

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA  
Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés



## Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de

### Master

En Génie des Procédés, spécialité Génie de l'Environnement

#### Thème

**Modélisation et Optimisation du Procédé d'Extraction du Chrome  
Hexavalent par Membranes Liquides Emulsionnées**

#### Réalisé par :

M<sup>lle</sup>. ANARAKDIM Katia

#### Encadrée par :

M<sup>me</sup> SENHADJI

#### Devant le jury composé de :

KETRANE.R

Maitre Conférences (U.A.M.B)

Président

YAHIAOULI

Maitre Conférences (U.A.M.B)

Examineur

OUGHLLIS.F

Maitre Assistant (U.A.M.B)

Examinatrice

**Année universitaire 2012-2013**

## **Remerciements**

*Les travaux de ce mémoire ont été réalisés dans le Laboratoire des Procédés Membranaires et des Techniques de Séparation et de Récupération, Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie de L'Université Abderrahmane Mira de Bejaïa sous la direction de Madame SENHADJI, docteur et maître de conférences à l'université de Bejaïa.*

*Avant tout, je remercie Dieu de m'avoir donné le courage, la patience et les moyens de réaliser ce travail, et de m'avoir mis entre de bonnes mains.*

*Je suis particulièrement honorée de l'attention que Madame Ounissa SENHADJI, Maître de recherche à l'université de Bejaïa, a bien voulu accorder à mon travail, et je lui adresse mes remerciements pour son apport précieux en matière de savoir et pour m'avoir intégrée avec beaucoup d'efficacité dans un domaine qui m'a enthousiasmée, et je reconnait avoir tiré grand profit de sa rigueur et son œil attentif qui m'ont beaucoup aidé durant la rédaction de ce mémoire.*

*J'adresse mes respectueux remerciements à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de juger et de faire valoir mon travail.*

*Je remercie chaleureusement Monsieur Kedafi BELKHIR pour son aide précieuse et son soutien permanent tout au long de mon travail. Je le remercie également pour m'avoir conseillée, encouragée et soutenue tout le temps avec patience et disponibilité, ainsi que pour la confiance qu'il a su m'accorder.*

*Je remercie également Monsieur Idris YAHIAOUI et Madame Fadila OUGHUIS pour l'aide qu'ils m'ont apporté pour une meilleure compréhension de la problématique de la modélisation. Que tous les enseignants qui ont participé à ma formation trouvent ici ma plus vive gratitude.*

*Mes remerciements vont également à l'ensemble de l'équipe du laboratoire et plus particulièrement : M<sup>lle</sup> AIT ALI, M<sup>me</sup> MANSOURI, M<sup>r</sup> OUAZINE et M<sup>lle</sup>*

## Remerciements

---

*MOULAHCENE, sans oublier mes collègues : Hanifa, Dalila, Ferhat, Hakim, Karim et Ghani.*

*Un grand merci à l'ensemble du personnel technique du bloc11 et plus particulièrement M<sup>me</sup> ADRAR, pour leur disponibilité et l'aide efficace qu'ils m'ont apportée.*

*Je remercie mon père et ma mère pour l'éducation qu'ils m'ont donnée, qui me permet d'avoir la volonté et l'ambition d'aller de l'avant en me battant quotidiennement dans la vie. Je prie Dieu pour leurs donner longue vie afin qu'ils puissent goûter pleinement au fruit de l'arbre qu'ils ont planté.*

*Pour finir, je remercie chaleureusement ma famille, mes tantes et mes deux frères Louenes et Doufine pour leur soutien, mes deux copines Katia et Wassila, toute la section du génie des procédés et mes amis.*

*A mes parents*

*A mon bonheur*

*A mes deux frères*

*A tous ceux qui me sont chers*

## SOMMAIRE

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	1
Chapitre I Revue bibliographique.....	3
Partie A : Chimie et développement durable.....	3
I.A.1. Introduction .....	3
I.A.2. Chimie durable .....	3
I.A.2.1. Définition.....	4
I.A.2.2. Les douze principes de la Chimie Durable .....	4
I.A.3. Application de la chimie verte .....	6
I.A.3.1. Les solvants organiques et les solvants végétaux .....	6
I.A.3.2. L'extraction et la quantité de déchets produits .....	6
Partie B : Généralités sur le chrome	
I.B.1. Introduction.....	8
I.B.2. Origines et sources du chrome dans l'environnement.....	8
I.B.2.1. Les sources naturelles.....	8
I.B.2.2. Les sources industrielles.....	9
I.B.3. Les propriétés physico-chimiques du chrome .....	10
I.B.3.1. Les propriétés physiques.....	10
I.B.3.2. Les propriétés chimiques.....	10
I.B.4. Toxicité du chrome .....	12
I.B.4.1. Historique .....	12

I.B.4.2. Doses létales.....	13
I.B.4.3. Pathologie attribuée au chrome et ses dérivés .....	13
Partie C : Les membranes liquides émulsionnées.	
I.C.1.Introduction .....	16
I.C.2. Les membranes liquides .....	16
I.C.3. Les émulsions.....	18
I.C.3.1. Les types d'émulsions .....	18
I.C.3.2. Agents tensioactifs et émulsions .....	19
I.C.4. Les membranes liquides émulsionnées (MLEs).....	22
I.C.4.1. Principe des membranes liquides émulsionnées.....	22
I.C.4.2. Avantages des membranes liquides émulsionnées.....	23
I.C.4.3. Les inconvénients des membranes liquides émulsionnées.....	24
I.C.4.4. Mécanisme de transfert de masse dans les MLEs .....	25
I.C.4.5. Les étapes opératoires du procédé d'extraction par MLE.....	26
I.C.4.6. Formulation des MLEs dans le cas d'extraction des métaux lourds.....	27
I.C.4.7. Les principaux paramètres influençant l'extraction du Cr(VI) par MLEs.....	28
I.C.4.8. Les méthodes de déstabilisation des émulsions.....	31
Partie D : Les plans d'expériences.....	33
I.D.1. Présentation des plans d'expériences.....	33
I.D.1.1. Aperçu historique.....	33
I.D.1.2. Principe .....	33
I.D.1.3. Formules de codage.....	34
I.D.2. Modélisation par les plans d'expériences .....	36
I.D.2.1. Plans factoriels complets a deux niveaux $2^k$ .....	37
I.D.2.2. Plans d'expériences pour surfaces de réponses.....	44
I.D.3. Plans composites centrés.....	44
I.D.3.1. Propriétés des plans composites.....	44

Chapitre II Techniques et mise en œuvre expérimentale.....	48
II.1.Présentation du matériel .....	48
II.1.1. Produits chimiques .....	48
II.1.1.1. L'extractant TOPO 98%.....	48
II.1.1.2. Solvants .....	49
II.1.1.3. Les surfactants.....	51
II.1.1.4. Les acides.....	52
II.1.2. Matériel .....	52
II.1.2.1. L'agitateur mécanique.....	52
II.1.2.2. L'agitateur Ultra-Turrax.....	52
II.2. Mode opératoire et méthode d'analyse.....	53
II.2.1.Préparation des solutions .....	54
II.2.2. Préparation de l'émulsion.....	54
II.2.3. Procédure d'extraction .....	55
II.2.4. Procédure de déstabilisation de l'émulsion .....	55
Chapitre III Résultats et discussions.....	55
Partie A : Essais Préliminaires.....	56
III.A.1. Etude de l'effet de quelques paramètres physico-chimiques sur l'extraction du Cr(VI) par MLEs.....	56
III.A.1.1. Etude de l'efficacité de l'extraction sans de l'extractant.....	56
III.A.1.2. Optimisation du temps d'agitation.....	57
III.A.1.3. Effet du pH sur l'extraction.....	59
Partie B : Modélisation, optimisation et exploitation du modèle.....	61

## Sommaire

---

III.B.1. Modélisation.....	61
III.B.1.1. Plan d'expérimentation.....	61
III.B.1.2. Elaboration du modèle du premier degré .....	63
III.B.2. Optimisation.....	78
III.B.2.1. Résolution de l'équation du modèle.....	78
III.B.2.2. Exploitation des modèle.....	79
III.B.3. La déstabilisation par traitement thermique.....	85
Conclusion.....	87
Références bibliographiques.....	89
Annexe	



## Liste des figures

Figure I-1 : Diagramme potentiel-pH du chrome (solution aqueuse de chrome de concentration $10^{-2}M$ ) .....	10
Figure I-2 : Les différentes structures du chrome hexavalent .....	11
La figure I-3 : représente le diagramme de distribution des espèces chromates dans l'eau en fonction du pH et de la concentration totale en Cr(VI) .....	12
Figure I-4 : le développement d'un processus tumoral dans une cellule eucaryote par le chrome .....	15
Figure I-5 : Schéma du principe de fonctionnement d'une membrane liquide.....	17
Figure I-6 : Représentation schématique des deux types d'émulsions simples (E/H et H/E)...	18
Figure I-7 : Représentation schématique des deux types d'émulsions doubles (E/H/E et H/E/H).....	19
Figure I-8: Schéma représentatif d'une molécule amphiphile.....	20
Figure I-9 : Schéma représentant le principe de mise en œuvre des membranes liquides émulsionnées .....	23
Figure I-10: Schéma représentant le mécanisme du transport actif dans une MLE.....	25
Figure I-11: Représentation des étapes opératoires du procédé d'extraction par MLE .....	26
Figure I-12 : Effet de la concentration initiale sur le taux d'extraction Cr(VI) par MLE, dans les conditions optimales .....	28
Figure I-13 : Effet de la concentration d'extractant sur le taux d'extraction du Cr(VI) .....	29
Figure I-14: Effet de la vitesse d'agitation dans la phase d'alimentation sur le taux d'extraction du Cr(VI) .....	30
Figure I-15: (a) Structure du TOPO et (b) Mécanisme d'extraction du Cr(VI) par MLEs en utilisant le TOPO comme extractant dans un milieu acide .....	31
Figure I-16 : Représentation d'un processus considéré comme boîte noire.....	33
Figure I-17 : Variables centrées réduites.....	35
Figure I-18 : Disposition des points expérimentaux d'un plan $2^3$ .....	37

Figure II-1: Structure chimique de l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO).....	48
Figure II-2 : Structure chimique du toluène.....	49
Figure II-3 : Structure chimique de l'acétone.....	50
Figure II- 4 : Structure chimique du Span80.....	51
Figure II-5 : Structure chimique du Tween 80.....	51
Figure II-6 : Agitateur orbital( Gel 3005).....	52
Figure II-7 : L'agitateur Ultra-Turrax.....	53
Figure II-8 : Principe de fonctionnement d'ultra-turrax.....	53
Figure II-9 : Courbe d'étalonnage absorbance=f([Cr]).....	55
Figure III-1: Evolution du rendement d'extraction du Cr(VI) en fonction du temps (Solvant = toluène).....	58
Figure III-2: Evolution du rendement d'extraction du Cr(VI) en fonction du temps (solvant= huile de tournesol).....	59
Figure III-3 : Effet du pH sur l'extraction du Cr(VI) (Solvant = toluène).....	59
Figure III-4:Effet du pH sur l'extraction du Cr(VI) (Solvant = huile de tournesol).....	60
Figure III-5 : Comparaison entre les valeurs des réponses prédites et celles données par l'expérience.....	69
Figure III-6 : Diagramme des résidus.....	70
Figure III-7 : Représentations graphiques des effets principaux des paramètres opératoires ( $\frac{V_{ext}}{V_{emul}}$ , [Cr(VI)], % extractant).....	71
Figure III-8 : Représentation de l'interaction entre $[Cr(VI)]_0$ et le rapport volumique $\frac{V_{ext}}{V_{emul}}$ avec la valeur minimale de la quantité d'extractant (-1).....	71
Figure III-9 : Représentation de l'interaction entre $[Cr(VI)]_0$ et le rapport volumique $\frac{V_{ext}}{V_{emul}}$ avec la valeur maximale de la quantité d'extractant (+1).....	72
Figure III-10 : Représentation de l'interaction entre $[Cr(VI)]_0$ et la quantité d'extractant avec la valeur minimale du rapport volumique ( $\frac{V_{ext}}{V_{emul}}$ ) (-1).....	72

Figure III-11 : Représentation de l'interaction entre $[\text{Cr(VI)}]_0$ et la quantité d'extractant avec la valeur maximale du rapport volumique $(\frac{V_{ext}}{V_{emul}}) (+1)$ .....	73
Figure III-12: Diagramme des résidus.....	78
Figure III-13 : Surface de réponses dans le plan $x_1$ - $x_2$ ( $x_3 = 0.73$ ; Solvant organique).....	80
Figure III-14 : Isoréponses dans le plan $x_1$ - $x_2$ ( $x_3 = 0.73$ ; Solvant organique).....	81
Figure III-15 : Surface de réponse dans le plan $x_1$ - $x_2$ ( $x_3 = +1$ ; Solvant végétal).....	82
Figure III-16 : Isoréponses dans le plan $x_1$ - $x_2$ ( $x_3 = +1$ ; Solvant végétal).....	83
Figure VII-17 : Surface de réponse dans le plan $x_2$ - $x_3$ ( $x_1 = -1$ ; Solvant végétal).....	83
Figure III-18 : Isoréponses dans le plan $x_2$ - $x_3$ ( $x_1 = -1$ ; Solvant végétal).....	84
Figure III-19 : Surface de réponse dans le plan $x_2$ - $x_3$ ( $x_1 = 1$ , Solvant végétal).....	84
Figure VII-20 : Isoréponses dans le plan $x_2$ - $x_3$ ( $x_1 = 1$ ; Solvant végétal).....	85

## Liste des tableaux

Tableau I-1 : Propriétés de l'agent tensioactif en fonction de sa valeur HLB.....	21
Tableau I-2 : Les différents composants de MLE pour l'extraction des métaux.....	27
Tableau I-3 : Matrice de planification des expériences d'un plan factoriel $2^3$ .....	37
Tableau I-4 : Valeurs de $\alpha$ et de $N_0$ selon les propriétés recherchées pour le plan composite.....	46
Tableau II-1 : Propriétés physiques du TOPO.....	48
Tableau III-1 : Valeur des paramètres fixés lors des expériences.....	63
Tableau III-2 : Les valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.....	64
Tableau III-3 : Matrice des expériences.....	64
Tableau III-4 : Matrice des expériences pour $k=3$ et $N=8$ .....	66
Tableau III-5 : Valeurs des rendements au centre du domaine d'étude.....	66
Tableau III-6: Valeurs des coefficients de l'équation de régression.....	67
Tableau III-7 : Valeurs des variances de reproductibilité et des écarts quadratiques des coefficients (dans le cas des deux solvants).....	67
Tableau III-8 : Valeurs des $t_j$ calculés du test de Student.....	68
Tableau III-9: Les erreurs entre les rendements donnés par le modèle et ceux mesurés.....	70
Tableau III-10 :Matrice des expériences.....	75
Tableau III-11: Valeurs des coefficients des deux modèles.....	76
Tableau III-12 : Matrice de dispersion $[X^T X]^{-1}$ .....	76
Tableau III-13 : Valeurs des $t_j$ calculées du test de Student.....	77
Tableau III-14 : Calcul des résidus.....	79
Tableau III-15 : Les résultats expérimentaux et théoriques de la concentration en Cr dans la phase interne.....	88

## Liste des abréviations

COVs : Composés Organiques Volatils.

MLV : Membrane Liquide Volumique.

MLS : Membrane Liquide Supportée.

MLE : Membrane Liquide Emulsionnée.

E/H : Eau dans l'Huile .

H/E : Huile dans l'Eau.

E/H/E : Eau dans l'Huile dans l'Eau.

H/E/H : Huile dans l'Eau dans l'Huile.

HLB : Balance Hydrophile/Lipophile.

$m_1$  : masse du tensioactif 1 dans le mélange.

$m_2$  : masse du tensioactif 2 dans le mélange.

$HLB_1$  : valeur HLB du tensioactif 1.

$HLB_2$  : valeur HLB du tensioactif 2.

TOA : Trioctylamine.

TOPO : Oxyde de trioctylphosphine.

TBP : Tributylphosphate.

DTPA : Acide diethylenetriamie pentaacétique.

PC 88A : Acide 2-ethylhexyl-2 -ethylhexy phosphonique.

D2EHPA : Acide di-(2-ethylhexyl) phosphirique.

Span-80 : Sorbitanmonooleate.

Tween80 : Polysorbate 80.

## Symboles

$V_{ext}/V_{emul}$  : rapport volumique entre la phase extreme et l'emulsion.

$x_1, x_2, \dots, x_k$  : variables centrées réduites ou variables codées.

$Z_1, Z_2, \dots, Z_k$  : facteurs contrôlés (variables réelles).

$Z_1^\circ, Z_2^\circ, \dots, Z_k^\circ$  : variables réelles correspondants au centre du plan ou parfois niveau fondamental.

$\Delta Z_j$  : l'unité ou intervalle de variation suivant l'axe des  $Z_j$ .

$Z_{max}$  : valeur maximale de la variable réelle.

$Z_{min}$  : valeur minimale de la variable réelle.

$y$  : réponse expérimentale.

$\varepsilon$  : erreur expérimentale.

$f$  : fonction inconnue (modèle théorique) des facteurs influents.

$b_0$  : terme constant de l'équation de regression.

$b_j$  : effets lineaires.

$b_{uj}$  : effets d'interactions.

$b_{jj}$  : effets quadratiques.

$[I]$  : est la matrice identité.

$[X]^T$  : la matrice transposée de la matrice  $[X]$ .

$[X^T . X]^{-1}$  : La matrice inverse de la matrice  $[X^T . X]$ .

$k$  : est le nombre de facteurs étudiés.

$\bar{y}$  : moyenne des résultats des essais.

$S_{repr}^2$  : la variance de reproductibilité.

$S_{bj}$  : l'écart quadratique moyen.

$C_{jj}$  : les éléments de la diagonale de la matrice de dispersion  $(X^T X)^{-1}$ .

$f_1$  et  $f_2$  : les nombres de degrés de liberté.

$\alpha$  : le niveau de signification choisi.

$S_{rep}^2$  : la variance de reproductibilités.

$\lambda$  : le nombre de coefficients significatifs.

$\hat{y}$ : Réponses calculées à partir du modèle.

$R^2$ : Coefficient de détermination.

$\overline{R^2}$ : Coefficient de regression corrigé.

$N_f = 2^k$  est le nombre d'essais du plan factoriel.

$N_\alpha = 2 \cdot k$  est le nombre d'essais du plan en étoile.

$N_0$ : le nombre d'essais au centre.

$N$ : le nombre total d'essais.

## **Introduction générale**



## Introduction générale

Les ressources en eau, menacées par les activités humaines, industrielles et agricoles, et par l'évolution climatique, sont devenues un enjeu majeur, auquel le monde entier attache aujourd'hui une très grande importance.

Il est clair pour tous que tout rejet polluant, en particulier toxique, peu ou pas biodégradable, est une menace et une complication pour l'or bleu (eau). Il convient donc de réduire au maximum les émissions de polluants au niveau des effluents. Aujourd'hui, la préservation de notre environnement et celle de nos ressources en eau, dépendent de notre capacité à traiter les eaux usées avant leur retour dans la nature.

Depuis un siècle, l'effet conjugué des avancées biotechnologiques et de la réglementation plus stricte contre les rejets dans l'environnement, a conduit l'évolution de l'industrie chimique vers des concepts plus respectueux de l'environnement.

Au cours de ces dernières années, on attache de plus en plus d'intérêt pour le développement de procédés innovants d'extraction des métaux lourds toxiques à l'état de traces. Les procédés membranaires, en particulier, celui employant les membranes liquides émulsionnées, représente une technique alternative pour le traitement des solutions diluées. Cette dernière offre plus d'avantages que l'extraction liquide-liquide classique, notamment, la diminution des quantités de solvant impliquées.

