableau23. Calculs de raffinement du modèle choisi

Paramètres	Symboles	Valeurs
Rendement moyen au point (0,0,0)	y_0	91,90
Variance	S^2	0,052
Racine carrée de la variance.	S	0,228
variance de chaque coefficient	S_i	0,0439
*Facteur de risque (choix arbitraire).	α	0,05(95%)
*Facteur de Student critique	t_c	4,303
Intervalle de confiance (Student)	Δa_i	$\pm 0,1888$
Nombre de coefficients restants	R	8
Modèle de réponse à (0, 0,0)	$a_0(y_{000})$	83,03
Moyenne des rendements (27 expériences)	Y_m	76,58
Degré de liberté (p-1)	v_1	7
Degré de liberté résiduel (n-p)	v_2	19
** Facteur de Fisher critique (risque 5%)	F_c	2,54
Facteur de Fisher observé	F_{cal}	80,59

* Tables de Student

** Tables de Fisher

$$Y = 83,03 + 3,539X_1 + 1,905X_2 + 0,617X_3 - 7,672X_1^2 - 3,005X_2^2 - 0,239X_3^2 - 0,637X_1X_2X_3 \quad (39)$$

Ce modèle va décrire d'une façon reproductible notre procédé d'extraction de plomb (II) par membrane liquide émulsionnée.

Dans le but d'étudier la linéarité de notre modèle choisi le long des domaines fixés pour chaque paramètre, nous allons critiquer les résultats en fonction du test de Fisher [126,128]. Pour cela, nous allons calculer notre test de Fisher (observé) puis le comparé à celui donné par les tables de Fisher avec des degrés de liberté entrepris. Le test de Fisher observé est calculé par la relation suivante (équation 40).

$$F_{\text{obs}} = (Y_i^{\text{est}} - Y_{\text{moy}})^2 / (p-1) \cdot (s^2) \quad (40)$$

Le calcul donne un F_{obs} égal à 80.59 largement supérieur à $F_{\text{critique}} = 2,54$. On conclut que notre modèle mathématique est linéaire le long des intervalles de travail.

Ce modèle est testé dans le cas d'extraction du Cu(II). Sachant que les paramètres influençant sont donnés dans le tableau 24 avec leurs domaines correspondants.

Tableau 24. Les niveaux des facteurs utilisés dans le plan factoriel 3^3 . Cas du Cu(II),
[Tween20]=0,5% m/m

Niveau du facteur	Valeur réduite	X_1 (ppm)	X_2 (%m/m)	X_3 (mol/l)
Minimal	-1	135	0,1	0,25
Moyen	0	200	0,5	0,5
Maximal	+1	243	0,8	1

Le résultat donne un rendement d'extraction du Cu(II) de 83,03% comparable à celui trouvé expérimentalement (82%) dans mêmes conditions optimales. Ceci justifié le choix du modèle polynomial.

Conclusion

L'étude de l'extraction et la pré-concentration du Pb(II) et du Cu(II), par la technique de membrane liquide émulsionnée (MLE), a permis de relever les conclusions suivantes :

- La prédominance des espèces de Cu(II) et de Pb(II) a été faite par deux simulateurs Chéaq3 et Medusa. Ces derniers ont montré que l'espèce prédominante est l'ion métallique sous sa forme libre dans leur pH initial. D'autres complexes métalliques hydrosolubles sont formés. Et ce en comparant avec la littérature. Aussi la variation de la concentration de contre-ions nitrate a mis en évidence la formation de complexes métalliques nitrés.

- Le dosage a été optimisé au moyen de la spectrophotométrie d'absorption Visible. Alors le PAR forme avec le Pb(II) un complexe stable qui absorbe à une longueur d'onde égale à 520 nm. Par ailleurs les ions cuivriques forment un complexe marron jaunâtre qui absorbe à 430 nm. Les courbes d'étalonnage ont été optimisées pour les deux ions métalliques, le complexe PAR-Pb(II) possède de forte absorbance par rapport à celui de carbamate de Cu(II).

- L'effet de la concentration d'extractant sur l'extraction du Pb(II) a montré que l'Aliquat336 est plus approprié que le D2EHPA car on a obtenu un rendement d'extraction de 81% avec 0,1% m/m d'Aliquat336 contre 85% en présence de 2% m/m de D2EHPA.

- Le tensioactif Tween20 s'est montré un bon stabilisant d'émulsion par rapport au TritonX-100 d'où on retrouve les 82% de rendement d'extraction du Pb(II) contre 52% avec le Triton X-100.

- La sélection de la phase d'épuration s'est effectuée par rapport à la perte minimale, enregistrée dans la phase membranaire. D'où l'acide nitrique est bien vue comme phase d'épuration, alors le taux de pré concentration du Pb(II) est de 74% à 0,5M.

- Les conditions opératoires, obtenues ci-dessus, ont été extrapolées dans l'extraction du Cu(II) par MLE. Le rendement d'extraction du Cu(II) atteint son maximum de 64% à la concentration de 0,5% m/m en Aliquat336.

- L'optimisation de la vitesse d'agitation et le temps de contact, ont montré des rendements d'extraction de 83% et 78% respectivement pour le Pb(II) et le Cu(II), sous 210 tpm durant 30 min d'agitation, équivalent au temps requis pour atteindre l'équilibre d'extraction.

- L'étude du pH initial de la phase d'alimentation sur l'extraction, a montré que les ions métalliques sont bien extraits dans leurs pH initiaux, à savoir 5,5 et 5,0 respectivement pour le Pb (83%) et le Cu (78%).

- En variant la concentration initiale de la phase d'alimentation, le Pb(II) atteint les 83% d'extraction, à partir de 207,2ppm. Tandis que, le rendement d'extraction le Cu(II) atteint les 82% à partir de 200ppm.

- L'addition d'un co-transporteur a un effet de synergie dans le cas du Pb(II). D'où le rendement d'extraction augmente à 92% en présence de 0,75%*m/m* de TOPO avec l'Aliquat336. Alors que pour le cuivre, le TOPO présente un effet antagoniste (*R* = 82%).

- L'étude sélective des ions métalliques a montré que le plomb (87,5%) est mieux extrait par rapport au cuivre (62%) et cela à partir de leur mélange synthétique équimolaire. Des mécanismes d'extraction ont été proposés pour les deux ions métalliques, dans les conditions prescrites.

- Les grandeurs thermodynamiques de l'équilibre d'extraction ont montré le caractère exothermique de l'extraction de ces ions métalliques, par MLE. La valeur de l'entropie suggère que le processus d'extraction tend vers un système plus ordonné. Tandis que, l'enthalpie libre indique que l'extraction du Pb(II) est très favorable à celle du Cu(II).

- L'étude de transfert de masse a montré que le film diffusionnel contrôle la réaction d'extraction du Cu(II) alors que la réaction chimique détermine la vitesse d'extraction du Pb(II).

- La modélisation de l'extraction des deux métaux par les plans d'expériences, a permis d'établir un modèle polynomial qui a décrit les résultats expérimentaux d'une façon exacte et linéaire, dans les intervalles des facteurs mis en jeu.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Sayed, Z., Tayebbeh, S., Daryoush, A., Taher, M., Yar, M., "Applicability of cloud point extraction for the separation trace amount of lead ion in environmental and biological samples prior to determination by flame atomic absorption spectrometry", International Center for Science, High Technology & Environmental Sciences, Kerman, Iran, (2011).
- [2] Settle, D., Paterisson, C.C., "lead in albacore: guide to lead pollution", *Americains science*, 207(1980) 1167-1176.
- [3] Afremow, L.C., Vanderberg, J.T., "high resolution spectra of inorganic pigments and extenders in the mid-infrared region from 1500 cm^{-1} to 200 cm^{-1} ", *journal of paint technologie*, 38(1966) 169-202.
- [4] Venkatesan, S and K.M., Meera Begum, S., "The 4th IWA International Membranes Conference: Membranes for Water and Wastewater Treatment".
- [5] Jon, A., Grammes, Schulze M., Al-Bataineh, " Cardioverter-Defibrillator Lead Extraction in 100 Patients With Intracardiac Vegetations Defined by Transesophageal Echocardiogram Percutaneous Pacemaker and Implantable", *Journal of the American College of Cardiology*(2010) Vol. 55, No. 9,
- [6] Norman,H., James MD., Tober,MD., Charles J., Tracey,A., Culbertson,MD, Mark A. Gerhardt., Randy J., MD., William,L., Smead, MD., Columbus, "Ohio Arteriovenous fistulae complicating cardiac pacemaker lead extraction: Recognition, evaluation, and management".
- [7] Faure, A., Thèse Doctorat es Sciences, « Structure et Dynamique des Phases Organisées de di-(2-éthylhexyl)phosphate de Sodium », Université de Nancy I, France (1987).
- [8] Ritcey, G.M et Ashbrook, A.W., "Solvent Extraction", Ed. Elsevier, Amsterdam, (1984) I 92-156.
- [9] Stoyanov, E.S., Popov, M.V et Mikhailov, V.A., *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, (1985) 30 (12) 1742-1745.
- [10] Azzouz, A., Didi, M.A., "Physico-chimie des Agents Complexants Organophosphorés », Ed.Gama- IASI- Roumanie, (1998).
- [11] Hamdi, A., Thèse de magister, « Milieu phosphornitrique et extraction de l'uranium », USTHB, Alger, (1985).
- [12] Harrogate, U.K., Chiha, M., Mohamed, H., Hamdaoui, S.O., "Desalination", 194 (2006) 69–80, 2007.
- [13] Palmarsdottr, S., Mathiasson, L., Jonsson, J.A and Edholm, L.E., *Chromatogr, J.B.*, "Biomed", *Sci. Appl*, 688 (1997)127–134.
- [14] Bhise, S.B., Subramanian, C.V.S., Malhotra, A.K and Srivastava, R.C., "Int. J. Pharmaceutics", (1985) 24 297–305.
- [15] Ihm, K.S., Lee, Y.H., Huilee, D., *Journal of Membrane Science*, (1988) 37 181-191.