Le chrome est largement employé dans la fabrication des alliages, les traitements métalliques contre la corrosion et autres attaques oxydantes. Cet élément est également utilisé dans les industries chimiques où il sert de catalyseur dans les synthèses organiques, dans l'industrie des peintures et colorants, dans l'industrie du bois et du pétrole et dans la production de films photographiques et de cassettes magnétiques. Une autre source importante de pollution industrielle des eaux par le chrome est l'industrie du cuir où les sels de chrome sont largement utilisés comme agent de tannage pour les peaux. Sous sa forme hexavalente, le chrome est encore plus dangereux à cause de sa mobilité élevée en solution. Vu son utilisation excessive depuis sa découverte, des quantités importantes de déchets chromés sont produites chaque année et rejetés dans l'environnement.

L'objectif de ce travail est l'application du procédé d'extraction du chrome (élément toxique) par membranes liquides émulsionnées. L'idée est de substituer le solvant organique classiquement utilisé dans ce type de procédé (toluène), par un solvant végétal biosourcé (huile de tournesol).

La méthode de planification des expériences permet de construire des modèles de simulation sur la base des observations expérimentales. Le but étant de minimiser le nombre d'essais pour mener à bien l'étude pour la prévision et l'optimisation du procédé en question.

Ce mémoire est essentiellement structuré en trois chapitres. Le premier, incluant quatre parties, est consacré à la synthèse bibliographique et regroupe des notions de base sur la chimie et le développement durable, le chrome, les membranes liquides émulsionnées et les plans d'expériences. Le second chapitre est consacré à la mise en œuvre expérimentale. Quand au troisième chapitre dédié aux résultats et discussions, il est structuré à son tour, en deux parties, la première englobe les résultats de l'étude préliminaire permettant de fixer quelques paramètres physico-chimiques influents l'extraction du chrome par les membranes liquides émulsionnées (MLEs). La deuxième comprend la modélisation mathématique, l'optimisation et l'exploitation des modèles obtenus.

Une conclusion résumant les résultats les plus importants, relatifs à cette étude, termine ce mémoire.

**Chapitre I**  
**Revue bibliographique**

## **Chapitre I**

### **Revue bibliographique**

#### **Partie A : Chimie et développement durable**

##### **I.A.1. Introduction**

La production de déchets dangereux contenant des métaux lourds (chrome, cadmium, mercure.....) provenant des industries (métallurgie, tannerie, galvanisation,...etc.) est devenue un grave problème partout dans le monde surtout lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau.

Leurs impacts sur l'environnement se manifestent, non seulement par leur toxicité énormément néfaste pour le milieu aquatique, mais également par leurs accumulations au fil de la chaîne alimentaire qui menace directement la santé des êtres vivants.

Face à la crise écologique, il est nécessaire de penser à l'écodéveloppement. L'homme a parfaitement les moyens d'assumer un développement durable, de répondre aux besoins du présent, sans compromettre la possibilité pour les générations à venir de satisfaire les leurs. La notion de développement durable implique incontestablement des limites. Il ne s'agit pourtant pas de limites absolues mais de celles qu'imposent l'état actuel de nos techniques et de l'organisation sociale ainsi que de la capacité de la biosphère à supporter les effets de l'activité humaine. Mais nous sommes capables d'améliorer nos techniques et notre organisation sociale de manière à ouvrir la voie à une nouvelle ère de croissance économique [1].

Nous, en tant que spécialistes du génie de l'environnement, nous devons intégrer l'industrie chimique, qui est parfois considérée comme peu respectueuse de la nature, dans le développement durable en réduisant ou en éliminant l'utilisation ou la formation de substances dangereuses, à tous les stades de vie du produit. Il s'agit d'aller vers des procédés chimiques plus propres et donc plus respectueux de l'environnement.

##### **I.A.2. Chimie durable**

Le concept de la chimie durable est né à la fin des années 90 aux Etats-Unis mais jusqu'au début des années 2000, la chimie verte faisait face à des blocages culturels et financiers [2]. Avec le rapprochement du pic pétrolier, les considérations environnementales

et climatiques de plus en plus prises en compte, la tendance a commencé à changer. « Nous vivons dans un monde fini » disait Paul Valéry au début du XXe siècle, nous en prenons conscience aujourd'hui.

### **I.A.2.1. Définition**

Le mot « Chimie verte » vient de la traduction du mot anglais «green chemistry », qui désigne la production à partir de matières végétales.

Ce concept repose sur quatre grandes idées [3] :

- La première, fondatrice, est d'utiliser au maximum la matière première pour l'économiser et générer le moins possible de sous-produits, ces derniers devant être recyclables. Il faut également privilégier les matières premières renouvelables aux matières premières fossiles.
- La deuxième est de remplacer les solvants toxiques et dangereux, tels que le chloroforme, le benzène, le trichloréthylène, par des solvants propres tels que les solvants végétaux, le CO<sub>2</sub> supercritique ou l'eau sous pression.
- La troisième concerne l'énergie, pour une meilleure utilisation en termes de rendement, d'économie de sources et de rejets.
- La dernière traite des déchets et des effluents, il y en aura toujours, il faut donc, lors de la conception de procédés industriels, faire en sorte qu'ils puissent constituer une matière première recyclable et rendre inerte, c'est-à-dire non réactive, la quantité minimale de déchets qui resterait.

### **I.A.2.2. Les douze principes de la Chimie Durable**

Les principes de base pour développer une chimie qui a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire, voire d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses et soit, de fait, plus respectueuse de l'environnement sont [2, 4]:

1. La prévention de la pollution à la source en évitant la production de résidus.
2. Maximiser l'économie atomique en optimisant l'incorporation des réactifs dans le produit final.

3. La conception de synthèses moins dangereuses grâce à l'utilisation de conditions douces et la préparation de produits peu ou pas toxiques pour l'homme et l'environnement.
4. La conception de produits chimiques moins toxiques avec la mise au point de molécules plus sélectives et non toxiques impliquant des progrès dans les domaines de la formulation et de la vectorisation des principes actifs et des études toxicologiques à l'échelle cellulaire et au niveau de l'organisme.
5. La recherche d'alternatives aux solvants polluants et aux auxiliaires de synthèse.
6. La limitation des dépenses énergétiques avec la mise au point de nouveaux matériaux pour le stockage de l'énergie et la recherche de nouvelles sources d'énergie à faible teneur en carbone.
7. L'utilisation de ressources renouvelables à la place des produits fossiles. Les analyses économiques montrent que les produits issus de la biomasse représentent 5 % des ventes globales de produits chimiques et pourraient atteindre 10 à 20 % en 2010. Plus de 75 % de l'industrie chimique globale aurait alors pour origine des ressources renouvelables.
8. La réduction du nombre de dérivés en minimisant l'utilisation de groupes protecteurs ou auxiliaires.
9. L'utilisation des procédés catalytiques de préférence aux procédés stœchiométriques avec la recherche de nouveaux réactifs plus efficaces et minimisant les risques de manipulation et de toxicité.
10. La conception des produits en vue de leur dégradation finale dans des conditions naturelles ou forcées, de manière à minimiser l'incidence sur l'environnement.
11. La mise au point des méthodologies d'analyses en temps réel pour prévenir la pollution, en contrôlant le suivi des réactions chimiques. Il s'agit d'être capable de détecter et si possible de quantifier, la présence d'agents chimiques et biologiques réputés toxiques à l'état de traces.
12. Le développement d'une chimie fondamentalement plus sûre pour prévenir les accidents, explosions, incendies et émissions de composés dangereux.

### **I.A.3. Application de la chimie verte**

#### **I.A.3.1. Les solvants organiques et les solvants végétaux**

La chimie verte passe d'abord par l'utilisation de molécules dérivées du pétrole moins nocives. Elle cherche aussi et surtout à les remplacer par des substances d'origine végétale. La plupart des solvants utilisés dans l'extraction liquide-liquide, sont des composés organiques volatils (COVs) qui peuvent donc se disperser facilement dans l'environnement. Cela s'accompagne tout le temps de risques car ils sont très souvent inflammables. De plus, ils sont généralement nocifs du point de vue de l'écologie et de la santé (beaucoup présentent à la fois une toxicité aiguë et une toxicité chronique). Ces inquiétudes sont d'autant plus justifiées que les solvants sont utilisés en grandes quantités [5] :

- 35% des COVs libérés dans l'atmosphère sont des solvants.
- 80 à 90% des déchets générés par l'industrie chimique proviennent du solvant utilisé.
- L'utilisation de solvant est responsable de la moitié des émissions de gaz à effet de serre.

Des solvants alternatifs à ceux rencontrés "classiquement" en procédés d'extraction ont été proposés tels que les huiles végétales (huile de palme, tournesol...). Ils sont utilisés comme remplaçants pour les traditionnels COVs (cyclohexane, toluène, heptane...) et constituent un domaine de recherche très actif [6].

Les solvants végétaux ont, en effet l'avantage d'être généralement recyclables et biodégradables.

#### **I.A.3.2. L'extraction et la quantité de déchets produits**

Dans la plupart des procédés d'extraction, il est impossible de se passer de solvant. Cependant, la quantité de déchets produits est souvent liée au nombre d'étapes nécessaires. Il apparaît donc très clairement que réduire ce nombre aboutit à une diminution nette de la production de déchets.

Dans le cas des processus membranaires présentent plusieurs avantages, comparés à l'extraction liquide-liquide. Ils sont nettement moins consommateurs de solvants organiques, ce qui est un critère important, tenant compte des contraintes de protection de

l'environnement et de limitation des rejets toxiques. Ces procédés permettent un fonctionnement en une seule étape, puisque les deux étapes d'extraction et de réextraction se font de manière couplée aux deux interfaces.



## Chapitre I

### Partie B : Généralités sur le chrome

#### I.B.1. Introduction

Le chrome a été découvert en 1797 par le chimiste français Nicolas Louise Vauquelin. Le nom dérive du mot grec chroma qui signifie couleur. Le nom a été attribué à cause de la grande diversité de couleurs des composés du chrome [7].

Très répandu dans la nature, c'est le 21<sup>ème</sup> élément le plus abondant dans la croûte terrestre avec 0,035%. Ses minéraux les plus importants sont la chromatite  $\text{CaCrO}_4$  et la chromite  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  [8].

Ses premières utilisations apparurent avec l'élaboration des pigments vers l'année 1800 en France, en Allemagne et en Angleterre. Après quelques années, le chrome a été largement utilisé dans diverses applications industrielles exploitant ses couleurs et aussi d'autres qualités telles que : sa solidité, sa dureté, sa résistance à la corrosion et les capacités oxydantes de certaines de ses formes [9].

Vu son grand nombre de qualités, le chrome est de plus en plus utilisé, dans le monde depuis sa découverte, par conséquent des quantités importantes de déchets chromés sont produites chaque année et rejetées dans l'environnement. En faible quantité, le chrome sous sa forme trivalent est indispensable pour la vie humaine, par contre, une exposition répétée et régulière au chrome hexavalent peut induire une toxicité aigüe et grave pour la santé.

#### I.B.2. Origines et sources du chrome dans l'environnement

Le chrome présent dans l'environnement a pour origine, d'une part des sources naturelles, et d'autre part des activités industrielles.

##### I.B.2.1. Les sources naturelles

Les principales sources d'émission naturelles de chrome sont par ordre d'importance [8] :

- Altération et érosions des roches: Environ  $50.10^3$  tonnes de chrome/an sont libérées suite à l'altération et l'érosion des roches.

- Emission volcanique: Environ  $4.10^3$  tonnes de chrome/an sont rejetées lors des émissions volcaniques.

### **I.B.2.2. Les sources industrielles**

Le chrome est, le plus souvent, extrait d'un minerai de type oxyde mixte  $Fe Cr_2 O_4$  : la chromite. Les utilisations industrielles de ce métal sont nombreuses et conduisent, pour certaines, à de graves pollutions environnementales.

Les industries qui utilisent le chrome sont multiples : la fabrication des alliages, les traitements métalliques contre la corrosion et autres attaques oxydantes et ce, depuis la fin du dix-neuvième siècle. Cet élément est également utilisé dans les industries chimiques où il sert de catalyseur dans les synthèses organiques [10], dans l'industrie des peintures et colorants, dans l'industrie du bois et du pétrole [11], et dans la production de films photographiques et de cassettes magnétiques [10,12]. Une autre source importante de pollution industrielle des eaux naturelles par le chrome est l'industrie du cuir où les sels de chrome sont largement utilisés comme agent de tannage pour les peaux [13].

Des stockages inadaptés ou des infrastructures défaillantes sont à l'origine de graves pollutions industrielles. On estime, les rejets anthropiques, dans les différents compartiments de la biosphère à [8]:

- $30.10^3$  tonnes par an de chrome émis dans l'atmosphère ;
- $140.10^3$  tonnes par an de chrome rejeté dans les eaux de surface ;
- $900.10^3$  tonnes par an de chrome rejeté dans les sols.

Ce rejet important du chrome d'origine anthropique dans les eaux de surface est assez problématique car ce compartiment de la biosphère est très utilisé par l'homme.

Par ailleurs, au cours de ces dernières années, dans de nombreux pays, les quantités de chrome rejeté dans le milieu naturel sont devenues fortement réglementées [13]. La valeur limite de concentration du chrome dans les rejets, retenue par les autorités algériennes, par exemple, est de 0,5 mg/L [14].

### I.B.3. Les propriétés physico-chimiques du chrome

#### I.B.3.1. Les propriétés physiques

Le chrome est un métal dur, d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Sa masse atomique est de 51,996 g/mol, sa densité de 7,14 g/cm<sup>3</sup>, son point de fusion est de 1840 °C et son point d'ébullition est de 2642 °C. Il appartient aux éléments de la première série du groupe (VIB) du tableau périodique, il existe sous plusieurs états d'oxydation : du Cr(0) de forme métallique jusqu'au Cr(VI) de forme ionique. Il est obtenu à partir du minerai par transformations successives en chromate, bichromate, puis en oxyde, ce dernier étant réduit au moyen de l'aluminium en poudre.

#### I.B.3.2. Les propriétés chimiques

Le chrome peut exister sous plusieurs formes chimiques avec des degrés d'oxydation s'étendant de 0 à +6. Dans l'environnement le chrome préexiste principalement sous deux formes stables, le chrome trivalent et le chrome hexavalent, espèces chimiques dont la présence est surtout liée à l'état oxydo-reducteur du milieu naturel. La figure I-1 résume les états d'oxydation possible du chrome en milieux aqueux, en fonction du pH.

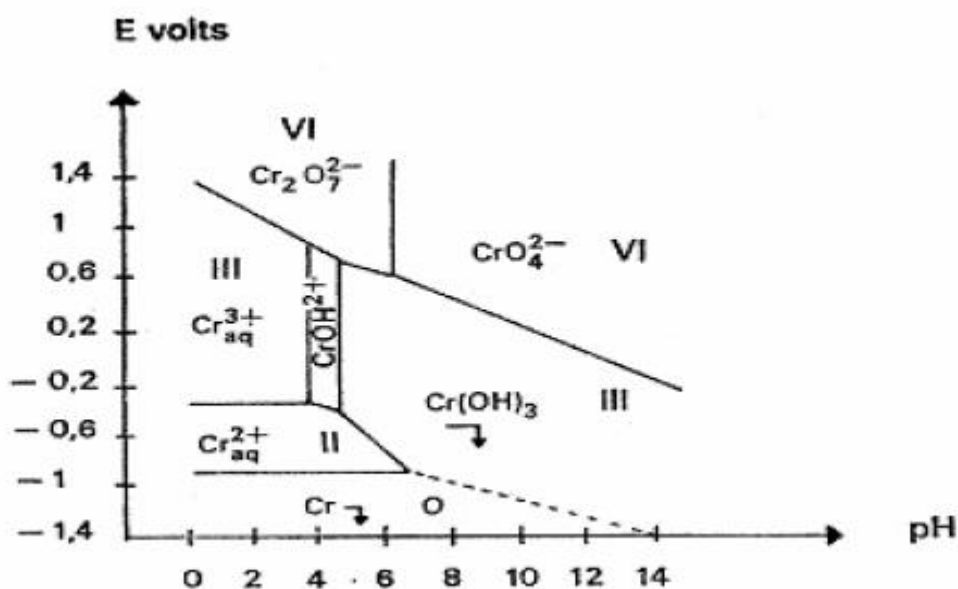
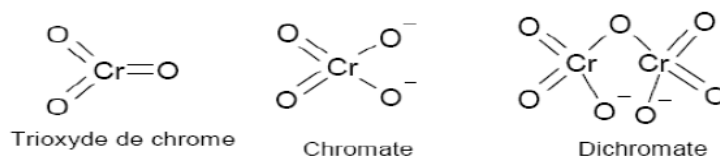


Figure I-1 : Diagramme potentiel-pH du chrome (solution aqueuse de chrome de concentration 10<sup>-2</sup>M) [7]

### a. Le chrome hexavalent

Dans le milieu naturel, le chrome(VI) est fortement mobile, c'est un puissant oxydant, il présente une très grande solubilité qui lui confère cette grande mobilité en milieu aqueux, il se trouve essentiellement sous formes d'oxo-anions comme le montre la figure I-2 [15].



**Figure I-2 : Les différentes structures du chrome hexavalent [7]**

Les différents équilibres existant entre les espèces du chrome (VI) ont été décrits dans la littérature [16] et sont résumés ainsi :

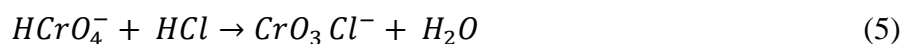


L'équilibre de dimérisation, représenté par l'équation (2), entre la forme monomère  $HCrO_4^-$  et la forme dimère  $Cr_2O_7^{2-}$  ne dépend pas du pH dans la zone de pH compris entre 2 et 4,5, mais uniquement de la concentration totale du chrome (VI).

En milieu très acide, en présence d'acide nitrique ou d'acide perchlorique, on peut avoir la formation de l'acide chromique ( $H_2CrO_4$ ) selon le mécanisme réactionnel suivant:

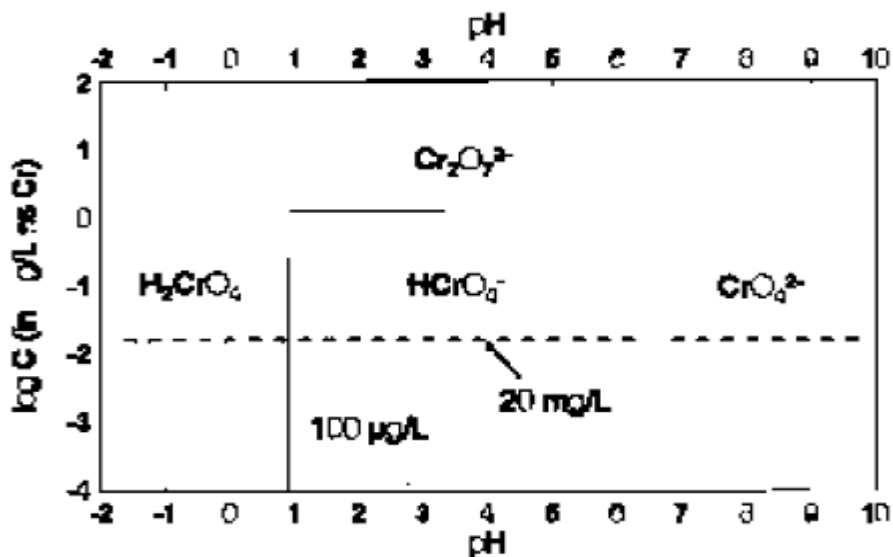


En présence d'acide chlorhydrique (à  $pH < 0,5$ ) la forme prédominante est  $CrO_3Cl^-$  :



La solubilité du chrome (VI) dans l'eau peut être très importante mais tout dépend du cation auquel il est associé.  $K_2CrO_4$  par exemple, présente une solubilité de  $38,96 \text{ g.L}^{-1}$  à

20°C alors que les sels  $\text{PbCrO}_4$  et  $\text{CaCrO}_4$  présentent des solubilités beaucoup moins importantes qui sont de l'ordre de  $0,005 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  à 18 °C et  $50 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  à 25°C.



La figure I-3 : représente le diagramme de distribution des espèces chromates dans l'eau en fonction du pH et de la concentration totale en Cr(VI) [17]

#### I.B.4. Toxicité du chrome

##### I.B.4.1. Historique

Les risques associés à l'emploi des dérivés chromiques sont apparus à la suite de multiples atteints par des cancers du poumon reporté en Allemagne en 1930, chez des ouvriers d'industrie de production de chromates [18].

Au début des années 1970, des travaux épidémiologiques effectués aux états unis d'Amérique, ont montré l'augmentation du risque d'exposition au cancer des poumons chez les employés des usines de production de chromates et d'industrie de fabrication des pigments à base de chrome [19].

En 1978, Adason et Bowden [20] ont reporté la mort de 12 personnes après l'application d'un onguent dans lequel le soufre était remplacé par un dérivé du chrome hexavalent.

#### **I.B.4.2. Doses létales**

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III). Ce dernier, à de très faibles doses, est même un élément essentiel pour les êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique, comme activateur de l'insuline [21, 22].

L'intoxication par le chrome peut être accidentelle par manque d'hygiène, surtout dans les lieux de travail, ou volontaire dans une tentative de suicide. L'ingestion d'un sel de chrome (VI) ou chrome (III) cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux [8]. Généralement la mort peut survenir pour des doses comprises entre 100 et 300 mg. Après ingestion, les premiers signes d'une gastro-entérite hémorragique apparaissent, suivis d'une insuffisance hépatocellulaire avec ictère et syndrome de coagulation intercellulaire disséminée.

Les tests de toxicités effectués sur différents organismes, ont montrés que des concentrations supérieures à 100 mg de Cr(VI)/Kg de poids peuvent devenir létales pour l'homme [23]. La CL50 (concentration de toxicité provoquant la mortalité de 50 % de la population testée en expérience, à la fin d'un temps donné) chez les souris est de 32 mg/Kg et est de 11 mg/Kg chez le lapin [11].

#### **I.B.4.3. Pathologie attribuée au chrome et ses dérivés**

##### **I.B.4.3.1. Lésions cutanées**

Un contact avec du chrome contenu dans l'eau, des poussières ou des particules de sol provoquent des allergies cutanés [22].

Les dérivés du chrome peuvent conduire à des lésions caractéristiques appelées « pigeonneau » ou « rossignol ». Elles débutent par des fissures douloureuses qui s'accroissent progressivement et deviennent des ulcérations et outre ces lésions typiques, on peut observer

des dermatoses eczématiformes, et dans certains cas, il y a développement d'une dermatose de contact d'origine allergique, et plus rarement de l'acné.

#### **I.B.4.3.2. Lésions pulmonaires**

Des inhalations prolongées du chrome, induisent des cancers broncho-pulmonaires chez les personnes en contact dans leur vie professionnelle, principalement dans les industries de production de dichromate et des pigments [11,21].

Une étude sur les effets cancérigènes du chrome a conduit à un principe probable d'action au niveau des cellules. Contrairement au Cr(III), le Cr(VI) traverse plus rapidement la peau et les membranes cellulaires à l'intérieur desquelles il est rapidement réduit en Cr(III). La substance agissant au niveau des sites actifs est très probablement le Cr(III). Ensuite, ce serait l'interaction directe entre le Cr(III) et le matériel génétique ou processus génétiques qui serait à la base de l'effet cancérigène [21] (Voir figure I-4). Cet effet a lieu aussi bien sur les humains que sur les animaux de laboratoire, et des études *in vitro* montrent qu'il est également responsable de toxicité génétique sur des bactéries ( *E. Coli* et *S. Thyphymirium*), des champignons et des cellules animales [11, 21].

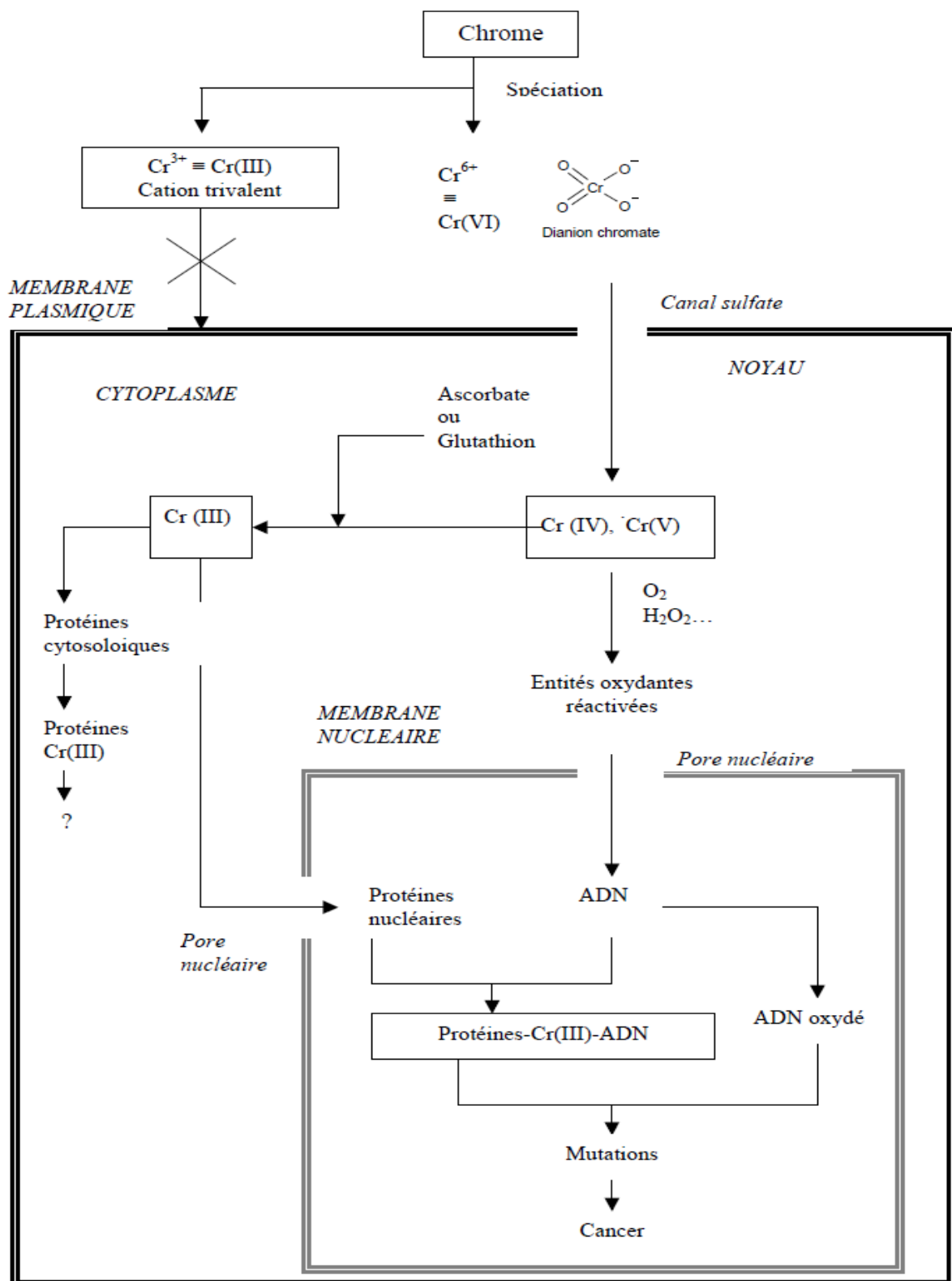


Figure I-4 : le développement d'un processus tumoral dans une cellule eucaryote par le chrome [21]



## **Chapitre I**

### **Partie C**

#### **Les membranes liquides émulsionnées.**

##### **I.C.1.Introduction**

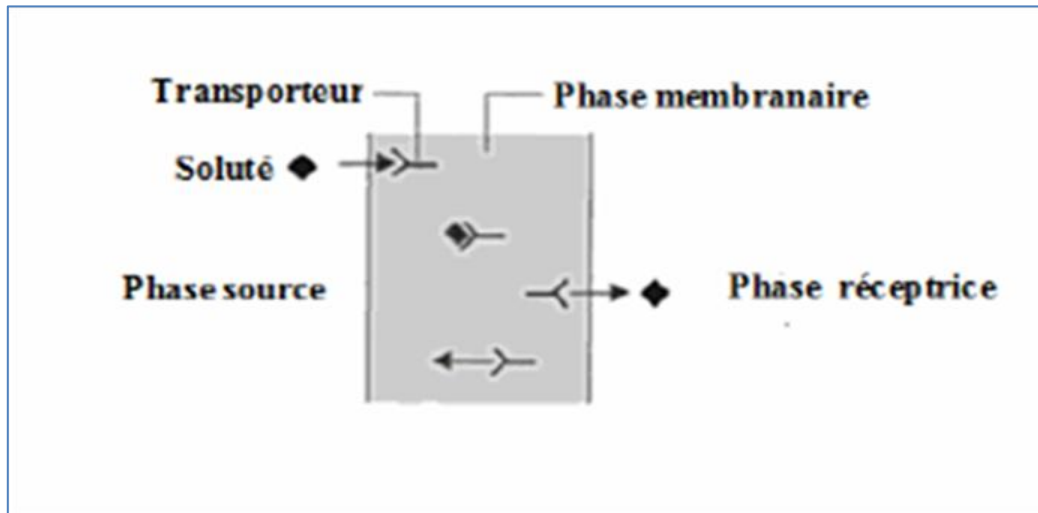
Les procédés de séparation, mettant en œuvre les membranes minérales ou organiques, sont basés sur des propriétés d'une barrière perméable qui sépare deux phases et qui permet le transport sélectif de certaines espèces d'une phase à l'autre. Il s'agit d'une méthode de séparation douce, économique en énergie et respectueuse de l'environnement.

Les procédés à membranes liquides, où la phase membranaire est un milieu liquide, représentent une technique alternative pour le traitement des solutions diluées. Ils offrent plus d'avantages que l'extraction liquide-liquide classiquement utilisée, notamment l'utilisation de petites quantités de solvant et la possibilité d'exploiter des extractants onéreux en raison des faibles pertes de ces derniers.

Ces techniques sont basées sur le transfert de matière à travers une phase liquide (Film membranaire) qui possède la caractéristique d'un solvant d'extraction. Elles ont été proposées pour la récupération et la concentration de nombreux métaux à l'état de traces. L'avantage des membranes liquides est la possibilité de récupérer directement l'espèce transportée dans une nouvelle phase aqueuse de stockage. La phase organique qui est en effet la phase membranaire sélective, n'est pas dans ce cas une phase de stockage, mais seulement une phase de transit [17].

##### **I.C.2. Les membranes liquides**

Une membrane liquide est une phase organique non miscible à l'eau qui sépare deux phases aqueuses, elle permet la migration d'un soluté contenu dans la phase aqueuse source (alimentation ou phase I) vers la phase aqueuse réceptrice (phase II). Le transfert du soluté s'effectue par diffusion à travers la membrane sous l'effet du gradient de concentration entre les deux interfaces de la membrane (Figure III-1).



**Figure I-5 : Schéma du principe de fonctionnement d'une membrane liquide.**

Les membranes liquides connues classiquement sous ce nom sont de trois types :

- Les membranes liquides volumiques (MLV) : ce type de membrane liquide est le plus utilisé à l'échelle du laboratoire car il est simple à mettre en œuvre. C'est un outil fondamental pour l'étude théorique du phénomène de transport d'une entité chimique donnée. Le principe consiste à mettre en contact une solution organique avec deux solutions aqueuses. L'étude du transport se fait généralement au moyen d'un dispositif composé essentiellement d'un tube en U. Les phases aqueuses et organiques sont agitées séparément afin d'éviter leur mélange.
- Les membranes liquides supportées (MLSs) : dans ce type de membrane, la phase organique est introduite dans différentes formes de support poreux. Le terme membrane liquide supportée définit une phase organique liquide introduite dans les pores de membranes solides poreuses. Des supports polymères poreux et inertes sont utilisés et elles existent le plus souvent sous forme plane ou sous forme de fibre creuse. La phase liquide organique contenant le transporteur (extractant) s'introduit par capillarité dans le support et doit donc être hydrophobe.
- Les membranes liquides émulsionnées (MLEs).

Les membranes liquides émulsionnées sont données, avec plus de détails dans ce qui suit, car elles constituent la technique à laquelle nous nous sommes intéressés dans le cadre de ce travail.

### I.C.3. Les émulsions

Il existe de nombreuses situations où deux liquides non miscibles doivent devenir compatibles de manière que leur mélange puisse être manipulé, administré, utilisé sans démixtion. L'une des techniques les plus répandues consiste à émulsifier une phase dans l'autre en utilisant une agitation mécanique d'une part, et un composé émulsifiant d'autre part. La formulation obtenue, qui est une émulsion, peut le plus souvent être décrite comme une dispersion de gouttelettes de l'une des deux phases dans l'autre. Le liquide dispersé est appelé phase dispersée, interne ou discontinue. L'autre liquide est appelé milieu de dispersion, milieu externe, phase dispersante ou encore phase continue [24].

#### I.C.3.1. Les types d'émulsions

##### a. Emulsions simples

Une émulsion simple est une dispersion d'un liquide en fines gouttelettes dans un autre liquide, les deux liquides étant non miscibles.

On parlera d'émulsion eau dans l'huile E/H (émulsion directe) si la phase continue est une phase grasse, et d'émulsion huile dans l'eau H/E (émulsion inverse) si la phase continue est constituée d'un liquide polaire associé (d'ordinaire, il s'agit d'eau ou d'une solution aqueuse) (Voir figure I-6) [25].

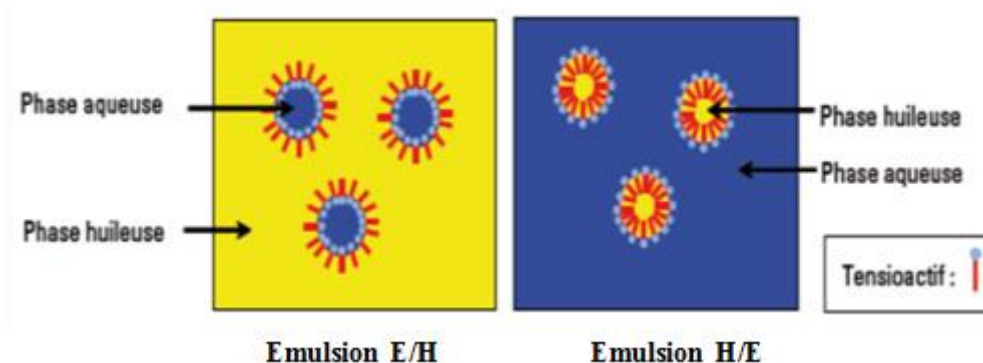


Figure I-6 : Représentation schématique des deux types d'émulsions simples (E/H et H/E)

## b. Emulsions doubles

Les émulsions doubles sont créées par la formation d'une émulsion avec deux phases non miscibles (phase interne et intermédiaire) et puis en dispersant cette émulsion dans une troisième phase (la phase continue).

On parlera d'émulsion eau dans huile dans eau E/H/E (émulsion directe) si la phase intermédiaire est une phase grasse, et d'émulsion huile dans eau dans huile H/E/H (émulsion inverse) si la phase intermédiaire est constituée d'un liquide polaire associé (d'ordinaire, il s'agit d'eau ou d'une solution aqueuse) (Voir figure I-7) [25].

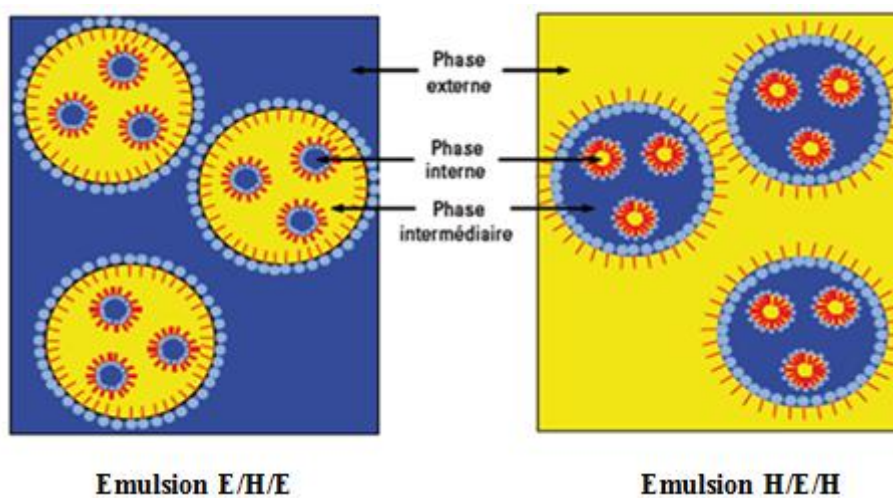


Figure I-7 : Représentation schématique des deux types d'émulsions doubles (E/H/E et H/E/H)

### I.C.3.2. Agents tensioactifs et émulsions

#### a. Les agents tensioactifs

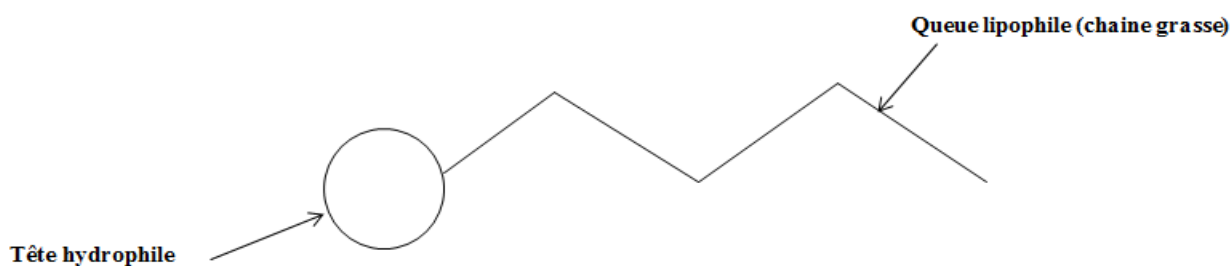
Les agents de surface tensioactifs ou 'surfactants' sont des substances naturelles ou synthétiques dont les molécules possèdent une structure dite amphiphile (Figure I- 8). Ces molécules sont dotées de :

- Une tête polaire, ionisée ou non, qui est capable de développer des interactions de type Van der Waals, acide-base de Lewis et éventuellement Coulombiennes. Cette partie hydrophile possède une affinité pour les surfaces chargées et pour les liquides à fort caractère polaire tels que l'eau ;

- Une partie apolaire, typiquement une chaîne hydrocarbonée (ou "grasse") capable uniquement d'interactions de type Van der Waals et donc ayant peu d'affinité pour l'eau [24].

De par sa structure, le tensioactif tend à s'accumuler dans les zones inter-faciales séparant un liquide polaire associé d'un liquide ou d'un solide non-polaire, ou d'une phase gaz. En s'adsorbant, il confère de nouvelles propriétés d'interface, dont le rôle est très important dans la stabilisation des émulsions ou des mousses.

Les agents tensioactifs sont historiquement répartis selon leur charge en quatre grandes classes, les cationiques, les anioniques, les amphotères et les non ioniques.



**Figure I-8: Schéma représentatif d'une molécule amphiphile.**

### **b. Agent tensioactif, balance hydrophile/ lipophile (HLB) et types d'émulsions**

Les formes d'émulsions ne sont pas nécessairement le résultat du mode de préparation, ni même de la concentration plus ou moins grande de la phase dispersée dans la phase continue, elles sont plutôt dépendantes de la nature de l'agent émulsifiant utilisé selon que la balance hydrophile/lipophile (HLB), est plus hydrophile que lipophile ou inversement.