- [16] Luo, F., Li, D., Wie, P., „Hydrometallurgy“, (2004) 73 31- 40.
- [17] Norman, H., James MD., Tober, MD., Charles J., Tracey, A., Culbertson, MD, Mark A. Gerhardt., Randy J., MD., William, L., Smead, MD., Columbus, “Ohio Arteriovenous fistulae complicating cardiac pacemaker lead extraction: Recognition, evaluation, and management”.
- [18] Rickard, DT., Nriagu, J.E., «aqueous environmental chemistry of lead », in the biogeochemistry of lead in the environment, (1978) 219-284.
- [19] Baes, C.F, Mesmer, R.E, “the hydrolyses of cations”, (1976) Sons NEW York
- [20] Jon, A., Grammes, Schulze M., Al-Bataineh, “ Cardioverter-Defibrillator Lead Extraction in 100 Patients With Intracardiac Vegetations Defined by Transesophageal Echocardiogram Percutaneous Pacemaker and Implantable”, Journal of the American College of Cardiology (2010) Vol. 55, No. 9.
- [21] Szymanowski, J., “Hydroxyoximes and copper hydrometallurgy”, CRC Press, Boca Raton (1993).
- [22] Mhanni, A., Thèse de Magister, Chimie des Matériaux, Valorisation des Minerais, USTHB, (1983).
- [23] Bahatta Charyya, S.N et Ganguly, B., Journal of Colloïde and Interface Science, 118 (1) 1519, (1987).
- [24] Associate professor dr. Hanapi bin mat Norasikin binti othman ,”selective emulsion liquid membrane extraction of silver From liquid photographic waste industries”, Department of chemical engineering, Faculty of chemical and natural resources engineering, Universiti teknologi Malaysia, 2006 the financial support from the ministry of science, technology and innovation, (project no. 08-02-06-0019 ea153/vot 74032) vot 72157
- [25] Rajasimman, M., Sangeetha, R., Karthik, P., “Statistical optimization of process parameters for the extraction of chromium(VI) from pharmaceutical wastewater by emulsion liquid membrane Department of Chemical Engineering”, Annamalai University, Annamalai Nagar 608002, Tamil Nadu, India.
- [26] Belkhouche, N., Thèse de doctorat, extraction liquide liquide et par membrane liquide supportée de métaux lourds par des extractants organophosphorés synthétisés sous irradiation micro-ondes ETUDE DE L’effet synergique 2006
- [27] “Transport of cadmium ions from zinc plant leach solutions through emulsion liquid membrane-containing Aliquat 336 as carrier Recep Ali Kumbasar Department of Chemistry, Faculty of Science, Sakarya University, 54100 Adapazarı, Turkiye
- [28] Chromatographie sur gel, Filtration, Permeation, tamisage moléculaire, (manuel de laboratoire) traduit de l’Allemand par Nguyen-Dang Tam ; Masson & C^{ie}, Paris (France), 1969.

- [29] Reis, M. T. A., Carvalho, J.M.R., "Modeling of Zinc Extraction from Sulphate Solutions with Bis(2-ethylhexyl)thiophosphoric Acid by Emulsion Liquid Membranes », *J. Membr. Sci.* (2004). 237: 97-107.
- [30] Draxler, J., Marr, R, "Emulsion Liquid Membranes. Part I : Phenomenon and Industrial Application", *Chem. Eng. Process*, (1986). 20: 319-329.
- [31] Nakashio, F., "Recent Advances in Separation of Metals by Liquid Surfactant Membranes", *J. Chem. Eng.* (1993). Jpn. 26: 123-133.
- [32] Volkel, W., Halwachs, W., and Schugerl, K. (1980). Copper Extraction by Means of a Liquid Surfactant Membrane Process. *J. Membr. Sci.* 6: 19-31.
- [33] Marr, R. "Pilot Plant Studies of Liquid Membrane Separation", *Proceeding of Eng. Found, Conf. On New Directions in Separation technology*, Davos, Switzerland (1984).
- [34] Prunet, R., Bourdinet, D., Prévotau, D., « Structure de la matière, Chimie inorganique », *Sciences et technologies de laboratoire*, (1996).
- [27] Phillips, C.S.G., Williams, R.J.P., Hérault, V., « Chimie minérale », *Métaux*. Paris, (1971).
- [35] Wright, J. B., Nilsen, D. N., Hundley, G., and Galvan, G. J. (1995). Field Test of Liquid Emulsion Membrane Technique for Copper Recovery from Mine Solutions. *Min. Eng.* 8: 549-556.
- [36] Sayed Zia,M., Shamspur,T .,Daryoush,A., Taher,M., Yar Mohammad Baghelani "applicability of cloud point extraction for the separation trace amount of lead ion in environmental and biological samples prior to determination by flame atomic absorption", *spectrometry Arabian Journal of Chemistry Arabian Journal of Chemistry* (2011)
- [37] Marr, R, Kopp, A. "Liquid Membrane Technology – A Survey of Phenomena, Mechanisms and Models", *Int. Chem. Eng.* (1982). 22(1): 44-60.
- [38] Rydberg, J., Musikas, C., Choppin, G.R. "Principles and Practices of Solvent Extraction" New York: Macel Dekker Inc. 1992).
- [39] Ritcey, G.M., Ashbrook, A.W. (1984)." Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy". Part I. Amsterdam: Elsevier Science Publisher B.V.
- [40] Dalton, H.E., Price, M.G. (1982). "Science Technology of Tributyl Phosphat"e. Vol. 3. Boca Reton: CRC Press.
- [41] Lin, Z. W. Surfactants as Applied to Penetrant Testing. "The American Society for Nondestructive Testing" ., (2001).
- [42] Teramoto, M., Sakai, T., Yanagawa, K., Ohsuga, M., Miyake Y. "Modeling of the Permeation of Copper through Liquid Surfactant Membrane", *Sep. Sci. Technol.* (1983). 18: 735-764

- [43] Kim, S.J., Kim, S.C., and Kawasaki, J. "Separation of Hydrocarbons by Liquid Surfactant Membrane with a Batch Stirred Vessel" *Sep. Sci. Technol.* 32: (1997). 1209-1221.
- [44] Faure, A., Thèse Doctorat es Sciences, « Structure et Dynamique des Phases Organisées de di-(2-éthylhexyl)phosphate de Sodium », Université de Nancy I, France (1987).
- [45] Campos, K., Domingo, R., Vincent, T., Ruiz, M., Sastre, A.M., Guibal, E., "Bismuth recovery from acidic solutions using Cyphos IL-101 immobilized in a composite biopolymer matrix", *Water Res.* 42, (2008) 4019–4031.
- [46] Sarangi, K., Das, R.P., « Hydrometallurgy », (2004) 71 335-342.
- [47] Belkhouche, N., Didi, M.A., Villemin, D., "Separation of nickel and copper by solvent extraction using di-2-ethylhexylphosphoric acid-based synergistic mixture. *Solvent Extr. Ion Exch.*" (2005) 23 (5), 677–693.
- [48] Phillips, D., Scotney, J et col., *Coloration Technology* 118 (6), (2002) p. 277.
- [49] Muraviev, D et col., *Anal. Chem.*, 69,(1997) p. 4234.
- [50] Umarakhunov, M., K et col., *Russian Journal of Physical Chemistry*, 68(1), (1994) p.159.
- [51] Kim, Y.S., In, G et Choi, J.M., *Bull. Korean Chem. Soc.* 24(10), (2003) p. 1495.
- [52] Tseng, Y.C., Tzolov, M et E. H., « *Sargenta Applied Physics Letters* 81(18) », (2002) P. 3446.
- [53] Cortina, J.L et col., « *Reactive & Functional Polymers* 32 », (1997) p. 221.
- [54] Ayorinde, FO., Gelain, SV., Johnso, Jr JH., Wan, LW., "L'analyse de certaines formulations du polysorbate commerciaux utilisant laser assistée par matrice de désorption / ionisation par spectrométrie de masse à temps de vol», *communications rapides dans la spectrométrie de masse* 14 (22):. 2116-2124 DOI : 10.1002/1097-0231 (20001130) 14: 22 <2116:: AIDE-RCM142> 3.0.CO; 2-1
- [55] Programme mixte FAO / OMS d'experts sur les additifs alimentaires, « L'évaluation toxicologique de certains additifs alimentaires, y compris les agents antiagglomérants, des antimicrobiens, des antioxydants, émulsifiants et des agents épaississants », OMS Food Additives Séries n° 5, Organisation mondiale de la Santé, (1974).
- [56] Melzner, D., Tilkowski, J., Mohrmann, A., Poppe, W., Halwachs, W., Schügerl, K., "Selective extraction of metals by the liquid membrane technique. *Hydrometallurgy*", Volume 13, Issue 2, (1984) P 105-123.
- [57] [81] Teresa, M., Reis, A., Carvalho, M.R., "Recovery of zinc from an industrial effluent by emulsion liquid membranes", *Journal of Membranes Science*, Volume 84, Issue 3, 14, (1993) P 201-211