La balance hydrophile/lipophile (HLB) est une grandeur adimensionnelle traduisant l'importance relative des groupements polaires et de la partie apolaire d'un surfactant. Elle représente donc les affinités relatives de la molécule pour l'eau et pour les milieux organiques. Cette notion s'applique aux tensioactifs non ioniques, mais peut dans une certaine mesure être étendue aux tensioactifs ioniques. Elle permet de classer les tensioactifs selon leur pouvoir émulsifiant, donc de guider au mieux le choix de l'utilisateur afin d'éviter de nombreux essais préliminaires. Les propriétés (d'utilisation) de l'agent tensioactif sont fonction des valeurs HLB comme le montre le tableau I-1 [26].

**Tableau I-1 : Propriétés de l'agent tensioactif en fonction de sa valeur HLB [26]**

Propriété de l'agent tensioactif	HLB <sub>min</sub>	HLB <sub>max</sub>
Anti-moussant	1,5	3
Emulsifiant eau dans l'huile	3	6
Mouillant	7	9
Emulsifiant huile dans l'eau	8	13
Détergent	13	15
Solubilisant	15	20

Les systèmes d'émulsions multiples nécessitent dans certains cas deux agents tensioactifs pour créer une émulsion stable: un lipophile de faible HLB pour stabiliser l'interface E / H et l'autre hydrophile avec une valeur HLB élevée pour l'interface H/E [27].

La HLB de ce mélange peut être calculée par l'équation suivante :

$$HLB_{mélange} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} HLB_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} HLB_2 \quad (6)$$

Avec :

$m_1$  : masse du tensioactif 1 dans le mélange.

$m_2$  : masse du tensioactif 2 dans le mélange.

$HLB_1$  : valeur HLB du tensioactif 1.

$HLB_2$  : valeur HLB du tensioactif 2.

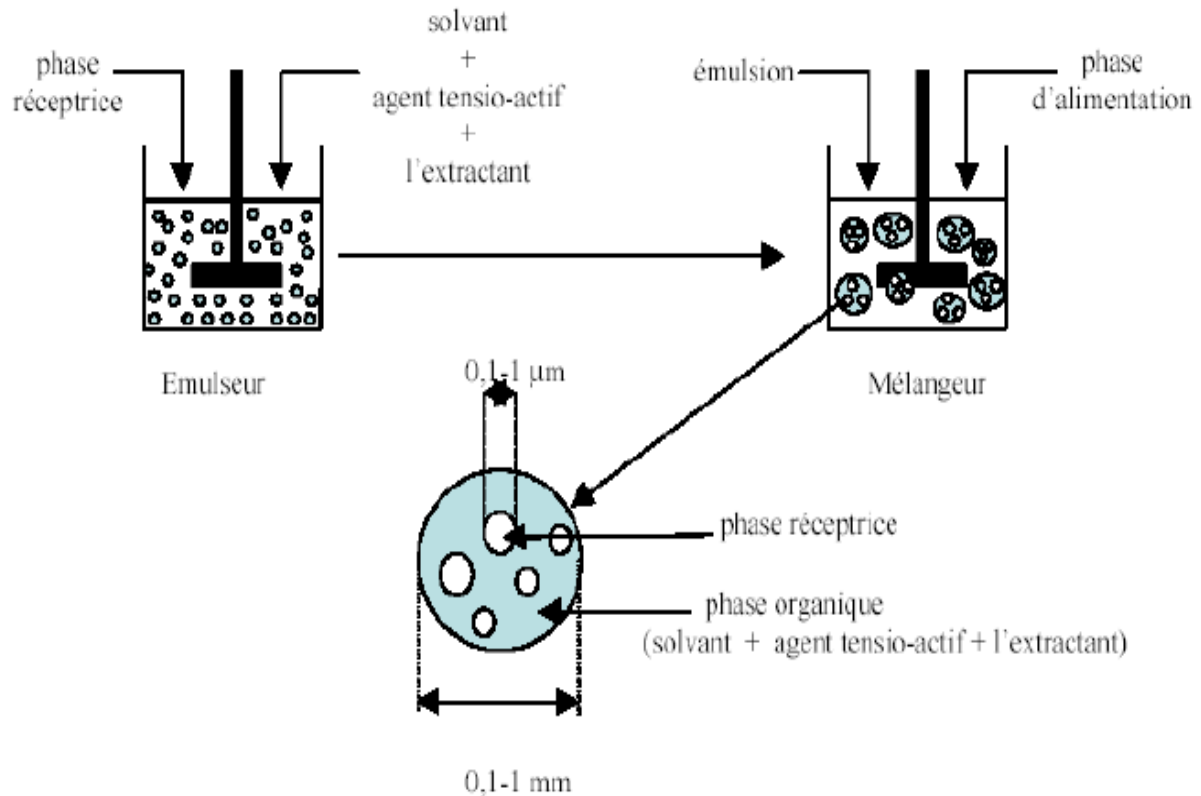
#### **I.C.4. Les membranes liquides émulsionnées (MLEs)**

Les membranes liquides émulsionnées (MLEs), inventées par Li en 1968 [28], étaient considérées comme une technologie de séparation largement étudiée pour des applications potentielles dans des domaines tels que l'hydrométallurgie, génie de l'environnement, biochimie...etc. Grâce à cette technologie, les solutés sont non seulement retirés, mais aussi concentrés.

Les types de produits chimiques qui peuvent être retirés ou récupérés à partir des flux industriels en utilisant les MLEs sont les acides organiques, les phénols, les crésols, les amines, ainsi que les ions métalliques tels que le plomb, le cuivre, le cadmium, le chrome et le mercure....

##### **I.C.4.1. Principe de mise en œuvre des membranes liquides émulsionnées**

Les membranes liquides émulsionnées sont élaborées par la mise en contact d'une phase aqueuse (phase réceptrice) avec un solvant organique contenant un tensio-actif et un extractant (transporteur), le tout est soumis à une forte agitation. Le tensio-actif est choisi de manière à obtenir une émulsion « eau dans l'huile » qui assure « l'encapsulation » de la phase aqueuse dans la phase organique. Dans une deuxième étape l'émulsion est mise en contact avec la phase aqueuse d'alimentation (source). Cette étape est accomplie moyennant une agitation plus douce que lors de la première étape. Le transfert des constituants est effectué de l'extérieur vers l'intérieur (Figure I-9) [17].



**Figure I-9 : Schéma représentant le principe de mise en œuvre des membranes liquides émulsionnées**

#### I.C.4.2. Avantages des membranes liquides émulsionnées

La technique des MLEs offre plusieurs avantages par rapport aux techniques conventionnelles (comme l'extraction liquide-liquide et l'utilisation de membranes solides) tels que [6]:

- Vitesse de transport élevée à travers la couche organique (membrane) ;
- Grande surface de contact ;
- Flux élevés (la diffusivité est plus grande dans les liquides que dans les solides) ;
- 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 plus respectueux de l'environnement) ;
- Possibilité de régénération de la membrane liquide.



### **I.C.4.3. Les inconvénients des membranes liquides émulsionnées**

Le premier inconvénient des MLEs est le gonflement des gouttelettes à cause du phénomène de la pression osmotique. Ce phénomène se produit lorsque l'eau dans la phase extérieure diffuse à travers la phase membranaire organique ce qui augmente le volume de la phase aqueuse interne. L'augmentation du volume de la phase interne conduit à la rupture et la dilution de cette phase concentrée.

Le deuxième problème majeur à cette technique est lié leur stabilité. Une émulsion est un système qui n'est pas à l'équilibre thermodynamique (équilibre thermodynamique = égalité des potentiels chimiques de chaque espèce chimique dans toutes les phases). La stabilité des émulsions n'existe que parce que l'agent d'émulsification est capable de ralentir ou d'inhiber les mécanismes physiques qui conduisent normalement à la démixtion des phases non miscibles.

La déstabilisation des MLEs peut être expliquée par six mécanismes [24,26] :

#### **- Mûrissement d'Ostwald**

À l'issue de l'étape d'émulsification, la population de gouttelettes n'est pas homogène en taille. Les petites gouttelettes se vident au profit des plus grosses et la granulométrie se modifie puisque les classes de faible taille disparaissent. Ce phénomène constitue ce qui est connu sous le nom du mûrissement d'Ostwald.

#### **- Flocculation**

Quelquefois les gouttelettes formées ne restent pas indépendantes les unes des autres, mais tendent à se regrouper pour former des grappes (flocs) qui se séparent plus facilement que les gouttelettes individuelles.

#### **- Sédimentation et crémage**

Le crémage ou la sédimentation ont lieu quand la gravité surpasse l'agitation brownienne. La même goutte est alors soumise au champ de pesanteur terrestre qui tend à imposer un mouvement vers le bas (sédimentation), si la goutte est plus dense que la phase continue, ou vers le haut (crémage), dans le cas contraire.

### - Coalescence

La coalescence est le résultat de fusionnement de deux ou plusieurs gouttes pour former une goutte de diamètre supérieur. Le phénomène se répétant, la phase dispersée finit par disparaître par démixtion et l'on revient au système diphasé de départ.

### - Inversion de phase

L'inversion de phase peut être induite par la variation de la fraction volumique de la phase dispersée ou par variation de la température et/ou addition d'électrolytes.

#### I.C.4.4. Mécanisme de transfert de masse dans les MLEs

Le transfert de masse dans les MLEs est régi par des mécanismes qui varient en fonction du mode d'extraction. On trouve le transport passif (absence d'extractant), le transport facilité actif (présence d'extractant) [6] :

a) Le transport passif est le transport le plus simple : La membrane, sans extractant (complexant), ne présente qu'une barrière physico-chimique et la force motrice du transport est un gradient de potentiel chimique imposé par une différence de concentration entre les deux phases source et réceptrice. Il peut être utilisé pour la récupération de certains composés organiques tels que le phénol, l'acide acétique, l'ammoniaque et les amines.

b) Le transport actif se produit par contre, lorsque des interactions existent entre une molécule du complexant localisée dans la membrane et le soluté à transporter (Figure I-10).

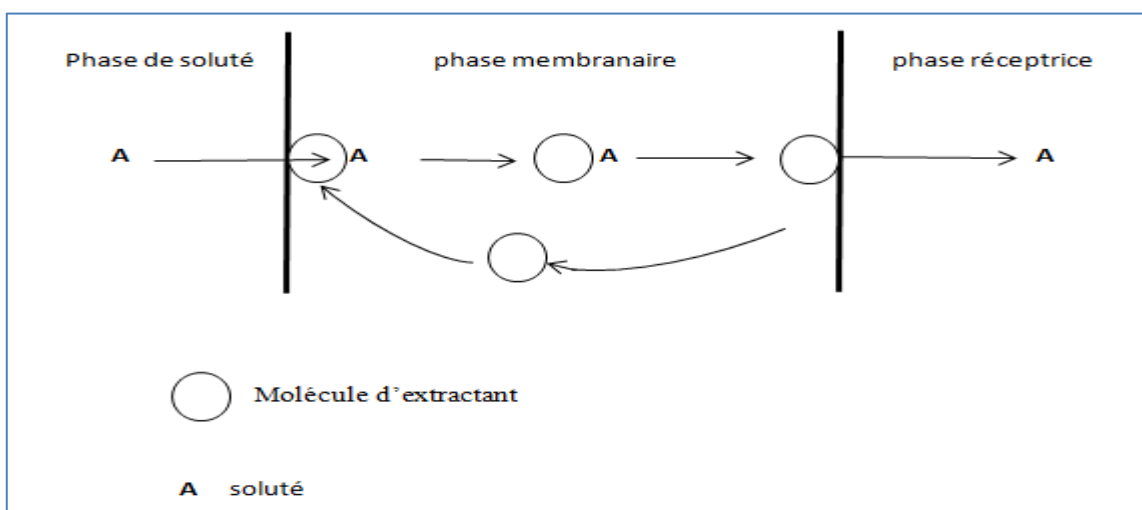


Figure I-10: Schéma représentant le mécanisme du transport actif dans une MLE

### I.C.4.5. Les étapes opératoires du procédé d'extraction par MLE

Le procédé d'extraction par MLE est basé sur quatre étapes (Figure I-11) :

1. Préparation de l'émulsion : elle consiste à disperser la phase aqueuse interne dans la phase organique (phase membranaire) sous une forte agitation ;
2. Extraction : c'est l'étape où sont mise en contact les MLEs et la phase d'alimentation, sous une douce agitation, pour favoriser le transfert de matière ;
3. Séparation de la phase externe de l'émulsion : cette opération peut être réalisée par une simple décantation ;
4. Dé-émulsification : c'est la dernière étape, qui consiste à récupérer la phase interne contenant le soluté concentrée et la phase membranaire qui peut être recyclée.

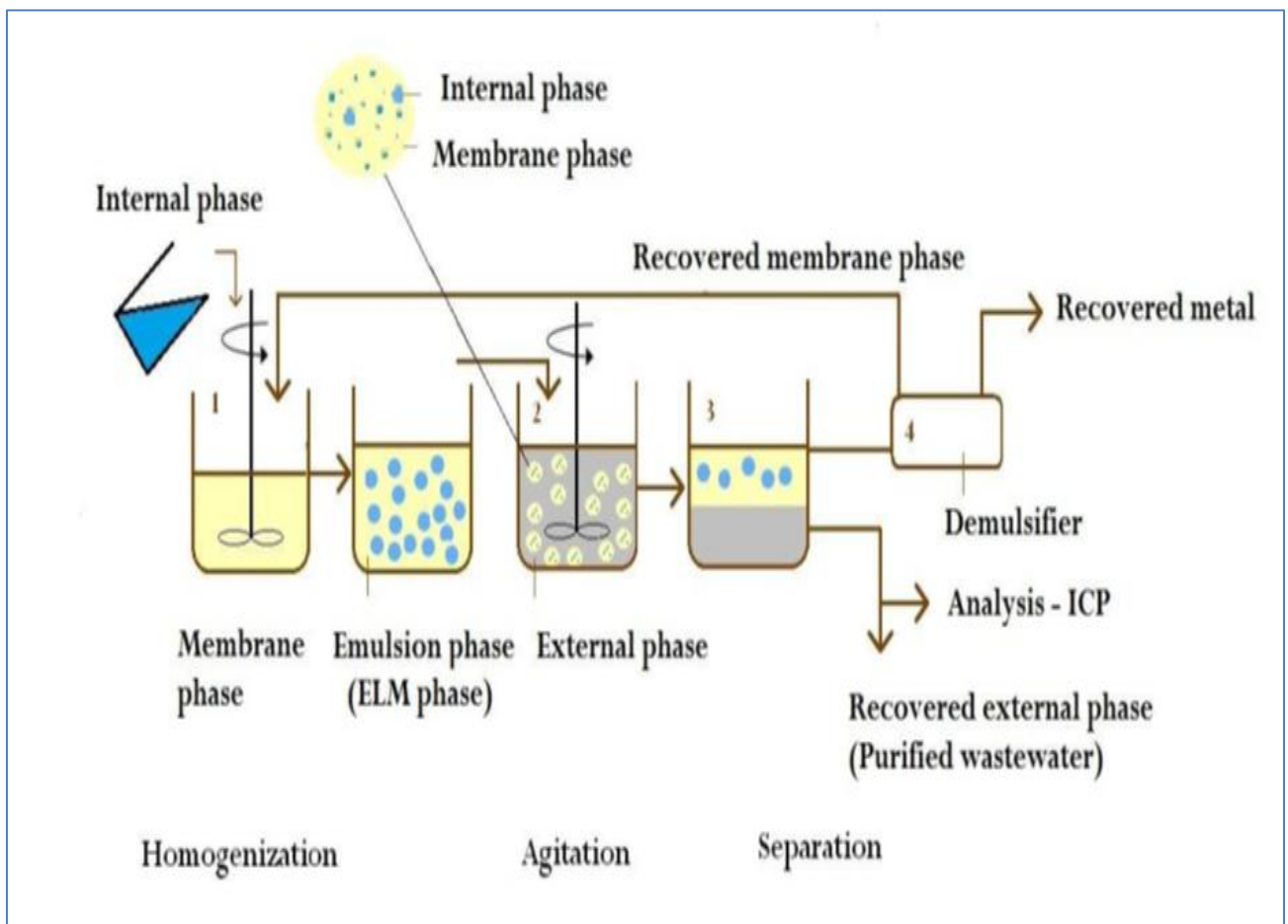


Figure I-11: Représentation des étapes opératoires du procédé d'extraction par MLE [6]

**I.C.4.6. Formulation des MLEs dans le cas d'extraction des métaux lourds**

Les formulations des MLEs dépendent du type de composé à extraire, le tableau I-2 donne un résumé des substances habituellement utilisées pour la préparation des MLEs

**Tableau I-2 : Exemples de constituants de MLE pour l'extraction des métaux**

Métaux	Surfactant	Extractant	Phase interne	Solvant	Référence
Chrome Hexavalent	ECA 4360J	Trioctylamine (TOA)	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Kérosène	[29]
	Span-80 Arlacel-A Span-85	Oxyde trioctylphosphine (TOPO)	NaOH	Cyclohexane	[30]
	Span-80	Tributylphosphate (TBP)	NaOH	Hexane Heptanes Dodecane	[31]
	Span-80	Acide diethylenetriamine pentaacétique (DTPA)	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Kérosène	[32]
	ECA 4360J	Alamine 336	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Kérosène	[33]
	Span 80	Alamine 336	NaOH	Kérosène	[34]
Uranium	Span 80	Aliquat 336	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Kérosène	[35]
Zinc	Span 80	Acide 2-ethylhexyl- 2-ethylhexy phosphonique (PC 88A)	HCl	Kérosène	[36]
Mercure	Span 80	Trioctylamine (TOA)	NaOH	Toluène	[37]
Nickel	Span 80	Acide di-(2- ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA)	$\text{H}_2\text{SO}_4$ NaOH HCl	Kerosene n-Heptane	[38]

### I.C.4.7. Les principaux paramètres influent sur l'extraction du Cr(VI) par MLEs

Le procédé d'extraction par MLEs est géré par un ensemble de paramètres opératoires et de composition, nous en détaillons les plus influents.

#### a. Effet de la concentration initiale du Cr(VI)

La concentration initiale des métaux est un paramètre très important dans le traitement des eaux usées. C'est pour cette raison que ce paramètre est souvent étudié dans les procédés d'extraction par MLEs. Kumbasar [29] a rapporté les résultats présentés dans la figure I-12, dans une étude concernant l'extraction du Cr(VI) par MLE où il a utilisé le TOA comme extractant et le kérosène comme solvant. Les résultats obtenus, montrent que l'augmentation de la concentration initiale en chrome hexavalent réduit le taux d'extraction.

Le même auteur a aussi montré effet similaire, dans une autre étude, sur l'extraction du chrome, avec le même procédé en utilisant l'alamine 336 comme extractant [33].

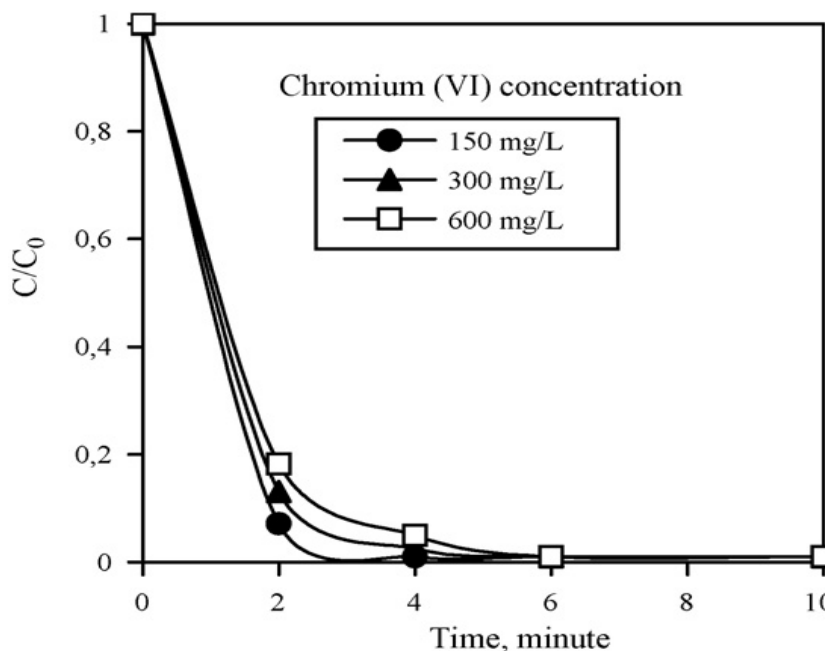
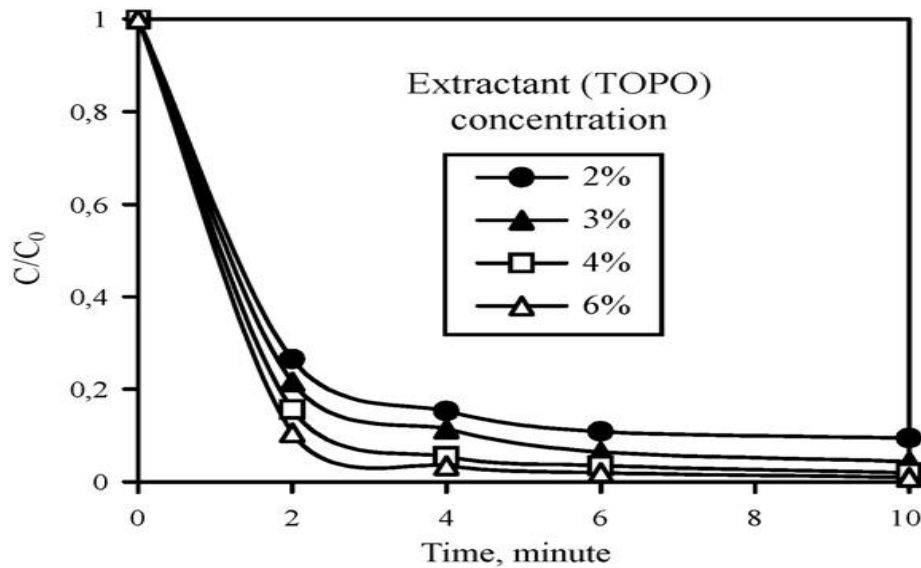


Figure I-12 : Effet de la concentration initiale sur le taux d'extraction Cr(VI) par MLE, dans les conditions optimales [29]

#### b. Effet de la quantité d'extractant utilisée

La quantité d'extractant est un paramètre déterminant dans l'opération d'extraction des métaux lourds par MLEs. L'effet de la quantité d'extractant est souvent examiné dans les études destinées à ce type de traitement. Kumbasar [39] dans une étude menée sur l'extraction du chrome(VI) par MLEs, en utilisant le TOPO comme extractant a constaté que

l'augmentation de la quantité d'extractant conduit à l'augmentation du taux d'extraction, mais au-delà de 4% d'extractant, il n'y a pas de changement significatif du rendement (figure I-13). Un résultat comparable a été obtenu par Othman *et al.* [40] dans leur article sur l'extraction de l'argent, à partir des déchets photographiques, par MLEs.



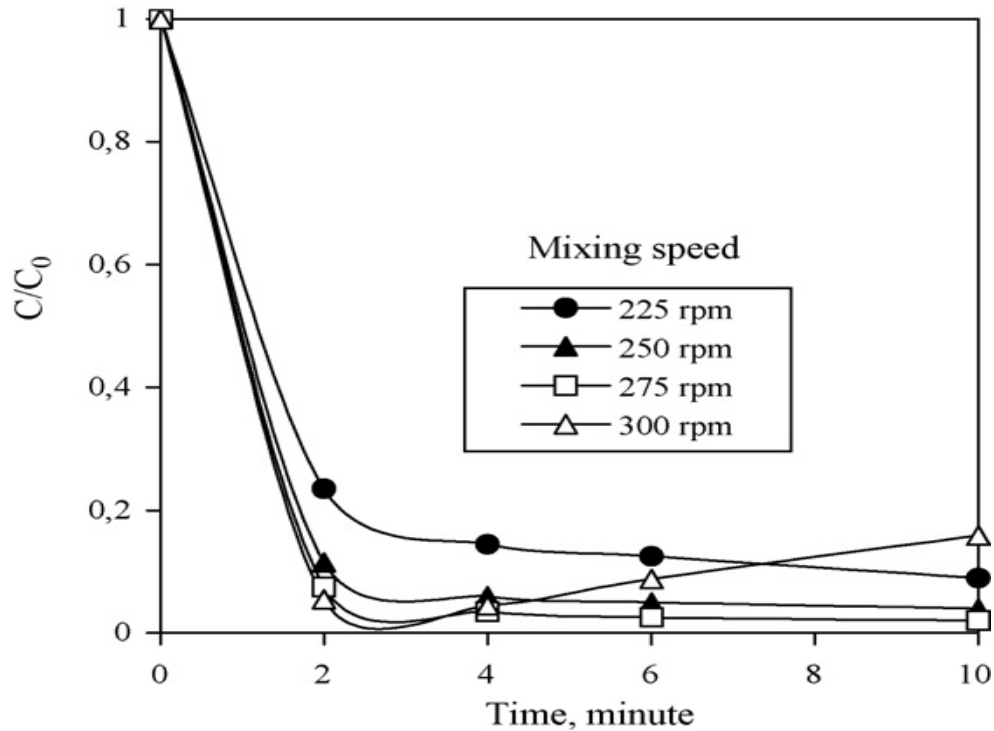
**Figure I-13 : Effet de la concentration d'extractant sur le taux d'extraction du Cr(VI) (ECA 4360J: 6%; kérosène: 88–92%; phase interne: 18mL 0.5M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ; 0.1M HCl; concentration de la phase d'alimentation en  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ : 100mg/L; vitesse d'agitation: 250 rpm; rapport volumique des phases: 3/5) [39].**

#### c. Effet du rapport volumique $V_{\text{ext}}/V_{\text{emul}}$

Le rapport volumique du volume de la phase externe sur le volume de l'émulsion permet de déterminer l'efficacité du procédé d'extraction par MLEs du point de vue économique et environnemental, il est toujours préférable de travailler avec le moins possible de solvant, donc plus ce rapport est grand, plus il est désirable [31, 33, 39].

#### d. Effet de la vitesse et du temps d'agitation

D'une façon générale, il existe toujours des valeurs optimales de la vitesse et du temps d'agitation des deux phases au-delà desquelles il n'y a plus de changement significatif, du rendement d'extraction (figure I-14). Une baisse de ce taux (au delà de ces valeurs) est souvent attribuée à la déstabilisation de l'émulsion.

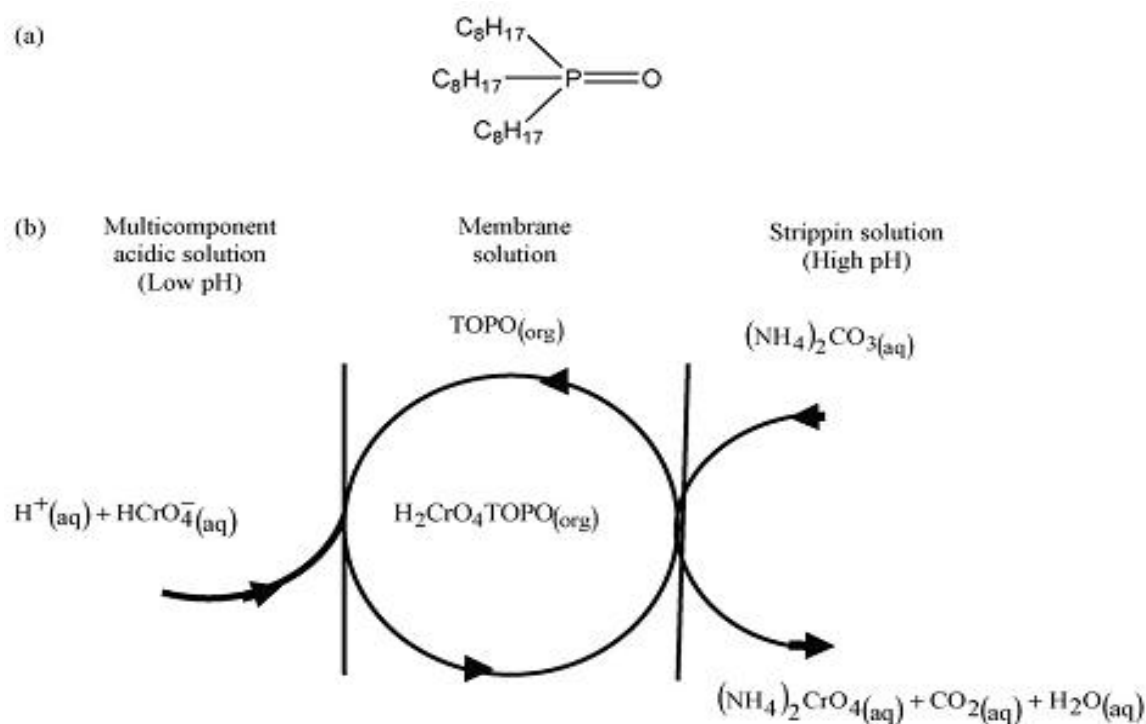


**Figure I-14: Effet de la vitesse d'agitation dans la phase d'alimentation sur le taux d'extraction du Cr(VI) (ECA4360J: 6%; TOA: 3%; kérosène: 91%; phase interne: 0,5M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ; concentration de la phase d'alimentation en  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{7-}$ : 100mg/L; 0,25M HCl; rapport volumique: 3/5) [29].**

#### e. Effet du pH de la phase d'alimentation

Afin d'extraire un métal dans une phase aqueuse par MLEs, le pH de la phase d'alimentation est contrôlé car il a une influence sur la distribution relative des différentes espèces de ce métal ce qui affecte le mécanisme de complexation-décomplexation.

Dans le cas d'extraction du Cr(IV) par les MLEs et tenant compte de ses différentes spéciations ainsi que du type d'extractant, plusieurs mécanismes d'association (Cr(VI)-extractant) peuvent être envisagés (voir l'exemple décrit ci-dessous dans le cas de l'utilisation du TOPO comme extractant).



**Figure I-15: (a) Structure du TOPO et (b) Mécanisme d'extraction du Cr(VI) par MLEs en utilisant le TOPO comme extractant dans un milieu acide [39]**

#### I.C.4.8. Méthodes de déstabilisation des émulsions

La déstabilisation de l'émulsion après extraction nous permet de récupérer la phase interne concentrée en métal et le solvant pour un nouveau cycle d'utilisation. Il existe deux méthodes de déstabilisation des émulsions: physique et chimique.

1. La méthode chimique consiste à utiliser un dé-émulsifiant, c'est la méthode la plus simple, mais qui n'est pas toujours souhaitable, du point de vue environnemental. L'ajout d'un produit chimique provoque des déchets supplémentaires dus aux changements des propriétés structurales du solvant, du tensioactif et de l'extractant.
2. La méthode physique qui est une méthode plus propre qui induit une altération de la distribution spatiale ou de l'organisation structurale des molécules. La déstabilisation peut avoir lieu par crémage, par sédimentation, par floculation, par coalescence ou par inversion de phase. Un certain nombre de procédés ont donc été mis en évidence, mais leur efficacité reste très difficile à contrôler du fait du grand nombre de paramètres propres à chaque méthode, et qu'il est nécessaire de maîtriser. Il s'agit en général de :
  - Déstabilisation par application d'un stress mécanique ;
  - Déstabilisation par procédés membranaires ;



- Déstabilisation par les ultrasons;
- Déstabilisation par traitement thermique;
- Déstabilisation par application d'un faible champ électrique externe.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés à la déstabilisation par traitement thermique.

#### **a. Déstabilisation par traitement thermique**

La température est un paramètre pouvant être utilisé pour la déstabilisation des émulsions [41, 42]. Ce paramètre va avoir une influence sur la viscosité des phases en présence et parfois sur la structure des molécules à l'interface. Un traitement thermique va donc modifier les propriétés inter-faciales et le mouvement des particules, influençant ainsi la stabilité des émulsions.

**Chapitre I**  
**Partie D**  
**Les plans d'expériences**

**I.D.1. Présentation des plans d'expériences****I.D.1.1. Aperçu historique**

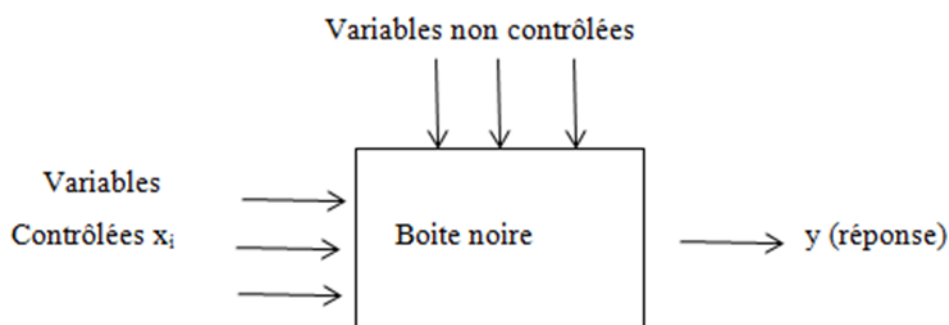
Les plans d'expériences sont issus de méthodes mathématiques et statistiques appliquées à l'expérimentation. Les premiers scientifiques à s'être posé le problème de l'organisation des essais sont des agronomes. Ils avaient en effet beaucoup de paramètres à étudier et n'avaient pas la possibilité de multiplier le nombre d'expériences, de plus, la durée des expériences constituait une contrainte supplémentaire forte. C'est Fisher, qui, pour la première fois en 1925, proposa une méthode avec laquelle on étudiait plusieurs facteurs à la fois. Cette méthode fut reprise puis développée par des statisticiens et des mathématiciens qui définirent des tables d'expériences permettant de réduire considérablement le nombre d'expériences à effectuer sans diminuer la pertinence de la campagne d'essais [43].

**I.D.1.2. Principe**

La méthode des plans d'expériences est basée sur des règles mathématiques strictes servant à optimiser l'organisation des essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Les plans d'expériences permettent de trouver la relation existant entre une grandeur d'intérêt 'y' caractérisant les résultats d'une expérience et les variables d'entrées 'x<sub>i</sub>'.

$$y = f(x_i) \quad (7)$$

Le processus est alors considéré comme une boîte noire tel que montré sur la figure I-16.



**Figure I-16 : Représentation d'un processus considéré comme boîte noire [44]**

Le principe de la technique des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs (qui sont les variables discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre d'une part de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés et d'autre part à détecter les interactions entre les facteurs et la détermination du réglage dit optimal de ces facteurs par rapport à une réponse.

Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats. Il existe actuellement un nombre important de plans différents. Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers. On peut cependant, diviser les plans d'expériences en deux grandes catégories :

- Les plans pour étudier les effets des paramètres,
- Les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum.

Afin d'obtenir des informations pertinentes, une démarche méthodologique doit être suivie :

- Définition des objectifs et critères,
- Définition des facteurs à étudier et du domaine expérimental,
- Construction du plan d'expériences,
- Expérimentation,
- Conduite éventuelle d'essais supplémentaires,
- Validation des résultats,
- Conclusion de l'étude.

A l'issue de cette procédure, on pourra conclure sur les résultats obtenus par les plans [45].

### I.D.1.3. Formules de codage

L'établissement du modèle exprimant la réponse en fonction des paramètres opératoires, nécessite la transformation de ces derniers en variables codées ou variables centrées réduites.

La formule permettant le passage des variables réelles aux variables codées est [44,46]:

$$X_j = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j}, \quad j=1,2,\dots,k \quad (8)$$

$$\text{Où : } Z_j^0 = \frac{Z_{j\max} + Z_{j\min}}{2} \quad \text{et} \quad \Delta Z_j = \frac{Z_{j\max} - Z_{j\min}}{2}$$

Avec :

$x_1, x_2, \dots, x_k$  : variables centrées réduites ou variables codées ;

$Z_1, Z_2, \dots, Z_k$  : facteurs contrôlés (variables réelles) ;

$Z_1^{\circ}, Z_2^{\circ}, \dots, Z_k^{\circ}$  : variables réelles correspondants au centre du plan ou parfois niveau fondamental ;

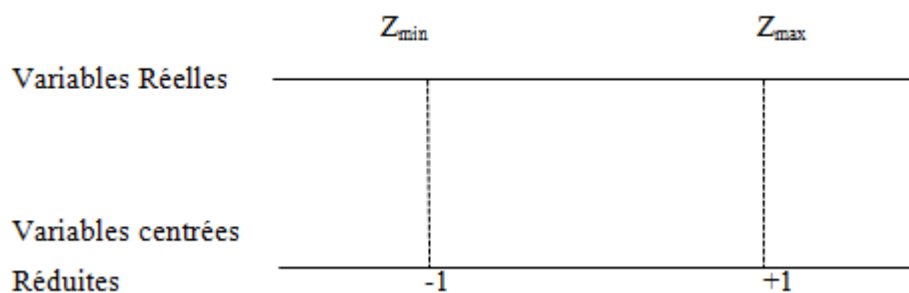
$\Delta Z_j$  : l'unité ou intervalle de variation suivant l'axe des  $Z_j$  ;

$Z_{\max}$  : valeur maximale de la variable réelle ;

$Z_{\min}$  : valeur minimale de la variable réelle.

Il est important de bien préciser ce que nous entendons par « variables centrées réduites » car nous donnons ici, à cette expression, un sens différent de celui qui est habituellement retenu en statistique, où une « variable centrée réduite » est une variable de moyenne nulle et de variance unité. La théorie des plans d'expériences utilise une définition différente pour « variables centrées réduites ».

Pour éviter toute confusion, précisons le sens : soit  $Z$  une variable qui au cours de l'expérimentation prend les valeurs extrêmes  $Z_{\min}$  et  $Z_{\max}$ , on fera correspondre à ces deux valeurs d'origine les variables centrées réduites  $-1$  et  $+1$  respectivement (Figure I-17) [47].



**Figure I-17 : Variables centrées réduites**

### I.D.2. Modélisation par les plans d'expériences

La modélisation est l'objet même des plans d'expériences, elle permet une fois que les facteurs influents sont identifiés, de trouver l'équation ou la fonction qui décrit au mieux les variations du phénomène étudié en fonction de ces facteurs [47,48].

Toute réponse expérimentale peut être écrite sous la forme suivante :

$$y = f(Z_1, Z_2, \dots, Z_k) + \varepsilon \quad (9)$$

Où :

$y$  : réponse expérimentale ;

$Z_1, Z_2, \dots, Z_k$  : facteurs contrôlés ;

$\varepsilon$  : erreur expérimentale ;

$f$  : fonction inconnue (modèle théorique) des facteurs influents.

Cette fonction, inaccessible par l'expérience, ne peut être qu'estimée par lissage à l'aide de polynômes. L'idée de base de ce choix étant qu'au voisinage d'un point, toute fonction peut être développée en série de Taylor et donc remplacée par un polynôme. L'équation de régression obtenue sur la base de l'expérience, s'écrit sous la forme suivante [47,48,49] :

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{\substack{u,j=1 \\ u \neq j}}^k b_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 \quad (10)$$

où : Les  $x_j$  sont les coordonnées des facteurs  $Z_j$  exprimés en variables centrées réduites, ( $j=1, \dots, k$ ),  $\hat{y}$  est l'estimée ( valeur prédite par le modèle ) de  $y$  (valeur expérimentale). Chaque valeur expérimentale  $y_i$  est sujette aux erreurs aléatoires  $\varepsilon_i$  a une distribution normale telle que [50] :

$$y_i = \hat{y}_i + \varepsilon_i \quad (11)$$

On appelle les coefficients :

$b_0$  : terme constant de l'équation de régression ;

$b_j$  : effets linéaires ;

$b_{uj}$  : effets d'interactions ;

$b_{jj}$  : effets quadratiques.