- [58] Kumbasar, A., "Selective extraction of chromium (VI) from multicomponent acidic solutions by emulsion liquid membranes using tributylphosphate as carrier", *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 875–882.
- [59]-N. Belkhouche, Thèse de Magister, Chimie, Univ. ABB-Tlemcen-Algérie, (2001)
- [60]- J. L. Cortina, N. Miralles et col.;*Solvent Extr. Ion Exch.* 12, (1994). p. 371,
- [61]- S. K. Akita, T. Maeda et H. Takeuchi ; *J. Chem. Eng. Jpn.* 27, p. (1994) 126,
- [62]- A. EliAS, Thèse de doctorat d'état es-sciences, université de Tlemcen - Algérie (2003).
- [63]- S. G. Luque et M. Streat ; *Hydrometallurgy* 11, p. 227, (1983).
- [64]- G..M. Ritcey et col.;*Solvent extraction metallurgy*, Ed. Elsevier, 1984. Part. I, p. 87 et p. 146,(1984).
- [65]- Pascal, *Nouveau traité de chimie organique*, Vol. X, Ed. Masson et Cie, Paris, p. (1956).930,
- [66]- K. L. Cheng, K. Ueno et T. Imamura, "Hand book of Organic analytical reagents", Ed. CRC Press INC Florida, USA, p. (1982). 439,
- [67]- M. Takeuchi, S. Tanaka et M. Yamawaki; *Journal of Nuclear Materials* 247, p. , (1997).203
- [68]- R. S. Juang, et J. Y. Su, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, p. 2774, (1992).
- [69]- J. L. Cortina, N. Miralles, A. M. Sastre, M. Aguilar et col.;*Hydrometallurgy* 37(3), p. 301, (1995).
- [70]- Baytaka, S. Türkerb ,A. R.; *Talanta* 65, (2005). p. 938,
- [71] Mortaheb, H.R., Kosuge, H., Mokhtarani, B., Amini, M.H., Banihashemi, H.R., "Study on removal of cadmium from wastewater by emulsion liquid membrane », *Journal of Hazardous Materials*, Volume 165, Issues 1-3, (2009) P 630-636.
- [72] Valenzuela, F., Araneda, C., Vargas, F., Basualto, C., Sapag, J., "Liquid membrane emulsion process for recovering the copper content of a mine drainage". *Chemical Engineering Research and Design*, Volume 87, Issue 1, (2009) P 102-108.
- [73] Kumbasar, A., "Cobalt-nickel separation from acidic thiocyanate leach solutions by emulsion liquid membranes (ELMs) using TOPO as carrier", *Separation and Purification Technology*, Volume 68, Issue 2, (2009) P 208-215.
- [74] Kumbasar,R.A., Kasap,S., "Selective separation of nickel from cobalt in ammoniacal solutions by emulsion type liquid membranes using 8-hydroxyquinoline (8-HQ) as mobile carrier »,*hydrometallurgy* 95 (2009) 121–126
- [75] Ahmada, A.L., Kusumastutia, A., Dereka, B.S. Ooia,"Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization", *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 870– 882

- [76] BeatrizCordero, Verónica,G., Ana E. Platero-Prats, Revés,M., Echeverría, Cremades,E., Barragán,F., Alvarez, « *Covalent radiirevisited* », dans *Dalton Transactions*, 2008, p. 2832 - 2838
- [77] Sengupta, B., Bhakhar, S.M., Sengupta, R., "Extraction of zinc and copper–zinc mixtures from ammoniacal solutions into emulsion liquid membrane using LIX 84I", *Hydrometallurgy*, Volume 99, Issues 1-2, (2009) P 25-32.
- [78] Cordero, B., Gómez, V., Platero-Prats, A.E., Revés, M., Echeverría, J., Cremades, E., Barragán, F et Alvarez, S., « *Covalent radiirevisited* », dans *Dalton Transactions*, (2008) p. 2832 – 2838.
- [79] Rajasimman, M., Sangeetha, R., Karthik, P., "Statistical optimization of process parameters for the extraction of chromium(VI) from pharmaceutical wastewater by emulsion liquid membrane », *Chemical Engineering Journal*, Volume 150, Issues 2-3, (2009) Pages 275-279.
- [80] Falbe. J, *Surfactants in Consumer Products: Theory, Technology and Applications*, Springer-Verlag, Berlin; (1986)
- [81] Larpent. C, *Tensioactifs. Techniques de l'Ingénieur*, Paris, K342 ; **(1995)**
- [82] Bognolo. G, *Tensioactifs Non-ioniques : Mise En Oeuvre Industrielle. Techniques de l'ingénieur*, Paris, J2265 ; (2004).
- [83] Israelachvili. J, *Intermolecular and Surfaces Forces*. 2a Ed., Academic Press Ltd (1992)
- [84] 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)**
- [85] Rosen. M. J, Dahanayake. M, *Industrial Utilization of Surfactants: Principles and Practice*, AOCS Press, Champaign ; (2000)
- [86] Entrée de « Lead, Powder » dans la base de données de produits chimiques *GESTIS* de la IFA (organisme allemand responsable de la sécurité et de la santé au travail) (allemand, anglais), (2010).
- [87] Attef,D., Hamdaou,O. available « Extraction of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane », *Journal of Membrane Science*, 348 (2010) 360–368 Contents lists
- [88] Venkatesan, S., Meera, K.M., Begum, S., Anantharaman and Sundaram, S., *Ind.J Chem. Soc.*,(2004) 81 264–266.
- [89] Said,B., Alessandra Criscuoli, Alberto,F., Agnieszka Leopold , Silvia Simone, Mohammed Benamor, Enrico Drioli, "Removal of As(V) by PVDF hollow fibers membrane contactors using Aliquat-336 as extractant", *Desalination* 264 (2010) 193–200
- [90] Chakraborty, M., Bhattacharya, C., Datta, S., "Emulsion liquid membranes: definitions and classification, theories, module design, applications new directions

and perspectives”, in: V.S. Kislik (Ed.), *Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment*, Elsevier, (2010) pp. 141–199.

[91] Elham, Hashem Y., “spectrophotometric studies on the simultaneous determination of cadmium and mercury with 4-(2-pyridylazo)-resocinol”, *spectrochimica Acta Part A* 58(2002) 1401-1410

[92] Anant,P., Ashokar,K., “Extraction of lead(II) with cyanex 302 and its spectrophotometric determination with PAR”, *Talanta* 45 (1998) 909-915.

[93] Fusconi,R., Rosana Maria Nascimento Assunção ., Guimes Rodrigues Filho ., Eduardo da Hora Machado,” Exopolysaccharide produced by *Gordonia polyisoprenivorans* CCT 7137 in GYM commercial medium and sugarcane molasses alternative medium: FT-IR study and emulsifying activity”, *Carbohydrate Polymers* 79 (2010) 403–408

[94] Dulski, T.R., “*A manual for the chemical analysis of metals*”, vol. 25, ASTM International, 251 p. (ISBN 0803120664) [lire en ligne [archive], (1996) p. 71

[95] Centers for Disease Control and Prevention, National Center for Environmental Health - Lead, *CDC*, www.cdc.gov, (2010).

[95] *Metals handbook*, vol. 10 : *Materials characterization*, ASM International, 1310 p. (ISBN 0-87170-007-7), p. 346, (1986).

[96] BAHARUDDIN,H., JALALUDDI,NO,” Copper(II) Extraction from Nitric Acid Solution with 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone as a Cation Carrier by Liquid Membrane Emulsion”, *E-Journal of Chemistry* 2010, **7(1)**, 239-245,

[97] Mahmoud,E., Maher M., Osama F., Abdelrahman H., Essam Elmelegy, “Removal and preconcentration of lead (II) and other heavy metals from water by alumina adsorbents developed by surface-adsorbed-dithizone Desalination”, 251 (2010) 123–130

[98] Said,B., Alessandra Criscuoli, Alberto Figoli, Agnieszka L., Silvia S., Benamor, Enrico D.,” Removal of As(V) by PVDF hollow fibers membrane contactors using Aliquat-336 as extractant”, *Desalination* 264 (2010) 193–200

[99]Hamid R., Hitoshi K., Babak M., Aminia, R., Banihashemia,” Study on removal of cadmium from wastewater by emulsion liquid membrane”, *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 630–636.