Les coefficients de l'équation (10) sont déterminés par la méthode des moindres carrés à partir de la condition :

$$\varphi = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 = \text{valeur minimale} \quad (12)$$

Où N est l'étendue de l'échantillon pris sur l'ensemble des valeurs des paramètres à analyser.

### I.D.2.1. Plans factoriels complets à deux niveaux $2^k$

Les plans factoriels complets à deux niveaux sont les plus utilisés car les plus simples et les plus rapides à mettre en œuvre. Ils sont notés  $2^k$  où le 2 correspond aux niveaux maximal et minimal qui délimitent le domaine d'étude d'un facteur et k est le nombre de facteurs étudiés. Pour un plan factoriel complet à k facteurs, il va donc falloir mener  $2^k$  expériences. Le principe consiste alors à répartir, de façon optimale, les essais dans le domaine expérimental. Soit par exemple un plan factoriel complet à 3 facteurs noté  $2^3$ . Les points expérimentaux seront aux sommets d'un cube (Figure I-18) et la matrice des expériences sera un tableau traduisant l'emplacement de ces points en indiquant leurs trois coordonnées en variables centrées réduites (Tableau I-3) [49].

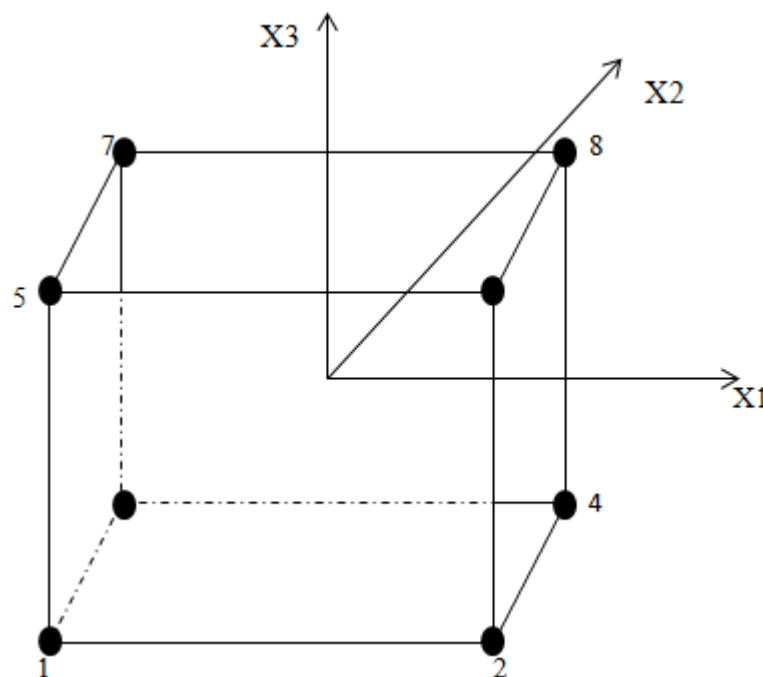


Figure I-18 : Disposition des points expérimentaux d'un plan  $2^3$  [49]

**Tableau I-3 : Matrice de planification des expériences d'un plan factoriel  $2^3$  [44]**

Valeurs des facteurs à l'échelle naturelle				Valeur fictive	Valeurs centrées réduites des facteurs			réponses
N° de l'essai	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	Y
1	$Z_{1min}$	$Z_{1min}$	$Z_{1min}$	1	-1	-1	-1	$Y_1$
2	$Z_{1max}$	$Z_{1min}$	$Z_{1min}$	1	1	-1	-1	$Y_2$
3	$Z_{1min}$	$Z_{1max}$	$Z_{1min}$	1	-1	1	-1	$Y_3$
4	$Z_{1max}$	$Z_{1max}$	$Z_{1min}$	1	1	1	-1	$Y_4$
5	$Z_{1min}$	$Z_{1min}$	$Z_{1max}$	1	-1	-1	1	$Y_5$
6	$Z_{1max}$	$Z_{1min}$	$Z_{1max}$	1	1	-1	1	$Y_6$
7	$Z_{1min}$	$Z_{1max}$	$Z_{1max}$	1	-1	1	1	$Y_7$
8	$Z_{1max}$	$Z_{1max}$	$Z_{1max}$	1	1	1	1	$Y_8$

Le modèle linéaire postulé s'écrit :

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3$$

#### a. Avantages des plans factoriels complets

- Les plans factoriels complets sont faciles à construire.
- Chaque facteur ne prend que deux niveaux.
- Les essais sont faciles à contrôler et les risques d'erreur sont minimisés.
- En les employant, l'expérimentateur est sûr d'avoir la procédure expérimentale optimale, puisque ces plans sont basés sur des matrices d'Hadamard et il a été démontré que l'on ne pouvait pas faire mieux.
- L'interprétation des résultats est à la portée de tout expérimentateur et ne demande pas de connaissances approfondies en statistiques.
- La modélisation mathématique est immédiate.
- Les résultats obtenus avec un premier plan peuvent être utilisés en partie ou en totalité soit pour explorer une autre zone du domaine expérimental, soit pour établir un modèle mathématique de degré plus élevé [51].

### b. Calcul des coefficients du modèle

Le calcul simple des coefficients du modèle provient des propriétés algébriques de la matrice  $[X]$  des effets des plans factoriels. Fisher et Yates ont montré qu'une matrice orthogonale conduit à l'indépendance des estimations des coefficients du modèle. Hadamard quant à lui a démontré l'égalité suivante :

$$[X]^T[X]=N[I] \quad (13)$$

Où  $[I]$  est la matrice identité,  $N$  le nombre d'expériences et  $[X]^T$  la matrice transposée de  $[X]$ . La matrice inverse  $[X^T .X]^{-1}$ , appelée aussi matrice de dispersion, s'écrit comme suit :

$$[X^T X]^{-1} = \begin{bmatrix} 1/N & \dots & 0 \\ \vdots & 1/N & \vdots \\ 0 & \dots & 1/N \end{bmatrix} \quad (14)$$

Ce qui revient à calculer pour chaque coefficient, le produit scalaire de la colonne des  $Y$  par la colonne des  $X_j$  (ou  $X_k X_j$ ) correspondante, divisé par le nombre d'essais  $N$  dans la matrice  $X$ . Ainsi, pour les effets linéaires, les valeurs des coefficients sont déterminées par :

$$b_j = 1/N \sum_{i=1}^N X_{ji} Y_i, \quad j = 1, 2, \dots, k \quad (15)$$

Et celles des coefficients d'interaction par :

$$b_{kj} = 1/N \sum_{i=1}^N (x_k x_j)_i y_i, \quad j, k = 1, 2, \dots, k \text{ et } j \neq k \quad (16)$$

$$b_{kju} = 1/N \sum_{i=1}^N (x_k x_j x_u)_i y_i, \quad j, k, u = 1, 2, \dots, k \text{ et } j \neq k \neq u \quad (17)$$

Plus grande est la valeur absolue d'un coefficient au sein de l'équation d'un modèle, plus forte est l'influence du facteur correspondant sur la réponse [46].



### c. Analyse statistique

#### c.1. Vérification de la signification des coefficients [46,47]

##### a) Cas où chaque essai est répété m fois

On détermine la moyenne des résultats des essais parallèles :

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m}, i = 1, 2, \dots, N \quad (18)$$

Puis les variances de sondage qui doivent être homogène par :

$$S_i^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2}{m-1}, i = 1, 2, \dots, N \quad (19)$$

Avec m le nombre de répétition pour chaque essai et N le nombre d'expériences.

Si les variances de sondage sont homogènes, on calcule alors la variance de reproductibilité :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m S_i^2}{N} \quad (20)$$

##### b) Cas où l'essai au centre est répété $N_0$ fois

Dans ce cas, la variance des mesures (ou de reproductibilité) est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental :

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_{0i} - \bar{y}_0)^2}{N_0 - 1} = S_{rep}^2 \quad (21)$$

Avec  $f = (N_0 - 1)$  le nombre de degrés de liberté,  $N_0$  le nombre de répétitions au centre,  $y_{0i}$  le résultat expérimental de la répétition i et  $\bar{y}_0$  la moyenne sur les mesures au centre :

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_{0i}}{N_0} \quad (22)$$

Dans les deux cas, la variance de reproductibilité est indispensable pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression par le test de Student. Un coefficient est dit significatif, s'il est, pour un risque donné, significativement différent de zéro. On testera donc l'hypothèse :

$$H_0 = "b_j = 0"$$

Contre l'hypothèse :  $H_1 = "b_j \neq 0"$

Pour se faire, on calcule le rapport:

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{bj}} \quad (23)$$

Où  $t_j$  suit une loi normale,  $b_j$  le  $j^{\text{ème}}$  coefficient de la régression et si  $S_{bj}$  est l'écart quadratique moyen qui est définie dans le cas d'un modèle du premier degré par :

$$S_{bj}^2 = C_{jj} S_{\text{rep}}^2 \quad (24)$$

$C_{jj}$ : les éléments de la diagonale de la matrice de dispersion  $(X^T X)^{-1}$

Si  $X$  est orthogonale, les éléments diagonaux sont égaux à :

$$C_{jj} = \frac{1}{N}$$

Donc :

$$S_{bj} = \frac{S_{\text{rep}}}{\sqrt{N}} \quad (25)$$

On utilise la table de Student pour déterminer la valeur de  $t_{\alpha}(f)$  pour le niveau de signification choisi  $\alpha$  et le nombre de degrés de liberté  $f$ . En utilisant la partie de la table relative à un test bilatéral, la règle du test est alors la suivant:

Si  $t_j > t_{\alpha}(f)$ , on rejette  $H_0$  au risque accepté.

Si  $t_j < t_{\alpha}(f)$ , on accepte  $H_0$  au risque accepté.

Si l'hypothèse  $H_0$  est acceptée, cela veut dire que le coefficient en question n'est pas significativement différent de zéro au risque  $\alpha$  et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

## c.2. Validation du modèle

Avant d'accepter le modèle postulé, nous devons vérifier l'absence de biais : le modèle doit décrire correctement les variations de la réponse en fonction des facteurs [44, 47, 49].

### a) Recherche de biais du modèle

Le test de Fisher Snedecor consiste à comparer la variance résiduelle

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_i^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - \lambda} \quad (26)$$

à  $(N - \lambda)$  degrés de liberté ( $\lambda$  étant le nombre de coefficients significatifs) à la variance de reproductibilités  $S_{rep}^2$

$\hat{y}$ : Réponses calculées à partir du modèle;

$y_i$  : Réponses mesurées ;

Si  $F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} < F(0.95, N - \lambda, N_0 - 1)$ , alors la variance résiduelle peut être considérée comme non significativement différente de la variance aléatoire au centre du domaine et nous concluons l'absence de biais, ce qui revient à dire que la part des variations de  $y$  non expliquée par le modèle est aléatoire.

### b) Test de signification de la régression

Lorsque le modèle est sans biais, nous pouvons effectuer le test de signification de la régression. La part des variations de  $y$  expliquée par la régression est-elle significativement plus grande que la part due aux variations aléatoires?

Pour répondre à cette question, il suffit de calculer le rapport suivant:

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_{moy})^2 / (\lambda - 1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N - \lambda)} \quad (27)$$

Où  $y_{moy}$  est la grandeur moyenne sur toutes les mesures :

$$y_{moy} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (28)$$

Si  $F$  calculé est supérieur à la valeur tabulée  $F_{\alpha}(f_1, f_2)$  pour le niveau de signification choisi et les nombres de degrés de liberté  $f_1 = \lambda - 1$  et  $f_2 = N - \lambda$ , alors les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur la réponse  $y$  et l'équation est adéquate.

### c.3. Coefficient de détermination

Pour évaluer le degré d'explication d'un modèle par rapport aux réponses mesurées, on établit le rapport  $R^2$

$$R^2 = \frac{\text{variation due à la regression}}{\text{variation totale}}$$

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_{moy})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - y_{moy})^2} \quad (29)$$

Lorsque l'échantillon est d'étendu assez faible, il est nécessaire d'adopter une correction pour l'erreur systématique. L'estimation de la force de la liaison par le coefficient de corrélation multiple est d'autant plus exagérée que le nombre de degrés de liberté  $f_2 = N - \lambda$  est plus petit. La formule de correction du coefficient de régression multiple est la suivante :

$$\overline{R^2} = R^2 - \frac{(1-R^2)(\lambda-1)}{N-\lambda} \quad (30)$$

Plus la valeur de ce coefficient s'approche de 1, plus le modèle est représentatif c'est-à-dire, meilleur [47,48].

### c.4. Analyse des résidus

Un résidu est la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculée. L'analyse des résidus consiste à comparer ces derniers en fonction des réponses prédites ou en fonction d'autres grandeurs. On peut ainsi détecter s'il existe une relation entre les résidus et la grandeur portée en abscisse. On doit arriver à des diagrammes ne laissant apparaître aucune relation ou tendance entre les grandeurs étudiées [47].

### I.D.2.2. Plans d'expériences pour surfaces de réponses

Le plan que nous avons présenté précédemment permet d'étudier et de comparer les effets des facteurs sur une réponse. L'objectif est donc d'obtenir un réglage dit optimal de ces paramètres dans le domaine de variation de ceux-ci par rapport au critère sélectionné. Parmi les nombreux types de plans permettant de construire des surfaces de réponses, nous ne présenterons et n'utiliserons ici que le plan composite centré. Notre choix s'est porté sur ce plan car il présente l'avantage de la facilité de construction d'une part, et d'autre part, il est construit en ajoutant quelques expériences à celles utilisées pour la construction du plan factoriel complet [52].

### I.D.3. Plans composites centrés

Le plan composite centré consiste à réaliser les essais d'un plan factoriel, complété par des expériences au centre du domaine d'étude et des essais en étoile.

Le nombre d'essais total,  $N$ , à réaliser est la somme:

$$N = N_f + N_\alpha + N_0 \quad (31)$$

Avec :

- $N_f = 2^k$  est le nombre des essais du plan factoriel ;
- $N_\alpha = 2 \cdot k$  est le nombre des essais du plan en étoile ;
- $N_0$  est le nombre des essais au centre.

#### I.D.3.1- Propriétés des plans composites

##### a) Le modèle mathématique

Le modèle mathématique conduit à l'aide des plans composites est un polynôme du second degré avec interactions. On ne conserve, en général, que les interactions d'ordre deux [47]. Ainsi pour trois facteurs ( $k=3$ ), l'équation de régression s'écrit :

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + \varepsilon$$

**b) La matrice de calcul**

Pour un plan composite à trois facteurs, 16 expériences sont nécessaires pour déterminer les valeurs des 10 coefficients de l'équation du modèle. Ainsi, la matrice des essais est la suivante :

$$X = \begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha^2 & 0 & 0 \\ 1 & \alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha^2 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & \alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha^2 & 0 \\ 1 & 0 & \alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha^2 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & \alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha^2 \\ 1 & 0 & 0 & \alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha^2 \end{pmatrix}$$

Comme la matrice  $[X]$  n'est pas orthogonale, la matrice  $[X^T X]^{-1}$  n'est plus diagonale. Les variances des coefficients du modèle sont obtenues en multipliant les éléments  $C_{jj}$  de la diagonale de cette matrice de dispersion par la variance de reproductibilité [47,52] :

$$S_{bj}^2 = C_{jj} S_{\text{rep}}^2 \quad (32)$$

Les coefficients du modèle se calculent de la même manière que pour le plan factoriel à l'aide de l'équation suivante :

$$B = [X^T X]^{-1} \cdot X^T \cdot Y \quad (33)$$

Les valeurs du paramètre  $\alpha$  et du nombre  $n_0$  de points au centre sont fonction du nombre  $k$  de facteurs, du plan factoriel de base et du critère d'optimalité rempli par le plan.

### c) Critères d'optimalité

Pour un type de modèle donné, on cherchera le placement « optimal » des points d'expériences pour lequel l'erreur sur les réponses prédites est la plus faible possible [47,49,52].

#### ✓ Critère de Presque orthogonalité

Avec les modèles du second degré, on ne peut obtenir une matrice de dispersion  $(X^T X)^{-1}$  parfaitement diagonale. Tout au plus, on recherchera une quasi-orthogonalité: la matrice d'information  $(X^T X)$  privée de sa première ligne et de sa première colonne est alors diagonale. Ainsi, dans ce cas les coefficients estimés sont au plus corrélés avec le terme constant de l'équation de régression.

On détermine que cela est possible si:

$$\alpha = \left( \frac{N_f(\sqrt{N}-2\sqrt{N_f})^2}{4} \right)^{1/4} \quad (34)$$

#### ✓ Critère d'isovariance par rotation

Si l'on veut que le plan composite satisfasse le critère d'isovariance par rotation, il faut placer les points en étoile à une distance égale à la racine quatrième du nombre de points du plan factoriel.

$$\begin{cases} \alpha = 2^{k/4} \\ N_0 \geq 1 \end{cases} \quad (35)$$

Pour vérifier simultanément les conditions de quasi-orthogonalité et d'isovariance par rotation, le plan doit remplir les deux conditions suivantes:

$$\begin{cases} \alpha = \sqrt[4]{2^k} \\ N_0 = 4^2 \sqrt{2^k} - 2k + 4 \end{cases} \quad (36)$$

$N_0$  est le nombre de point au centre.

✓ **Plan de précision uniforme**

Il est parfois exigé que la variance des prévisions soit constante à l'intérieur du domaine exploré. C'est un cas particulier des plans isovariants par rotation et cette nouvelle exigence est assurée par un nombre de points au centre qui dépend du nombre de facteurs étudiés et du nombre d'essais du plan factoriel.

Sur la base de ces critères d'optimalité, l'expérimentateur peut déterminer le nombre  $N_0$  de points au centre et les valeurs du paramètre  $\alpha$  qui sont fonction du nombre de facteurs  $k$  du plan factoriel choisi. Le tableau I-4 regroupe les valeurs de  $\alpha$  et de  $N_0$  en fonction des différents critères d'optimalité.

**Tableau I-4 : Valeurs de  $\alpha$  et de  $N_0$  selon les propriétés recherchées pour le plan composite [47,49]**

k	2	3	4	5	5	6	6
				(2 <sup>5</sup> )	(2 <sup>5-1</sup> )	(2 <sup>6</sup> )	(2 <sup>6-1</sup> )
$N_0$ {	Isovariant par rotation	≥1	≥1	≥1	≥1	≥1	≥1
	Précision uniforme	5	6	7	10	6	15
	Orthogonalité	8	12	12	17	10	15
$\alpha$	1,41	1,68	2	2,38	2	2,83	2,28
$N_\alpha$ {	Précision uniforme	13	20	31	52	32	91
	Orthogonalité	16	26	36	59	36	100



## **Chapitre II**

### **Techniques et mise en œuvre expérimentale**

## Chapitre II

### Techniques et mise en œuvre expérimentale

Dans ce chapitre, nous présentons les produits chimiques, le matériel ainsi que la méthode d'analyse utilisée pour le suivi de l'extraction du chrome à savoir : la spectrophotométrie ultraviolet/visible. Enfin, nous détaillerons la procédure expérimentale utilisée au cours de ce travail sur l'extraction du chrome hexavalent par les MLEs.

#### II.1. Présentation du matériel

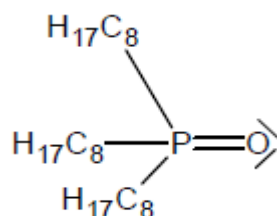
##### II.1.1. produits chimiques

##### II.1.1.1. L'extractant : Trioctylphosphine (TOPO)

L'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) est le composé solvatant organophosphoré le plus utilisé pour l'extraction des métaux lourds. Un extractant est dit solvatant s'il possède des atomes ayant des doublets libres susceptibles d'être engagés dans des liaisons datives avec la substance à extraire.