[100] Lurdes,F., Gameiro, Pedro Bento,M., Rosinda C. Ismael, M. Teresa A. Reis, Jorge M.R. Carvalho, “ Extraction of copper from ammoniacal medium by emulsion liquid membranes using LIX 54”, *Journal of Membrane Science* 293 (2007) 151–160

[101] Attef,D., Oualid Hamdaou., “Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane”, *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 973–981

- [102] Kumbasar," Extraction and concentration of cobalt from acidic leach solutions containing Co–Ni by emulsion liquid membrane using TOA as extractant", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16 (2010) 448–454
- [103] Maytin, MD., Charles J., Avi Fischer, Roger,G., Carrillo, Juan D., Maria Grazia Bongiorno, MD, Gregory F., Christine,M., Laurence M.,"Multicenter Experience With Extraction of the Sprint Fidelis Implantable Cardioverter-Defibrillator Lead", *Journal of the American College of Cardiology*(2010) Vol. 56, No. 8.
- [104] Chakrabarty,K., Prabirkumar,S., Kumar,G., "Simultaneous separation of mercury and liginosulfonate from aqueous solution using supported liquid membrane ",*Journal of Membrane Science* 346 (2010) 37–44
- [105] Mahdi,C., Hamdaoui ., Ahmedchekkat,F., Pétrier,C., "Study on ultrasonically assisted emulsification and recovery of copper(II) from wastewater using an emulsion liquid membrane process", *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 318–325
- [106] Devrim,U., Gosselinb,B., Kleynenc,O., Leemansc, Marie-France Destainc, Olivier Debeird, "Automatic grading of Bi-colored apples by multispectral machine vision", *Computers and Electronics in Agriculture* 75 (2011) 204–212
- [107] Ahmada, A.L., Kusumastutia, A., Dereka, C.J.C., Ooia, B.S., "Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization", *Chemical Engineering Journal*, (2011).
- [108] Hua-Ling, Y., Wei, W., CUI Hong-Min, Ji, C., "Extraction Mechanism of Rare Earths with Bifunctional Ionic Liquids (Bif-ILs) [A336][CA-12]/[A336][CA-100] in Nitrate MediumCHINESE", *JOURNAL OF ANALYTICAL CHEMISTRY*, (2011).
- [109] Said Bey, a., Criscuoli, b.A., Figoli, b.A., Leopold, A.C., Simone, b.S., Benamor, A.M., Drioli, E., "Removal of As(V) by PVDF hollow fibers membrane contactors using Aliquat-336 as extractant", (2010).
- [110] Valenzuela,F., Araneda,F., Vargas,C. basualto,J., "liquid membrane emulsion process for recovering the copper content of a mine drainage", *chemical engereering and design* 87 (2009) 102-108
- [111] Lifeng,Z., Dejun,F, Yagu,D., Xiaolong,Z., Jiali,X., "Studies on the extraction of chromium(III) by emulsion liquid membrane", *Journal of Hazardous Materials* xxx (2010)
- [112] YANG Hua-Ling, WANG Wei, CUI Hong-Min,"Extraction Mechanism of Rare Earths with Bifunctional Ionic Liquids (Bif-ILs) [A336][CA-12]/[A336][CA-100] in Nitrate MediumCHINESE", *JOURNAL OF ANALYTICAL CHEMISTRY*, 2011, 39(10), 1561–1566.
- [113]Duenphen,B., Prakorn,R., Leepipatpiboonc,N., Ura Pancharoena," Mass transfer modeling on the separation of tantalum and niobium from dilute hydrofluoric media through a hollow fiber supported liquid membrane", *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 9549– 9557

- [114] Said Bey, A., Criscuoli, B.A., Figoli, B.A., Leopold, C.A., Simone, B.S., Benamor, M.A., Drioli, E., "Removal of As(V) by PVDF hollow fibers membrane contactors using Aliquat-336 as extractant", (2010).
- [115] Hamid, R., Mortaheba., Kosugeb, H., Mokhtarania, B., Aminia, M.H., Banihashemia, H.R., "Study on removal of cadmium from wastewater by emulsion liquid membrane", *Journal of Hazardous Materials*, (2009).
- [116] H.M.N.H. Irving; R.H. Al-Jarrah. "Complexes of chromium(III) with nitrilotriacetic acid and their extraction by solutions of aliquat-336 in dichloro-ethane", *Analytica Chimica Acta* (January 1972), 60 (2), pg. 345-355 .
- [117] Cristian, O., Illanes., Nelio, A., Ochoa., Jose Marchese, "Kinetic sorption of Cr(VI) into solvent impregnated porous microspheres", *Chemical Engineering Journal* 136 (2008) 92–98.
- [118] Valenzuela, F., Araneda, C., Vargas, F., Basualto, C., Sapag, J., "Liquid membrane emulsion process for recovering the copper content of a mine drainage", *Chemical Engineering Research and Design*, 87 (2009) 102–108.

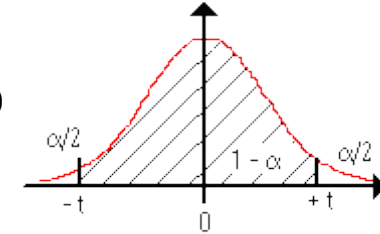
ANNEXE

Table de la Loi de Student

Cette table donne les fractiles de la loi de Student à v degrés de liberté :
valeur t ayant la probabilité α d'être dépassée en valeur absolue : $P(-t < T < t)$

$$= 1 - \alpha.$$

$$\text{Ou : } P(T < -t) = \alpha/2 = P(T > t)$$



 α bilatéral	 $1 - \alpha / 2$ (unilatéral)	 v (degré de liberté)
--	--	--

	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005	0.001
	0.55	0.6	0.65	0.7	0.75	0.8	0.85	0.9	0.95	0.975	0.99	0.995	0.9975	0.9995
1	0.1584	0.3249	0.5095	0.7265	1	1.3764	1.9626	3.0777	6.3137	12.706	31.821	63.656	127.32	636.58
2	0.1421	0.2887	0.4447	0.6172	0.8165	1.0607	1.3862	1.8856	2.92	4.3027	6.9645	9.925	14.089	31.6
3	0.1366	0.2767	0.4242	0.5844	0.7649	0.9785	1.2498	1.6377	2.3534	3.1824	4.5407	5.8408	7.4532	12.924
4	0.1338	0.2707	0.4142	0.5686	0.7407	0.941	1.1896	1.5332	2.1318	2.7765	3.7469	4.6041	5.5975	8.6101
5	0.1322	0.2672	0.4082	0.5594	0.7267	0.9195	1.1558	1.4759	2.015	2.5706	3.3649	4.0321	4.7733	6.8685
6	0.1311	0.2648	0.4043	0.5534	0.7176	0.9057	1.1342	1.4398	1.9432	2.4469	3.1427	3.7074	4.3168	5.9587
7	0.1303	0.2632	0.4015	0.5491	0.7111	0.896	1.1192	1.4149	1.8946	2.3646	2.9979	3.4995	4.0294	5.4081
8	0.1297	0.2619	0.3995	0.5459	0.7064	0.8889	1.1081	1.3968	1.8595	2.306	2.8965	3.3554	3.8325	5.0414
9	0.1293	0.261	0.3979	0.5435	0.7027	0.8834	1.0997	1.383	1.8331	2.2622	2.8214	3.2498	3.6896	4.7809
10	0.1289	0.2602	0.3966	0.5415	0.6998	0.8791	1.0931	1.3722	1.8125	2.2281	2.7638	3.1693	3.5814	4.5868
11	0.1286	0.2596	0.3956	0.5399	0.6974	0.8755	1.0877	1.3634	1.7959	2.201	2.7181	3.1058	3.4966	4.4369
12	0.1283	0.259	0.3947	0.5386	0.6955	0.8726	1.0832	1.3562	1.7823	2.1788	2.681	3.0545	3.4284	4.3178
13	0.1281	0.2586	0.394	0.5375	0.6938	0.8702	1.0795	1.3502	1.7709	2.1604	2.6503	3.0123	3.3725	4.2209
14	0.128	0.2582	0.3933	0.5366	0.6924	0.8681	1.0763	1.345	1.7613	2.1448	2.6245	2.9768	3.3257	4.1403