##### Propriétés physico-chimiques du TOPO

L'oxyde de trioctylphosphine est un solide sous forme de poudre blanchâtre, dont la structure chimique est donnée sur la figure II-1.



**Figure II-1: Structure chimique de l'oxyde de trioctylphosphine (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 [55, 56]. Il est aussi soluble dans les solvants végétaux tels que l'huile de palme [6].

Le TOPO utilisé dans cette étude est un produit fourni par AVACADO à **98%** de pureté.

Le tableau II-1 regroupe quelques propriétés physiques du TOPO.

**Tableau II-1 : Propriétés physiques du TOPO.**

Formule chimique	$(nC_8H_{17})_3P=O$
Masse moléculaire	386,65 g
Température d'ébullition	180 – 205°C à P = 1 mmHg

### II.1.1.2.Solvants

Nous avons utilisé trois solvants, deux (organique et végétal) dans la préparation des émulsions et l'autre pour l'analyse du chrome.

#### A. Le toluène

Il est fourni par Merck. KGaA, Darmstadt, Germany.

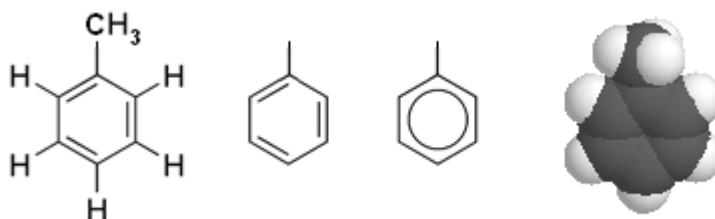
Masse molaire : 92,14 g/mol.

Densité : 0,87.

Température d'ébullition : 110,58 C°.

Viscosité cinématique : 0,681 m<sup>2</sup> S<sup>-1</sup>.

La structure chimique du toluène est donnée par la figure II-2 :



**Figure II-2 : Structure chimique du toluène.**

### B. L'huile de tournesol

Nous avons utilisé l'huile "Fleurial" (100% tournesol) commercialisée par société agro-industrie Cevital. Elle est pure, légère extraite de graines de tournesol donc d'une bio-source.

Cette huile est composée de 98% de triesters d'acides gras, les 2% restants sont, entre autres, des stérols et du tocophérol.

La composition en acides gras de l'huile de tournesol que nous avons utilisé est la suivante (en % massique) :

67% d'acide linoléique ;

19,7% d'acide oléique ;

6% d'acide palmitique ;

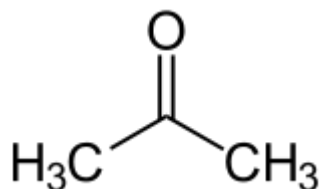
5% d'acide stéarique ;

2,3% d'autres acides.

Sa température de fusion est de  $-15^{\circ}\text{C}$ , sa viscosité est comprise entre 55 et 61 cP.

### C. L'acétone

L'acétone est en chimie le composé le plus simple de la famille des cétones. C'est un liquide transparent, inflammable, d'odeur caractéristique. Sa structure chimique est donnée sur la figure II-3.



**Figure II-3 : Structure chimique de l'acétone.**

L'acétone que nous avons utilisé est un produit de la société Biochem Chemopharma.

Masse molaire : 58,08 g/mol.

Densité : 0,819.

### I.1.1.3. Les surfactants

Deux surfactants ont été expérimentés dans ce travail :

#### A. Le span 80

Le sorbitanmonooleate (Span 80) (fourni par la Sigma), est un tensio-actif lipophile biodégradable de HLB=4,3.

Sa structure chimique est donnée sur la figure II- 4.

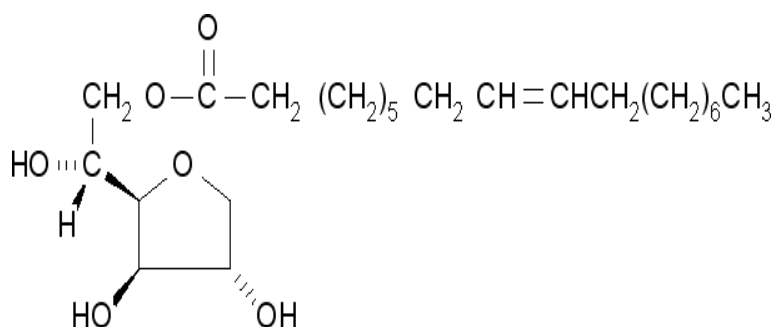


Figure II- 4 : Structure chimique du Span80.

#### B. Le Tween 80

Le nom chimique du Tween 80 est le Polysorbate 80. C'est un tensio-actif hydrophile biodégradable de HLB=15.

Il est fourni par VWR international prolabo.

Sa structure chimique est donnée sur la figure II-5.

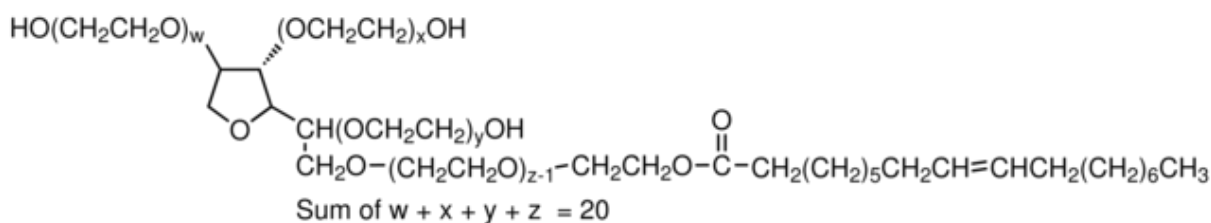


Figure II-5 : Structure chimique du Tween 80.

#### II.1.1.4. Les acides

Nous avons utilisé deux acides pour ajuster le pH des solutions d'alimentation, l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) de densité 1,84 et de pureté égale à 98%, ainsi que l'acide chlorhydrique (HCl) 37,5%, de densité égale à 1,19.

#### II.1.2. Matériel

Pour la préparation des émulsions nous avons utilisé un agitateur Ultra-Turrax et pour l'extraction nous avons utilisé un agitateur mécanique. Nous avons aussi utilisé un pH-mètre (WTWinolab), une balance analytique électronique (sartorius analyse) et un bain marie (LAUDA) comme matériel usuel de laboratoire.

##### II.1.2.1. L'agitateur mécanique

L'agitateur orbital GFL 3005 convient à l'agitation douce des liquides. Sa vitesse varie de 20 à 500 tours par minute. Il possède un support à tubes (Figure (II-6)).



Figure II-6 : Agitateur orbital( Gel 3005)

##### II.1.2.2. L'agitateur Ultra-Turrax

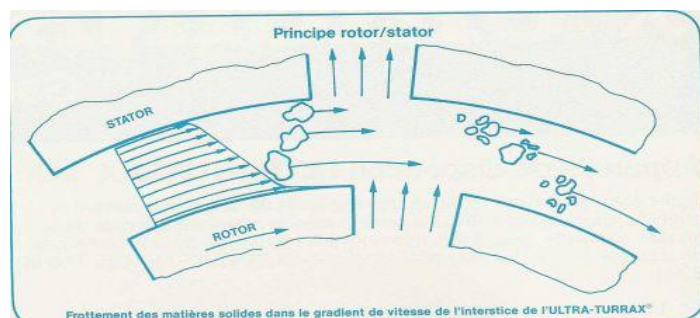
L'appareil Ultra-Turrax T25 digital de marque IKA est un instrument de dispersion et d'homogénéisation pour la préparation de solutions, de suspensions et d'émulsions de volumes pouvant aller jusqu'à 2L (Voir figure II-7). Il permet de faire varier la vitesse d'agitation de 3400 à 24 000 tours par minute et la puissance électrique de l'appareil, qui est de 300W, est suffisante pour maintenir une vitesse de rotation du rotor constante même quand la viscosité du liquide est importante.



**Figure II-7 : L'agitateur Ultra-Turrax.**

**Principe :**

Par la haute vitesse du rotor, le fluide à travailler est aspiré automatiquement dans le sens axial dans la tête de dispersion et comprimé, ensuite dans le sens radial à travers les fentes du système rotor/stator. Le matériel est ainsi soumis à de très hautes forces de cisaillement et de poussée. Dans l'interstice entre le rotor et le stator, il se forme en plus une haute turbulence donnant lieu à un mélange optimal de la suspension. (Figure II-8)



**Figure II-8 : Principe de fonctionnement d'ultra-turrax.**

**II.2. Mode opératoire et méthode d'analyse**

Pour la préparation des émulsions, nous avons testé deux solvants, un solvant organique (toluène) et un solvant végétal (huile de tournesol). La synthèse bibliographique, les essais préliminaires, et l'étude cinétique nous ont révélé que ces deux solvants se comportent de manières différentes et qu'ils nécessitent donc des conditions de mise en œuvre différentes.

### II.2.1. Préparation des solutions

#### A. Phase aqueuse interne

Dans une fiole de 250 ml, nous avons dissous 35,76 g de carbonate de sodium dans l'eau distillée pour avoir une solution de 0,5 M.

Le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ ) que nous avons utilisé est un sel de l'acide carbonique appelé par fois cristaux de soude hydraté 10 fois.

Il est fourni par Prolabo.

Masse molaire : 286,14 g/mol.

#### B. Phase aqueuse externe

La solution mère du chrome hexavalent a été préparée par dissolution de 0,037g de chromate de potassium ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) dans 100 mL d'eau distillée. C'est à partir de cette solution, que toutes les autres solutions de plus faibles concentrations sont préparées par simples dilutions à condition d'ajuster le pH à chaque fois avec l'acide chlorhydrique, tant pour l'étalonnage de l'appareil d'analyse que pour les différents essais de l'extraction.

#### C. Phase organique

- Cas où le toluène est utilisé comme solvant :

Nous avons mélangé 4% du surfactant Span 80 avec le TOPO comme extractant (de 0,1% à 5%) dans le solvant organique (toluène).

- Cas où l'huile de tournesol est utilisée comme solvant :

Nous avons mélangé à l'aide d'un agitateur mécanique, 4% de Span 80 et 1% de Tween80 (surfactants) avec le TOPO (0,1% à 5%) dans l'huile de tournesol.

### II.2.2. Préparation de l'émulsion

Dans un bécher de 100 ml, un rapport volumique  $\frac{\text{volume de la phase interne}}{\text{volume de la phase organique}} = 0,3$  avec une concentration de 0,5M en carbonate de sodium dans la phase interne, est porté sous une forte agitation (de 5000 tr/min à 7000 tr/min), pendant 5 à 20 min, en utilisant l'agitateur Ultra-Turax.



### II.2.3. Procédure d'extraction

Une fois les émulsions préparées, nous passons à l'extraction. Dans des tubes à essais, un volume approprié de la phase aqueuse d'alimentation (contenant le métal), à la concentration désirée, est ajoutée l'émulsion et l'ensemble est porté sous agitation modérée en utilisant l'agitateur orbital.

A la fin de l'extraction, la phase externe est séparée à l'aide d'une ampoule à décanter pendant un temps optimisé.

Les échantillons de la phase externe récupérés, après extraction et décantation sont analysés par un spectrophotomètre UV-visible de type SAFAS Monaco à une longueur d'onde de 540 nm correspondant au maximum d'absorbance du complexe chrome hexavalant-diphénylcarbazine. Le passage de l'absorbance à la concentration de la solution analysée est réalisé à l'aide de la courbe d'étalonnage construite à partir d'étalons de concentrations fixées dans le domaine d'application de la loi de Beer-Lambert (Figure II-9).

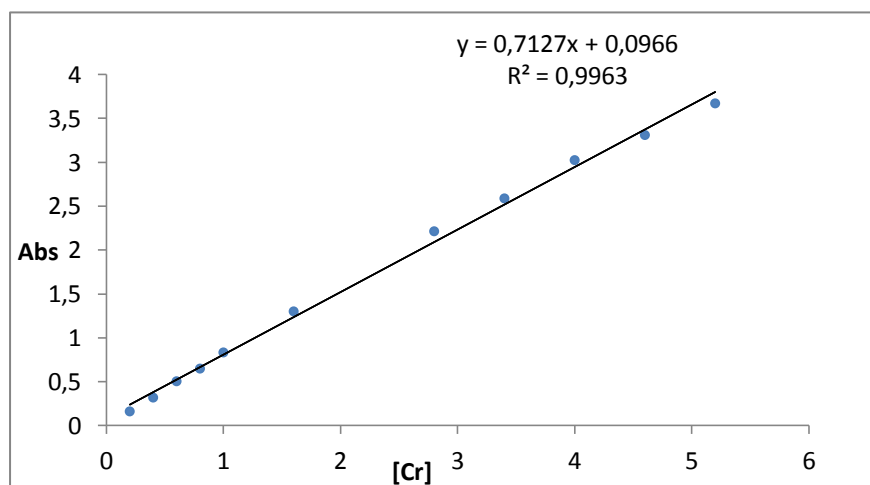


Figure II-9 : Courbe d'étalonnage absorbance=f([Cr])

### II.2.4. Procédure de déstabilisation de l'émulsion

Après la décantation, nous avons récupéré la phase membranaire (émulsion) dans des tubes à essais pour la déstabiliser. Pour cela nous avons opté pour la méthode thermique qui consiste à chauffer les tubes dans un bain marie à une température de 80°C pendant un temps optimisé (30 min). Après séparation le chrome se trouvant concentré dans la phase interne est analysé à son tour par la méthode spectrophotométrique à la diphenylcarbazine.

**Chapitre 3**  
**Résultats et discussions**

## Chapitre III

### Résultats et discussions

#### Partie A

#### Essais Préliminaires

Dans ce chapitre nous présentons en premier lieu les résultats relatifs à l'étude classique des effets de quelques paramètres physico-chimiques sur l'extraction du chrome hexavalent par les membranes liquides émulsionnées formulées. Suivie des aboutissements de la modélisation et l'optimisation du procédé et nous terminerons par donner les résultats de la déstabilisation des émulsions étudiées, par traitement thermique.

#### III.A.1. Etude de l'effet de quelques paramètres physico-chimiques sur l'extraction du Cr(VI) par MLEs

Avant d'entamer la modélisation et l'optimisation du procédé d'extraction du Cr(VI) moyennant les plans d'expériences, il fallait étudier l'effet de quelques paramètres qui peuvent avoir une conséquence sur la réponse ou sur le procédé lui-même, afin de pouvoir les fixer par la suite à leurs valeurs optimales.

La synthèse bibliographique des travaux menés sur l'extraction des métaux lourds par MLEs nous a permis de conclure qu'il faut tenir compte de deux types de paramètres:

- Ceux qui ont un effet sur la stabilité de l'émulsion, à savoir : la quantité de tensioactif, le rapport volumique entre la phase aqueuse interne et la phase organique ( $V_{int}/V_{org}$ ), la concentration de la phase interne, le temps et la vitesse d'émulsification.
  - Ces facteurs ont été fixés, après avoir effectué des tests préliminaires.
- Des paramètres qui ont un effet sur l'efficacité de l'extraction, à savoir : la quantité d'extractant, la concentration initiale du métal à extraire, le rapport volumique entre l'émulsion et la phase d'alimentation ( $V_{emul}/V_{ext}$ ), le temps et la vitesse d'agitation, le pH de la phase externe.
  - Dans ce travail, nous avons opté pour l'optimisation du pH et du temps d'agitation avant de procéder à l'étude par la planification des expériences.

### III.A.1.1. Etude de l'efficacité de l'extraction sans extractant (Transport passif)

Afin de vérifier l'apport de l'extractant sur l'opération de transport du Chrome à travers les MLEs, nous avons effectué des essais sans extractant. Les essais réalisés, nous ont permis de retenir les conditions opératoires suivantes:

#### a. Avec le toluène (solvant organique)

- Pour la préparation de l'émulsion:
  - Phase membranaire : 4% du surfactant (Span 80) dans le toluène.
  - Phase interne : solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,5 M)
  - $V_{\text{int}}/V_{\text{org}} = 0,3$
- Pour l'extraction:
  - Concentration initiale de la phase externe en chrome = 50 ppm;
  - pH = 1;
  - Vitesse d'agitation = 300 tr/min;
  - $V_{\text{emul}}/V_{\text{ext}} = 5$ .

Une fois les solutions préparées et après leur mise en contact pendant 4 min (optimisé par des essais préliminaires), des fractions de solution de la phase externe sont analysées pour la détermination de la quantité de Cr(VI) restante (non transportée vers la phase interne). La méthode d'analyse adoptée est celle connue sous le nom de la détermination quantitative du Cr(VI) par la diphénylcarbazine moyennant la spectrophotométrie UV-visible.

Le rendement moyen de cette extraction avoisine 2,4%. Ce résultat indique que l'extraction simple du Chrome (VI) par solvant en présence du surfactant (span 80) est insignifiante.

#### b. Avec l'huile de tournesol (solvant végétal)

- Pour la préparation de l'émulsion:
  - Phase membranaire: 5% du surfactant dans l'huile de tournesol.
  - Phase interne: solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,5 M)
  - $V_{\text{int}}/V_{\text{org}} = 0,3$
- Pour l'extraction:
  - Concentration initiale de la phase externe en chrome = 50 ppm;
  - pH = 1;

- Vitesse d'agitation = 250 tr/min;
- $V_{\text{emul}}/V_{\text{ext}} = 5$ .

La procédure expérimentale suivie est la même que celle citée ci-dessus. Les résultats obtenus révèlent un rendement d'extraction du Cr(VI) de 11,81%. Ce résultat indique que l'efficacité de l'extraction simple du Chrome (VI) avec l'huile de tournesol en présence du surfactant (span 80) est plus importante qu'avec le toluène. Ceci pourrait être attribué à des interactions particulières entre l'huile de tournesol et le surfactant favorisant un transport d'une petite fraction de chrome. Toutefois, cette quantité reste assez faible comparée à celle qui est transportée moyennant l'extractant.

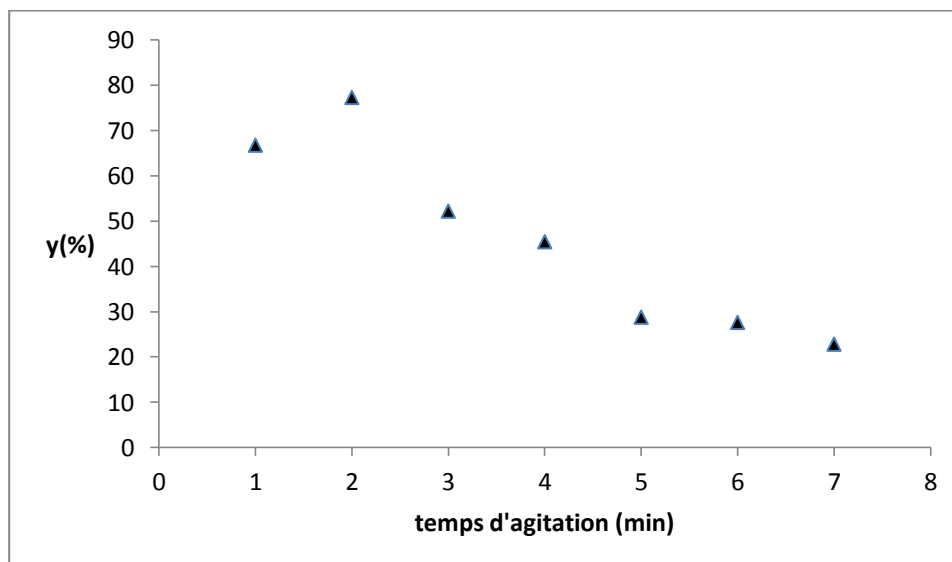
En conclusion, ces résultats montrent que le transport passif du Cr(VI) par les MLEs est négligeable avec les deux solvants expérimentés. L'utilisation d'un extractant est donc nécessaire pour accomplir le transport facilité actif de ces ions.