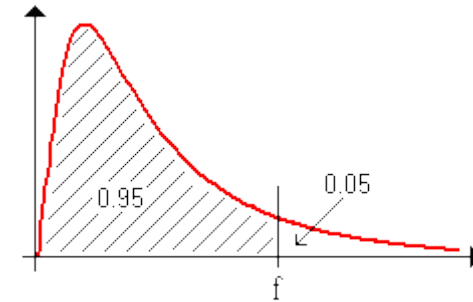
15	0.1278	0.2579	0.3928	0.5357	0.6912	0.8662	1.0735	1.3406	1.7531	2.1315	2.6025	2.9467	3.286	4.0728
16	0.1277	0.2576	0.3923	0.535	0.6901	0.8647	1.0711	1.3368	1.7459	2.1199	2.5835	2.9208	3.252	4.0149
17	0.1276	0.2573	0.3919	0.5344	0.6892	0.8633	1.069	1.3334	1.7396	2.1098	2.5669	2.8982	3.2224	3.9651
18	0.1274	0.2571	0.3915	0.5338	0.6884	0.862	1.0672	1.3304	1.7341	2.1009	2.5524	2.8784	3.1966	3.9217
19	0.1274	0.2569	0.3912	0.5333	0.6876	0.861	1.0655	1.3277	1.7291	2.093	2.5395	2.8609	3.1737	3.8833
20	0.1273	0.2567	0.3909	0.5329	0.687	0.86	1.064	1.3253	1.7247	2.086	2.528	2.8453	3.1534	3.8496
21	0.1272	0.2566	0.3906	0.5325	0.6864	0.8591	1.0627	1.3232	1.7207	2.0796	2.5176	2.8314	3.1352	3.8193
22	0.1271	0.2564	0.3904	0.5321	0.6858	0.8583	1.0614	1.3212	1.7171	2.0739	2.5083	2.8188	3.1188	3.7922
23	0.1271	0.2563	0.3902	0.5317	0.6853	0.8575	1.0603	1.3195	1.7139	2.0687	2.4999	2.8073	3.104	3.7676
24	0.127	0.2562	0.39	0.5314	0.6848	0.8569	1.0593	1.3178	1.7109	2.0639	2.4922	2.797	3.0905	3.7454
25	0.1269	0.2561	0.3898	0.5312	0.6844	0.8562	1.0584	1.3163	1.7081	2.0595	2.4851	2.7874	3.0782	3.7251
26	0.1269	0.256	0.3896	0.5309	0.684	0.8557	1.0575	1.315	1.7056	2.0555	2.4786	2.7787	3.0669	3.7067
27	0.1268	0.2559	0.3894	0.5306	0.6837	0.8551	1.0567	1.3137	1.7033	2.0518	2.4727	2.7707	3.0565	3.6895
28	0.1268	0.2558	0.3893	0.5304	0.6834	0.8546	1.056	1.3125	1.7011	2.0484	2.4671	2.7633	3.047	3.6739
29	0.1268	0.2557	0.3892	0.5302	0.683	0.8542	1.0553	1.3114	1.6991	2.0452	2.462	2.7564	3.038	3.6595
30	0.1267	0.2556	0.389	0.53	0.6828	0.8538	1.0547	1.3104	1.6973	2.0423	2.4573	2.75	3.0298	3.646
31	0.1267	0.2555	0.3889	0.5298	0.6825	0.8534	1.0541	1.3095	1.6955	2.0395	2.4528	2.744	3.0221	3.6335
32	0.1267	0.2555	0.3888	0.5297	0.6822	0.853	1.0535	1.3086	1.6939	2.0369	2.4487	2.7385	3.0149	3.6218
33	0.1266	0.2554	0.3887	0.5295	0.682	0.8526	1.053	1.3077	1.6924	2.0345	2.4448	2.7333	3.0082	3.6109
34	0.1266	0.2553	0.3886	0.5294	0.6818	0.8523	1.0525	1.307	1.6909	2.0322	2.4411	2.7284	3.002	3.6007
35	0.1266	0.2553	0.3885	0.5292	0.6816	0.852	1.052	1.3062	1.6896	2.0301	2.4377	2.7238	2.9961	3.5911
36	0.1266	0.2552	0.3884	0.5291	0.6814	0.8517	1.0516	1.3055	1.6883	2.0281	2.4345	2.7195	2.9905	3.5821
37	0.1265	0.2552	0.3883	0.5289	0.6812	0.8514	1.0512	1.3049	1.6871	2.0262	2.4314	2.7154	2.9853	3.5737
38	0.1265	0.2551	0.3882	0.5288	0.681	0.8512	1.0508	1.3042	1.686	2.0244	2.4286	2.7116	2.9803	3.5657
39	0.1265	0.2551	0.3882	0.5287	0.6808	0.8509	1.0504	1.3036	1.6849	2.0227	2.4258	2.7079	2.9756	3.5581
40	0.1265	0.255	0.3881	0.5286	0.6807	0.8507	1.05	1.3031	1.6839	2.0211	2.4233	2.7045	2.9712	3.551
41	0.1264	0.255	0.388	0.5285	0.6805	0.8505	1.0497	1.3025	1.6829	2.0195	2.4208	2.7012	2.967	3.5443
42	0.1264	0.255	0.388	0.5284	0.6804	0.8503	1.0494	1.302	1.682	2.0181	2.4185	2.6981	2.963	3.5377

43	0.1264	0.2549	0.3879	0.5283	0.6802	0.8501	1.0491	1.3016	1.6811	2.0167	2.4163	2.6951	2.9592	3.5316
44	0.1264	0.2549	0.3878	0.5282	0.6801	0.8499	1.0488	1.3011	1.6802	2.0154	2.4141	2.6923	2.9555	3.5258
45	0.1264	0.2549	0.3878	0.5281	0.68	0.8497	1.0485	1.3007	1.6794	2.0141	2.4121	2.6896	2.9521	3.5203
46	0.1264	0.2548	0.3877	0.5281	0.6799	0.8495	1.0482	1.3002	1.6787	2.0129	2.4102	2.687	2.9488	3.5149
47	0.1263	0.2548	0.3877	0.528	0.6797	0.8493	1.048	1.2998	1.6779	2.0117	2.4083	2.6846	2.9456	3.5099
48	0.1263	0.2548	0.3876	0.5279	0.6796	0.8492	1.0478	1.2994	1.6772	2.0106	2.4066	2.6822	2.9426	3.505
49	0.1263	0.2547	0.3876	0.5278	0.6795	0.849	1.0475	1.2991	1.6766	2.0096	2.4049	2.68	2.9397	3.5005
50	0.1263	0.2547	0.3875	0.5278	0.6794	0.8489	1.0473	1.2987	1.6759	2.0086	2.4033	2.6778	2.937	3.496
60	0.1262	0.2545	0.3872	0.5272	0.6786	0.8477	1.0455	1.2958	1.6706	2.0003	2.3901	2.6603	2.9146	3.4602
70	0.1261	0.2543	0.3869	0.5268	0.678	0.8468	1.0442	1.2938	1.6669	1.9944	2.3808	2.6479	2.8987	3.435
80	0.1261	0.2542	0.3867	0.5265	0.6776	0.8461	1.0432	1.2922	1.6641	1.9901	2.3739	2.6387	2.887	3.4164
90	0.126	0.2541	0.3866	0.5263	0.6772	0.8456	1.0424	1.291	1.662	1.9867	2.3685	2.6316	2.8779	3.4019
100	0.126	0.254	0.3864	0.5261	0.677	0.8452	1.0418	1.2901	1.6602	1.984	2.3642	2.6259	2.8707	3.3905
110	0.126	0.254	0.3863	0.5259	0.6767	0.8449	1.0413	1.2893	1.6588	1.9818	2.3607	2.6213	2.8648	3.3811
120	0.1259	0.2539	0.3862	0.5258	0.6765	0.8446	1.0409	1.2886	1.6576	1.9799	2.3578	2.6174	2.8599	3.3734
130	0.1259	0.2539	0.3862	0.5257	0.6764	0.8444	1.0406	1.2881	1.6567	1.9784	2.3554	2.6142	2.8557	3.367
140	0.1259	0.2538	0.3861	0.5256	0.6762	0.8442	1.0403	1.2876	1.6558	1.9771	2.3533	2.6114	2.8522	3.3613
infini (loi normale)	0.1257	0.2533	0.3853	0.5244	0.6744	0.8416	1.0364	1.2816	1.6449	1.96	2.3264	2.5759	2.8072	3.2908



Table : Loi de Fisher-Snedecor

Valeur f de la variable de Fisher-Snedecor $F(v_1; v_2)$ ayant la probabilité 0.05 d'être dépassée



v1 : degrés de liberté du numérateur																																			
v2 : degrés de liberté du dénominateur																																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	22	24	26	28	30	35	40	45	50	60	80	100	200	500	1000
1	161.45	199.50	215.71	224.58	230.16	233.99	236.77	238.88	240.54	241.88	242.98	243.90	244.69	245.36	245.95	246.47	246.92	247.32	247.69	248.02	248.58	249.05	249.45	249.80	250.10	250.69	251.14	251.49	251.77	252.20	252.72	253.04	253.68	254.06	254.19
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.40	19.41	19.42	19.42	19.43	19.43	19.44	19.44	19.44	19.45	19.45	19.45	19.46	19.46	19.46	19.47	19.47	19.47	19.48	19.48	19.48	19.49	19.49	19.49	19.49
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.76	8.74	8.73	8.71	8.70	8.69	8.68	8.67	8.66	8.66	8.66	8.65	8.64	8.63	8.62	8.61	8.59	8.58	8.57	8.56	8.55	8.54	8.53	8.52	8.51
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.94	5.91	5.89	5.87	5.86	5.85	5.84	5.83	5.82	5.81	5.80	5.79	5.77	5.76	5.75	5.74	5.73	5.72	5.71	5.70	5.69	5.68	5.67	5.66	5.65
5	6.61	5.79	5.44	5.19	5.00	4.90	4.82	4.76	4.71	4.67	4.64	4.62	4.60	4.59	4.58	4.57	4.56	4.55	4.54	4.53	4.52	4.51	4.50	4.49	4.48	4.47	4.46	4.45	4.44	4.43	4.42	4.41	4.40	4.39	4.38
6	5.99	5.14	4.79	4.54	4.33	4.23	4.15	4.09	4.04	4.00	3.97	3.95	3.93	3.91	3.90	3.89	3.88	3.87	3.86	3.85	3.84	3.83	3.82	3.81	3.80	3.79	3.78	3.77	3.76	3.75	3.74	3.73	3.72	3.71	3.70
7	5.59	4.74	4.39	4.14	3.93	3.83	3.75	3.69	3.64	3.60	3.57	3.55	3.53	3.51	3.50	3.49	3.48	3.47	3.46	3.45	3.44	3.43	3.42	3.41	3.40	3.39	3.38	3.37	3.36	3.35	3.34	3.33	3.32	3.31	3.30
8	5.32	4.46	4.11	3.86	3.65	3.55	3.47	3.41	3.36	3.32	3.29	3.27	3.25	3.23	3.22	3.21	3.20	3.19	3.18	3.17	3.16	3.15	3.14	3.13	3.12	3.11	3.10	3.09	3.08	3.07	3.06	3.05	3.04	3.03	3.02
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.44	3.33	3.24	3.18	3.13	3.09	3.06	3.04	3.02	3.00	2.99	2.98	2.97	2.96	2.95	2.94	2.93	2.92	2.91	2.90	2.89	2.88	2.87	2.86	2.85	2.84	2.83	2.82	2.81	2.80	2.79

10	4.9 6	4.1 0	3.7 1	3.4 8	3.3 3	3.2 2	3.1 4	3.0 7	3.0 2	2.9 8	2.9 4	2.9 1	2.8 9	2.8 6	2.8 5	2.8 3	2.8 1	2.8 0	2.7 9	2.7 7	2.7 5	2.7 4	2.7 2	2.7 1	2.7 0	2.6 8	2.6 6	2.6 5	2.6 4	2.6 2	2.6 0	2.5 9	2.5 6	2.5 5	2.5 4
11	4.8 4	3.9 8	3.5 9	3.3 6	3.2 0	3.0 9	3.0 1	2.9 5	2.9 0	2.8 5	2.8 2	2.7 9	2.7 6	2.7 4	2.7 2	2.7 0	2.6 9	2.6 7	2.6 6	2.6 5	2.6 3	2.6 1	2.5 9	2.5 8	2.5 7	2.5 5	2.5 3	2.5 2	2.5 1	2.4 9	2.4 7	2.4 6	2.4 3	2.4 2	2.4 1
12	4.7 5	3.8 9	3.4 9	3.2 6	3.1 1	3.0 0	2.9 1	2.8 5	2.8 0	2.7 5	2.7 2	2.6 9	2.6 6	2.6 4	2.6 2	2.6 0	2.5 8	2.5 7	2.5 6	2.5 4	2.5 2	2.5 1	2.4 9	2.4 8	2.4 7	2.4 4	2.4 3	2.4 1	2.4 0	2.3 8	2.3 6	2.3 5	2.3 2	2.3 1	2.3 0
13	4.6 7	3.8 1	3.4 1	3.1 8	3.0 3	2.9 2	2.8 3	2.7 7	2.7 1	2.6 7	2.6 3	2.6 0	2.5 8	2.5 5	2.5 3	2.5 1	2.5 0	2.4 8	2.4 7	2.4 6	2.4 4	2.4 2	2.4 1	2.3 9	2.3 8	2.3 6	2.3 4	2.3 3	2.3 1	2.3 0	2.2 7	2.2 6	2.2 3	2.2 2	2.2 1
14	4.6 0	3.7 4	3.3 4	3.1 1	2.9 6	2.8 5	2.7 6	2.7 0	2.6 5	2.6 0	2.5 7	2.5 3	2.5 1	2.4 8	2.4 6	2.4 4	2.4 3	2.4 1	2.4 0	2.3 9	2.3 7	2.3 5	2.3 3	2.3 2	2.3 1	2.2 8	2.2 7	2.2 5	2.2 4	2.2 2	2.2 0	2.1 9	2.1 6	2.1 4	2.1 4
15	4.5 4	3.6 8	3.2 9	3.0 6	2.9 0	2.7 9	2.7 1	2.6 4	2.5 9	2.5 4	2.5 1	2.4 8	2.4 5	2.4 2	2.4 0	2.3 8	2.3 7	2.3 5	2.3 4	2.3 3	2.3 1	2.2 9	2.2 7	2.2 6	2.2 5	2.2 2	2.2 0	2.1 9	2.1 8	2.1 6	2.1 4	2.1 2	2.1 0	2.0 8	2.0 7
16	4.4 9	3.6 3	3.2 4	3.0 1	2.8 5	2.7 4	2.6 6	2.5 9	2.5 4	2.4 9	2.4 6	2.4 2	2.4 0	2.3 7	2.3 5	2.3 3	2.3 2	2.3 0	2.2 9	2.2 8	2.2 5	2.2 4	2.2 2	2.2 1	2.1 9	2.1 7	2.1 5	2.1 4	2.1 2	2.1 1	2.0 8	2.0 7	2.0 4	2.0 2	2.0 2
17	4.4 5	3.5 9	3.2 0	2.9 6	2.8 1	2.7 0	2.6 1	2.5 5	2.4 9	2.4 5	2.4 1	2.3 8	2.3 5	2.3 3	2.3 1	2.2 9	2.2 7	2.2 6	2.2 4	2.2 3	2.2 1	2.1 9	2.1 7	2.1 6	2.1 5	2.1 2	2.1 0	2.0 9	2.0 8	2.0 6	2.0 3	2.0 2	1.9 9	1.9 7	1.9 7
18	4.4 1	3.5 5	3.1 6	2.9 3	2.7 7	2.6 6	2.5 8	2.5 1	2.4 6	2.4 1	2.3 7	2.3 4	2.3 1	2.2 9	2.2 7	2.2 5	2.2 3	2.2 2	2.2 0	2.1 9	2.1 7	2.1 5	2.1 3	2.1 2	2.1 1	2.0 8	2.0 6	2.0 5	2.0 4	2.0 2	1.9 9	1.9 8	1.9 5	1.9 3	1.9 2
19	4.3 8	3.5 2	3.1 3	2.9 0	2.7 4	2.6 3	2.5 4	2.4 8	2.4 2	2.3 8	2.3 4	2.3 1	2.2 8	2.2 6	2.2 3	2.2 1	2.2 0	2.1 8	2.1 7	2.1 6	2.1 3	2.1 1	2.1 0	2.0 8	2.0 7	2.0 5	2.0 3	2.0 1	2.0 0	1.9 8	1.9 6	1.9 4	1.9 1	1.8 9	1.8 8
20	4.3 5	3.4 9	3.1 0	2.8 7	2.7 1	2.6 0	2.5 1	2.4 5	2.3 9	2.3 5	2.3 1	2.2 8	2.2 5	2.2 2	2.2 0	2.1 8	2.1 7	2.1 5	2.1 4	2.1 2	2.1 0	2.0 8	2.0 7	2.0 5	2.0 4	2.0 1	1.9 9	1.9 8	1.9 7	1.9 5	1.9 2	1.9 1	1.8 8	1.8 6	1.8 5
21	4.3 2	3.4 7	3.0 7	2.8 4	2.6 8	2.5 7	2.4 9	2.4 2	2.3 7	2.3 2	2.2 8	2.2 5	2.2 2	2.2 0	2.1 8	2.1 6	2.1 4	2.1 2	2.1 1	2.1 0	2.0 7	2.0 5	2.0 4	2.0 2	2.0 1	1.9 8	1.9 6	1.9 5	1.9 4	1.9 2	1.8 9	1.8 8	1.8 4	1.8 3	1.8 2
22	4.3 0	3.4 4	3.0 5	2.8 2	2.6 6	2.5 5	2.4 6	2.4 0	2.3 4	2.3 0	2.2 6	2.2 3	2.2 0	2.1 7	2.1 5	2.1 3	2.1 1	2.1 0	2.0 8	2.0 7	2.0 5	2.0 3	2.0 1	2.0 0	1.9 8	1.9 6	1.9 4	1.9 2	1.9 1	1.8 9	1.8 6	1.8 5	1.8 2	1.8 1	1.7 9
23	4.2 8	3.4 2	3.0 3	2.8 0	2.6 4	2.5 3	2.4 4	2.3 7	2.3 2	2.2 7	2.2 4	2.2 0	2.1 8	2.1 5	2.1 3	2.1 1	2.0 9	2.0 8	2.0 6	2.0 5	2.0 2	2.0 1	1.9 9	1.9 7	1.9 6	1.9 3	1.9 1	1.9 0	1.8 8	1.8 6	1.8 4	1.8 2	1.7 9	1.7 7	1.7 6
24	4.2 6	3.4 0	3.0 1	2.7 8	2.6 2	2.5 1	2.4 2	2.3 6	2.3 0	2.2 5	2.2 2	2.1 8	2.1 5	2.1 3	2.1 1	2.0 9	2.0 7	2.0 5	2.0 4	2.0 3	2.0 0	1.9 8	1.9 7	1.9 5	1.9 4	1.9 1	1.8 9	1.8 8	1.8 6	1.8 4	1.8 2	1.7 7	1.7 5	1.7 4	
25	4.2 4	3.3 9	2.9 9	2.7 6	2.6 0	2.4 9	2.4 0	2.3 4	2.2 8	2.2 4	2.2 0	2.1 6	2.1 4	2.1 1	2.0 9	2.0 7	2.0 5	2.0 4	2.0 2	2.0 1	1.9 8	1.9 6	1.9 5	1.9 3	1.9 2	1.8 9	1.8 7	1.8 6	1.8 4	1.8 2	1.7 8	1.7 5	1.7 3	1.7 2	
26	4.2 3	3.3 7	2.9 8	2.7 4	2.5 9	2.4 7	2.3 9	2.3 2	2.2 7	2.2 2	2.1 8	2.1 5	2.1 2	2.0 9	2.0 7	2.0 5	2.0 3	2.0 2	2.0 0	1.9 9	1.9 7	1.9 5	1.9 3	1.9 1	1.9 0	1.8 7	1.8 5	1.8 4	1.8 2	1.8 0	1.7 8	1.7 6	1.7 3	1.7 1	1.7 0

27	4.2 1	3.3 5	2.9 6	2.7 3	2.5 7	2.4 6	2.3 7	2.3 1	2.2 5	2.2 0	2.1 7	2.1 3	2.1 0	2.0 8	2.0 6	2.0 4	2.0 2	2.0 0	1.9 9	1.9 7	1.9 5	1.9 3	1.9 1	1.9 0	1.8 8	1.8 6	1.8 4	1.8 2	1.8 1	1.7 9	1.7 6	1.7 4	1.7 1	1.6 9	1.6 8
28	4.2 0	3.3 4	2.9 5	2.7 1	2.5 6	2.4 5	2.3 6	2.2 9	2.2 4	2.1 9	2.1 5	2.1 2	2.0 9	2.0 6	2.0 4	2.0 2	2.0 0	1.9 9	1.9 7	1.9 6	1.9 3	1.9 1	1.9 0	1.8 8	1.8 7	1.8 4	1.8 2	1.8 0	1.7 9	1.7 7	1.7 4	1.7 3	1.6 9	1.6 7	1.6 6
29	4.1 8	3.3 3	2.9 3	2.7 0	2.5 5	2.4 3	2.3 5	2.2 8	2.2 2	2.1 8	2.1 4	2.1 0	2.0 8	2.0 5	2.0 3	2.0 1	1.9 9	1.9 7	1.9 6	1.9 4	1.9 2	1.9 0	1.8 8	1.8 7	1.8 5	1.8 3	1.8 1	1.7 9	1.7 7	1.7 5	1.7 3	1.7 1	1.6 7	1.6 5	1.6 5
30	4.1 7	3.3 2	2.9 2	2.6 9	2.5 3	2.4 2	2.3 3	2.2 7	2.2 1	2.1 6	2.1 3	2.0 9	2.0 6	2.0 4	2.0 1	1.9 9	1.9 8	1.9 6	1.9 5	1.9 3	1.9 1	1.8 9	1.8 7	1.8 5	1.8 4	1.8 1	1.7 9	1.7 7	1.7 6	1.7 4	1.7 1	1.7 0	1.6 6	1.6 4	1.6 3
32	4.1 5	3.2 9	2.9 0	2.6 7	2.5 1	2.4 0	2.3 1	2.2 4	2.1 9	2.1 4	2.1 0	2.0 7	2.0 4	2.0 1	1.9 9	1.9 7	1.9 5	1.9 4	1.9 2	1.9 1	1.8 8	1.8 6	1.8 5	1.8 3	1.8 2	1.7 9	1.7 7	1.7 5	1.7 4	1.7 1	1.6 9	1.6 7	1.6 3	1.6 1	1.6 0
34	4.1 3	3.2 8	2.8 8	2.6 5	2.4 9	2.3 8	2.2 9	2.2 3	2.1 7	2.1 2	2.0 8	2.0 5	2.0 2	1.9 9	1.9 7	1.9 5	1.9 3	1.9 2	1.9 0	1.8 9	1.8 6	1.8 4	1.8 2	1.8 1	1.8 0	1.7 7	1.7 5	1.7 3	1.7 1	1.6 9	1.6 6	1.6 5	1.6 1	1.5 9	1.5 8
36	4.1 1	3.2 6	2.8 7	2.6 3	2.4 8	2.3 6	2.2 8	2.2 1	2.1 5	2.1 1	2.0 7	2.0 3	2.0 0	1.9 8	1.9 5	1.9 3	1.9 2	1.9 0	1.8 8	1.8 7	1.8 5	1.8 2	1.8 1	1.7 9	1.7 8	1.7 5	1.7 3	1.7 1	1.6 9	1.6 7	1.6 4	1.6 2	1.5 9	1.5 6	1.5 6
38	4.1 0	3.2 4	2.8 5	2.6 2	2.4 6	2.3 5	2.2 6	2.1 9	2.1 4	2.0 9	2.0 5	2.0 2	1.9 9	1.9 6	1.9 4	1.9 2	1.9 0	1.8 8	1.8 7	1.8 5	1.8 3	1.8 1	1.7 9	1.7 7	1.7 6	1.7 3	1.7 1	1.6 9	1.6 8	1.6 5	1.6 2	1.6 1	1.5 7	1.5 4	1.5 4
40	4.0 8	3.2 3	2.8 4	2.6 1	2.4 5	2.3 4	2.2 5	2.1 8	2.1 2	2.0 8	2.0 4	2.0 0	1.9 7	1.9 5	1.9 2	1.9 0	1.8 9	1.8 7	1.8 5	1.8 4	1.8 1	1.7 9	1.7 7	1.7 6	1.7 4	1.7 2	1.6 9	1.6 7	1.6 6	1.6 4	1.6 1	1.5 9	1.5 5	1.5 3	1.5 2
42	4.0 7	3.2 2	2.8 3	2.5 9	2.4 4	2.3 2	2.2 4	2.1 7	2.1 1	2.0 6	2.0 3	1.9 9	1.9 6	1.9 4	1.9 1	1.8 9	1.8 7	1.8 6	1.8 4	1.8 3	1.8 0	1.7 8	1.7 6	1.7 5	1.7 3	1.7 0	1.6 8	1.6 6	1.6 5	1.6 2	1.5 9	1.5 7	1.5 3	1.5 1	1.5 0
44	4.0 6	3.2 1	2.8 2	2.5 8	2.4 3	2.3 1	2.2 3	2.1 6	2.1 0	2.0 5	2.0 1	1.9 8	1.9 5	1.9 2	1.9 0	1.8 8	1.8 6	1.8 4	1.8 3	1.8 1	1.7 9	1.7 7	1.7 5	1.7 3	1.7 2	1.6 9	1.6 7	1.6 5	1.6 3	1.6 1	1.5 8	1.5 6	1.5 2	1.4 9	1.4 9
46	4.0 5	3.2 0	2.8 1	2.5 7	2.4 2	2.3 0	2.2 2	2.1 5	2.0 9	2.0 4	2.0 0	1.9 7	1.9 4	1.9 1	1.8 9	1.8 7	1.8 5	1.8 3	1.8 2	1.8 0	1.7 8	1.7 6	1.7 4	1.7 2	1.7 1	1.6 8	1.6 5	1.6 4	1.6 2	1.6 0	1.5 7	1.5 5	1.5 1	1.4 8	1.4 7
48	4.0 4	3.1 9	2.8 0	2.5 7	2.4 1	2.2 9	2.2 1	2.1 4	2.0 8	2.0 3	1.9 9	1.9 6	1.9 3	1.9 0	1.8 8	1.8 6	1.8 4	1.8 2	1.8 1	1.7 9	1.7 7	1.7 5	1.7 3	1.7 1	1.7 0	1.6 7	1.6 4	1.6 2	1.6 1	1.5 9	1.5 6	1.5 4	1.4 9	1.4 7	1.4 6
50	4.0 3	3.1 8	2.7 9	2.5 6	2.4 0	2.2 9	2.2 0	2.1 3	2.0 7	2.0 3	1.9 9	1.9 5	1.9 2	1.8 9	1.8 7	1.8 5	1.8 3	1.8 1	1.8 0	1.7 8	1.7 6	1.7 4	1.7 2	1.7 0	1.6 9	1.6 6	1.6 3	1.6 1	1.6 0	1.5 8	1.5 4	1.5 2	1.4 8	1.4 6	1.4 5
55	4.0 2	3.1 6	2.7 7	2.5 4	2.3 8	2.2 7	2.1 8	2.1 1	2.0 6	2.0 1	1.9 7	1.9 3	1.9 0	1.8 8	1.8 5	1.8 3	1.8 1	1.7 9	1.7 8	1.7 6	1.7 4	1.7 2	1.7 0	1.6 8	1.6 7	1.6 4	1.6 1	1.5 9	1.5 8	1.5 5	1.5 2	1.5 0	1.4 6	1.4 3	1.4 2
60	4.0 0	3.1 5	2.7 6	2.5 3	2.3 7	2.2 5	2.1 7	2.1 0	2.0 4	1.9 9	1.9 5	1.9 2	1.8 9	1.8 6	1.8 4	1.8 2	1.8 0	1.7 8	1.7 6	1.7 5	1.7 2	1.7 0	1.6 8	1.6 6	1.6 5	1.6 2	1.5 9	1.5 7	1.5 6	1.5 3	1.5 0	1.4 8	1.4 4	1.4 1	1.4 0
65	3.9 9	3.1 4	2.7 5	2.5 1	2.3 6	2.2 4	2.1 5	2.0 8	2.0 3	1.9 8	1.9 4	1.9 0	1.8 7	1.8 5	1.8 2	1.8 0	1.7 8	1.7 6	1.7 5	1.7 3	1.7 1	1.6 9	1.6 7	1.6 5	1.6 3	1.5 8	1.5 6	1.5 4	1.5 2	1.4 9	1.4 6	1.4 2	1.4 9	1.3 9	1.3 8

70	3.9 8	3.1 3	2.7 4	2.5 0	2.3 5	2.2 3	2.1 4	2.0 7	2.0 2	1.9 7	1.9 3	1.8 9	1.8 6	1.8 4	1.8 1	1.7 9	1.7 7	1.7 5	1.7 4	1.7 2	1.7 0	1.6 7	1.6 5	1.6 4	1.6 2	1.5 9	1.5 7	1.5 5	1.5 3	1.5 0	1.4 7	1.4 5	1.4 0	1.3 7	1.3 6
75	3.9 7	3.1 2	2.7 3	2.4 9	2.3 4	2.2 2	2.1 3	2.0 6	2.0 1	1.9 6	1.9 2	1.8 8	1.8 5	1.8 3	1.8 0	1.7 8	1.7 6	1.7 4	1.7 3	1.7 1	1.6 9	1.6 6	1.6 4	1.6 3	1.6 1	1.5 8	1.5 5	1.5 3	1.5 2	1.4 9	1.4 6	1.4 4	1.3 9	1.3 6	1.3 5
80	3.9 6	3.1 1	2.7 2	2.4 9	2.3 3	2.2 1	2.1 3	2.0 6	2.0 0	1.9 5	1.9 1	1.8 8	1.8 4	1.8 2	1.7 9	1.7 7	1.7 5	1.7 3	1.7 2	1.7 0	1.6 8	1.6 5	1.6 3	1.6 2	1.6 0	1.5 7	1.5 4	1.5 2	1.5 1	1.4 8	1.4 5	1.4 3	1.3 8	1.3 5	1.3 4
85	3.9 5	3.1 0	2.7 1	2.4 8	2.3 2	2.2 1	2.1 2	2.0 5	1.9 9	1.9 4	1.9 0	1.8 7	1.8 4	1.8 1	1.7 9	1.7 6	1.7 4	1.7 3	1.7 1	1.7 0	1.6 7	1.6 5	1.6 3	1.6 1	1.5 9	1.5 6	1.5 4	1.5 2	1.5 0	1.4 7	1.4 4	1.4 2	1.3 7	1.3 4	1.3 2
90	3.9 5	3.1 0	2.7 1	2.4 7	2.3 2	2.2 0	2.1 1	2.0 4	1.9 9	1.9 4	1.9 0	1.8 6	1.8 3	1.8 0	1.7 8	1.7 6	1.7 4	1.7 2	1.7 0	1.6 9	1.6 6	1.6 4	1.6 2	1.6 0	1.5 9	1.5 5	1.5 3	1.5 1	1.4 9	1.4 6	1.4 3	1.4 1	1.3 6	1.3 3	1.3 1
95	3.9 4	3.0 9	2.7 0	2.4 7	2.3 1	2.2 0	2.1 1	2.0 4	1.9 8	1.9 3	1.8 9	1.8 6	1.8 2	1.8 0	1.7 7	1.7 5	1.7 3	1.7 1	1.7 0	1.6 8	1.6 6	1.6 3	1.6 1	1.5 9	1.5 8	1.5 5	1.5 2	1.5 0	1.4 8	1.4 6	1.4 2	1.4 0	1.3 5	1.3 2	1.3 0
100	3.9 4	3.0 9	2.7 0	2.4 6	2.3 1	2.1 9	2.1 0	2.0 3	1.9 7	1.9 3	1.8 9	1.8 5	1.8 2	1.7 9	1.7 7	1.7 5	1.7 3	1.7 1	1.6 9	1.6 8	1.6 5	1.6 3	1.6 1	1.5 9	1.5 7	1.5 4	1.5 2	1.4 9	1.4 8	1.4 5	1.4 1	1.3 9	1.3 4	1.3 1	1.3 0
125	3.9 2	3.0 7	2.6 8	2.4 4	2.2 9	2.1 7	2.0 8	2.0 1	1.9 6	1.9 1	1.8 7	1.8 3	1.8 0	1.7 7	1.7 5	1.7 3	1.7 1	1.6 9	1.6 7	1.6 6	1.6 3	1.6 0	1.5 8	1.5 7	1.5 5	1.5 2	1.4 9	1.4 7	1.4 5	1.4 2	1.3 9	1.3 6	1.3 1	1.2 7	1.2 6
150	3.9 0	3.0 6	2.6 6	2.4 3	2.2 7	2.1 6	2.0 7	2.0 0	1.9 4	1.8 9	1.8 5	1.8 2	1.7 9	1.7 6	1.7 3	1.7 1	1.6 9	1.6 7	1.6 6	1.6 4	1.6 1	1.5 9	1.5 7	1.5 5	1.5 4	1.5 0	1.4 8	1.4 5	1.4 4	1.4 1	1.3 7	1.3 4	1.2 9	1.2 5	1.2 4
200	3.8 9	3.0 4	2.6 5	2.4 2	2.2 6	2.1 4	2.0 6	1.9 8	1.9 3	1.8 8	1.8 4	1.8 0	1.7 7	1.7 4	1.7 2	1.6 9	1.6 7	1.6 6	1.6 4	1.6 2	1.6 0	1.5 7	1.5 5	1.5 3	1.5 2	1.4 8	1.4 6	1.4 3	1.4 1	1.3 9	1.3 5	1.3 2	1.2 6	1.2 2	1.2 1
300	3.8 7	3.0 3	2.6 3	2.4 0	2.2 4	2.1 3	2.0 4	1.9 7	1.9 1	1.8 6	1.8 2	1.7 8	1.7 5	1.7 2	1.7 0	1.6 8	1.6 6	1.6 4	1.6 2	1.6 1	1.5 8	1.5 5	1.5 3	1.5 1	1.5 0	1.4 6	1.4 3	1.4 1	1.3 9	1.3 6	1.3 2	1.3 0	1.2 3	1.1 9	1.1 7
500	3.8 6	3.0 1	2.6 2	2.3 9	2.2 3	2.1 2	2.0 3	1.9 6	1.9 0	1.8 5	1.8 1	1.7 7	1.7 4	1.7 1	1.6 9	1.6 6	1.6 4	1.6 2	1.6 1	1.5 9	1.5 6	1.5 4	1.5 2	1.5 0	1.4 8	1.4 5	1.4 2	1.4 0	1.3 8	1.3 5	1.3 0	1.2 8	1.2 1	1.1 6	1.1 4
1000	3.8 5	3.0 0	2.6 1	2.3 8	2.2 2	2.1 1	2.0 2	1.9 5	1.8 9	1.8 4	1.8 0	1.7 6	1.7 3	1.7 0	1.6 8	1.6 5	1.6 3	1.6 1	1.6 0	1.5 8	1.5 5	1.5 3	1.5 1	1.4 9	1.4 7	1.4 3	1.4 1	1.3 8	1.3 6	1.3 3	1.2 9	1.2 6	1.1 9	1.1 3	1.1 1
2000	3.8 5	3.0 0	2.6 1	2.3 8	2.2 2	2.1 0	2.0 1	1.9 4	1.8 8	1.8 4	1.7 9	1.7 6	1.7 3	1.6 7	1.6 5	1.6 3	1.6 1	1.6 0	1.5 9	1.5 8	1.5 5	1.5 2	1.5 0	1.4 8	1.4 6	1.4 3	1.4 0	1.3 8	1.3 6	1.3 2	1.2 8	1.2 5	1.1 8	1.1 2	1.0 9