### **II.A.1.2. Optimisation du temps d'agitation**

#### **a. Cas de l'extraction Cr(VI) avec le TOPO dans le toluène**

Les MLEs ont été préparées dans les conditions opératoires fixées comme citées ci-dessus. L'évolution du rendement d'extraction du Cr(VI) a été suivie en fonction du temps et les résultats sont illustrés sur la figure III-1.

Le meilleur rendement d'extraction du Cr(VI) ( $y\% = 77,34\%$ ) dans ce cas, est enregistré après 2 min d'agitation. Au-delà de ce temps d'agitation, nous constatons une diminution du rendement, cette rétrogradation est le résultat de la déstabilisation de l'émulsion [31].



**Figure III-1: Evolution du rendement d'extraction du Cr(VI) en fonction du temps (Solvant = toluène)**

**Phase membranaire : 4% du surfactant (Span 80) dans le toluène, phase interne : solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,5 M),  $V_{\text{int}}/V_{\text{org}} = 0,3$ .**

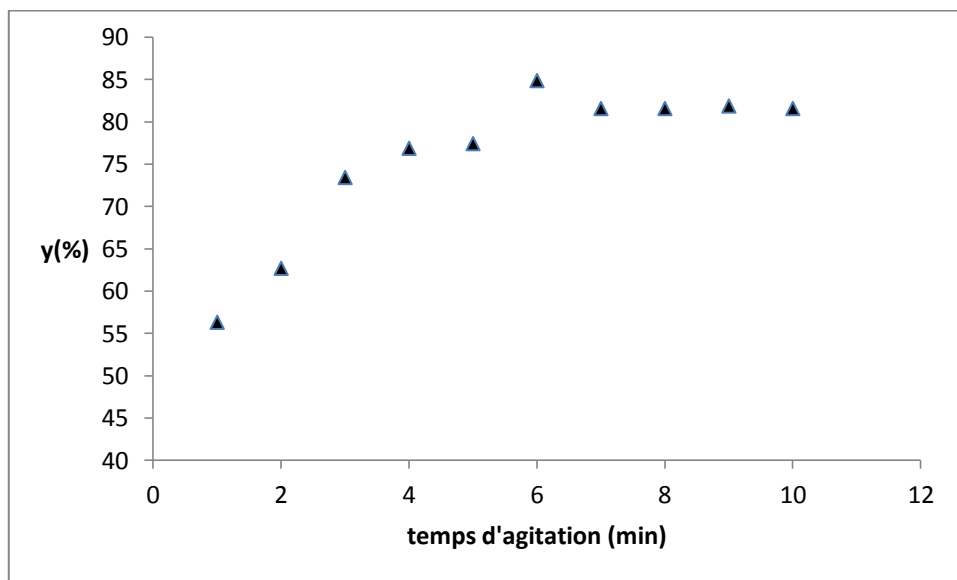
**Phase externe :  $[\text{Cr(VI)}] = 50$  ppm; pH = 1; Vitesse d'agitation = 300 tr/min;  $V_{\text{emul}}/V_{\text{ext}} = 5$ .**

#### **b. Cas de l'extraction Cr(VI) avec le TOPO dans l'huile de tournesol**

L'évolution du rendement d'extraction du Cr(VI) par MLEs, contenant le TOPO comme extractant (solubilisé dans l'huile de tournesol), en fonction du temps est illustrée sur la figure III-2.

Nous remarquons une augmentation du taux d'extraction durant les six premières minutes d'agitation ou il atteint environ 85%. Au-delà de ce temps, le rendement diminue légèrement et reste constant (autour de 82%). Cela nous montre que la MLE à base de tournesol reste stable au-delà du temps optimal de l'extraction, ce qui favorise son utilisation dans des conditions plus favorables que le toluène, ou nous avons enregistré une déstabilisation rapide de la MLE (après 2 minutes).

Le temps d'agitation est donc fixé à 6 minutes pour le reste des manipulations.



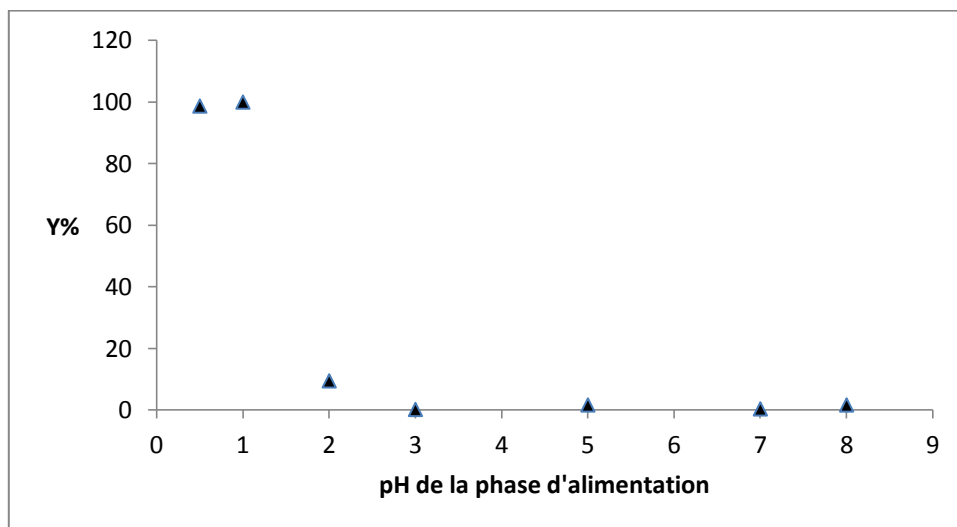
**Figure III-2: Evolution du rendement d'extraction du Cr(VI) en fonction du temps (solvant= huile de tournesol)**

**Phase membranaire : 5% du surfactant (Span 80) dans l'huile de tournesol, phase interne : solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,5 M),  $V_{\text{int}}/V_{\text{org}} = 0,3$ .**

**Phase externe :  $[\text{Cr(VI)}] = 50$  ppm; pH = 1; Vitesse d'agitation = 300 tr/min;  $V_{\text{emul}}/V_{\text{ext}} = 5$ .**

### III.A.1.3. Effet du pH sur l'extraction

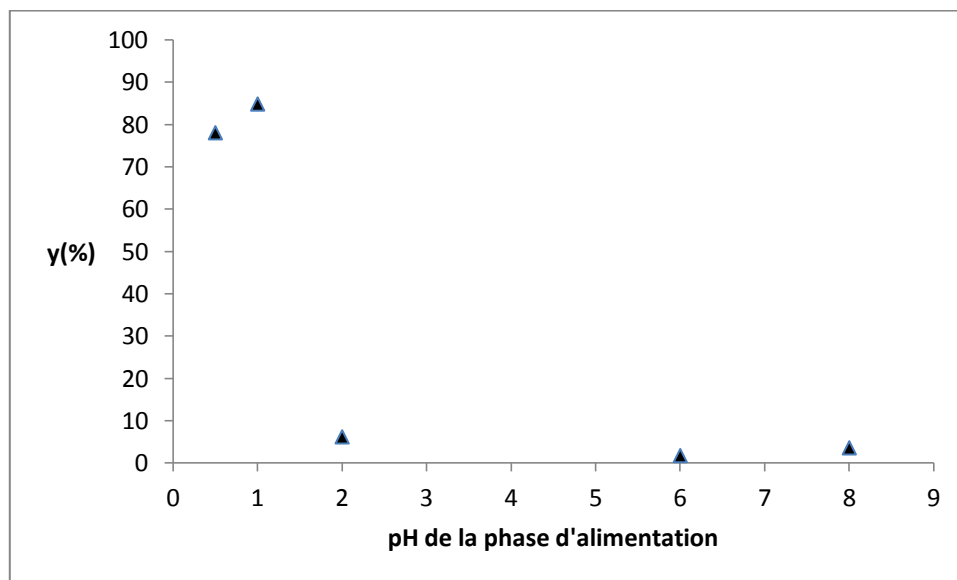
L'étude de l'effet du pH sur l'extraction du Cr(VI) avec les MLEs préparées avec les deux solvants étudiés, a été réalisée en faisant varier le pH de 0,5 à 8,0. Les résultats de l'évolution de l'efficacité de cette extraction en fonction du pH sont représentés sur les figures III-3 et III-4.



**Figure III-3 : Effet du pH sur l'extraction du Cr(VI) (Solvant = toluène)**

**Phase membranaire : 4% du surfactant (Span 80) dans le toluène, phase interne : solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,5 M),  $V_{\text{int}}/V_{\text{org}} = 0,3$ .**

**Phase externe :  $[\text{Cr(VI)}] = 50$  ppm; Vitesse d'agitation = 300 tr/min;  $V_{\text{emul}}/V_{\text{ext}} = 5$ .**



**Figure III-4: Effet du pH sur l'extraction du Cr(VI) (Solvant = huile de tournesol)  
Phase membranaire : 5% du surfactant (Span 80) dans l'huile de tournesol, phase interne :  
solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,5 M),  $V_{\text{int}}/V_{\text{org}} = 0,3$ .  
Phase externe :  $[\text{Cr(VI)}] = 50 \text{ ppm}$ ; Vitesse d'agitation = 300 tr/min;  $V_{\text{emul}}/V_{\text{ext}} = 5$ .**

Les courbes donnant l'évolution du rendement d'extraction en fonction du pH de la phase d'alimentation (Figures III-3 et III-4), nous permettent de distinguer trois zones: pour un pH allant de 0,5 à 1, le rendement d'extraction augmente jusqu'à une valeur optimale, soit 99,92% lors de l'utilisation du solvant organique et 84,9% lors de l'utilisation du solvant végétal. Pour un pH allant de 1 à 2, le rendement chute brusquement et au-delà de 2, il n'y a plus d'extraction perceptible. Nous constatons aussi que le pH optimal de l'extraction (pH = 1) ne dépend pas de la nature du solvant utilisé.

L'extraction du Cr(VI) en utilisant le TOPO est donc optimale pour une valeur de pH=1. Sur la base de ces résultats, et tenant compte de la distribution des espèces chromates en fonction du pH et de la concentration en Cr(VI) (voir le diagramme de la figure I-3), nous pouvons conclure que le transport du Cr(VI), est effectué selon un mécanisme d'association d'une paire d'ions ( $\text{H}^+$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ) avec le TOPO, selon le mécanisme réactionnel donné par l'équation suivante:





Kumbazar [41] a proposé un mécanisme de transport semblable dans le cas de l'extraction du chrome hexavalant par le TOPO solubilisé dans le kérosène, utilisant l'ECA 4360J comme surfactant et les carbonates d'ammonium comme phase réceptrice.

**Chapitre III****Partie B****Modélisation, optimisation et exploitation du modèle**

Notre étude est basée sur la modélisation et l'optimisation de l'extraction du chrome hexavalent en utilisant les MLEs préparées avec deux solvants différents, à savoir : le toluène et l'huile de tournesol. Afin d'obtenir des informations pertinentes sur la réponse étudiée, une bonne définition préalable des facteurs influents et une délimitation du domaine expérimental sont nécessaires. Sur la base des expériences préliminaires et de la synthèse bibliographique des travaux menés sur l'extraction des métaux lourds par les MLEs, nous avons choisi trois paramètres opératoires à savoir : le rapport volumique entre la phase externe et l'émulsion ( $V_{ext}/V_{emul}$ ), la concentration initiale du chrome dans la phase externe et la quantité d'extractant utilisée. L'élaboration des modèles du premier et seconde ordre sont entrepris pour les deux cas.

**III.B.1. Modélisation****III.B.1.1. Plan d'expérimentation**

Le tableau III-1 rassemble les valeurs des paramètres maintenus constants durant les expériences. Les valeurs réelles correspondantes aux différents niveaux des facteurs, sont données dans le tableau III-2. La matrice des expériences est représentée sur le tableau III-3.

**Tableau III-1 : Valeur des paramètres fixés lors des expériences**

<b>Paramètres fixés</b>	<b>Toluène</b>	<b>Huile tournesol</b>
pH de la phase source	1	1
Vitesse d'agitation (tr/min)	300	250
Temps d'agitation (min)	2	6
Vitesse d'émulsification (tr/min)	7000	5000
Temps d'émulsification (min)	20	5
Quantité de surfactant (%)	4	5
Rapport volumique entre la phase organique et la phase aqueuse interne.	0,3	0,3

**Tableau III-2 : Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux**

Variables réelles	Variables centrées réduites	Niveaux bas		Points centraux	Niveaux hauts	
		-1,68	-1		0	1
$Z_1 : \frac{V_{ext}}{V_{emul}}$	$x_1$	2	2,8	4	5,19	6
$Z_2 : [Cr]_0(\text{mg/L})$	$x_2$	10	28,2	55	81,7	100
$Z_3 : \% \text{ extractant}$	$x_3$	0,1	1,09	2,55	4	5

Les variables centrées réduites  $x_1$ ,  $x_2$  et  $x_3$  correspondent respectivement aux variables réelles  $Z_1$ ,  $Z_2$  et  $Z_3$  déterminées par l'application des formules de passage.

**Tableau III-3 : Matrice des expériences**

Expérience n°	$x_1$	$x_2$	$x_3$
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	0	0	0
13	0	0	0
14	0	0	0
18	-1,68	0	0
19	1,68	0	0
20	0	-1,68	0
21	0	1,68	0
22	0	0	-1,68
23	0	0	1,68

- Les niveaux des facteurs sont exprimés en valeurs centrées réduites :
  - 0 : représente le centre du domaine ;
  - 1 et 1 : sont respectivement, les niveaux bas et haut du plan factoriel ;
  - 1,68 et +1,68 : sont respectivement, les niveaux bas et haut pour les points en étoile.
- L'ordre des essais indiqués dans le tableau III-3 correspond à l'ordre de construction de la matrice des expériences et non pas à l'ordre dans lequel les essais ont été effectués.
- La réponse  $y$  à modéliser est le rendement de l'extraction du chrome hexavalent, calculé comme suit :

$$y(\%) = \frac{[Cr]_0 - [Cr]_t}{[Cr]_0} \times 100$$

Avec :

$[Cr]_0$  : Concentration initiale du chrome hexavalent dans la phase externe avant extraction ;

$[Cr]_t$  : Concentration résiduelle du chrome dans la phase externe après extraction.

### III.B.1.2. Elaboration du modèle du premier degré

Le modèle mathématique postulé, s'écrit dans ce cas sous la forme suivante :

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3$$

Avec :

$Y$  : réponse estimée par le modèle ;

$x_1, \dots, x_3$  : variables centrées réduites ;

Les 08 coefficients sont :

$b_0$  : valeur moyenne de la réponse ;

$b_1, b_2, b_3$  : effets linéaires ;

$b_{12}, b_{13}, b_{23}$  : effets d'interaction double ;

$b_{123}$  : effet d'interaction triple.

Les valeurs des variables réelles  $Z_i$  et codées  $x_i$  des différents paramètres opératoires ainsi que les rendements d'extraction, sont regroupés dans la matrice d'expériences (tableau III- 4) pour les deux solvants utilisés.

**Tableau III-4 : Matrice des expériences pour k=3 et N=8**

N° essai	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub> (mg/L)	Z <sub>3</sub> (%)	x <sub>0</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	y(%) toluène	y(%) huile de tournesol
1	2,8	28,2	1,09	1	-1	-1	-1	99,97	75,88
2	5,19	28,2	1,09	1	1	-1	-1	100	79,78
3	2,8	81,7	1,09	1	-1	1	-1	99,31	50,67
4	5,19	81,7	1,09	1	1	1	-1	99,29	37,45
5	2,8	28,2	4	1	-1	-1	1	100	84,11
6	5,19	28,2	4	1	1	-1	1	100	85,1
7	2,8	81,7	4	1	-1	1	1	100	83,88
8	5,19	81,7	4	1	1	1	1	99,65	79,35

Pour obtenir un plan ayant la propriété d'isovariance par rotation, le nombre N<sub>0</sub> d'expériences à réaliser au centre du domaine est de 9 dans le cas du toluène et de 6 dans le cas de l'huile de tournesol. Les valeurs de la réponse pour chaque essai sont rassemblées dans le tableau III-5.

**Tableau III-5 : Valeurs des rendements au centre du domaine d'étude**

N <sub>0</sub>	y <sub>0</sub> (%) (toluène)	y <sub>0</sub> (%) (huile de tournesol)
1	96,98	
2	99,03	44,54
3	95,32	48,18
4	98,78	41,81
5	96,98	44,09
6	94,32	43,18
7	96,11	45,81
8	99,97	
9	93,79	
Moyenne y <sub>0</sub>	96,81	44,60

#### a. Calcul des coefficients du modèle

Les valeurs des coefficients b<sub>j</sub> de l'équation de régression sont obtenues par le produit scalaire de la colonne y par les colonnes x<sub>j</sub> correspondantes, qu'on divise par le nombre d'essais N (Tableau III-6).

**Tableau III-6: Valeurs des coefficients de l'équation de régression**

	Terme constant	Effets linéaires			Effets d'interactions			
	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$	$b_{123}$
Toluène	99,78	-0,04	-0,22	-0,14	-0,05	-0,04	0,13	-0,04
	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$	$b_{123}$
Huile de tournesol	72,03	-1,61	-9,19	11,08	-2,83	0,72	7,7	1,45
	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$	$b_{123}$

**b. Analyse statistique de l'équation de régression****A. Vérification de la signification des coefficients**

La signification des coefficients est vérifiée par le test de Student. Les valeurs des  $t_j$  sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}}$$

avec  $S_{b_j}$  : écart quadratique moyen défini par :  $S_{b_j} = \frac{S_{rep}}{\sqrt{N}}$

- La variance de reproductibilité est estimée à l'aide des essais réalisés au centre du domaine

expérimental :  $S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N_0} (y_{0i} - \bar{y}_0)^2}{N_0 - 1}$

$y_{0i}$  : Valeur du rendement d'extraction de l'essai  $i$  au centre.

$\bar{y}_0$  : Moyenne des essais au centre :

- ✓ Pour le toluène :  $\bar{y}_0 = 96,81$ .
- ✓ Pour l'huile de tournesol :  $\bar{y}_0 = 44,60$ .

On obtient les résultats consignés dans le tableau suivant :

**Tableau III-7 : Valeurs des variances de reproductibilité et des écarts quadratiques des coefficients (dans le cas des deux solvants)**

	$S_{rep}^2$	$S_{b_j}$
Toluène	4,61	0,76
Huile de tournesol	4,87	0,78

Les valeurs des  $t_j$  sont rassemblées dans le tableau III-8.

**Tableau III-8 : Valeurs des  $t_j$  calculés du test de Student**

	Terme constant	Effets linéaires			Effets d'interactions			
Toluène	$t_0$	$t_1$	$t_2$	$t_3$	$t_{12}$	$t_{13}$	$t_{23}$	$t_{123}$
	131,43	0,06	0,28	0,18	0,07	0,06	0,17	0,05
Huile de tournesol	$t_0$	$t_1$	$t_2$	$t_3$	$t_{12}$	$t_{13}$	$t_{23}$	$t_{123}$
	92,33	2,06	11,78	14,21	3,63	0,93	9,86	1,86

En utilisant la table de Student relative à un test bilatéral (voir annexe), on lit la valeur de  $t_{\alpha}(f)$  pour le niveau de signification  $\alpha = 0,05$  et le nombre de degrés de liberté  $f = N_0 - 1$ .

✓ Pour le toluène

Les valeurs de  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$ ,  $t_{12}$ ,  $t_{13}$ ,  $t_{23}$  et  $t_{123}$  sont inférieures à la valeur tabulée du test de Student ( $t_{0,05}(8) = 2,31$ ), alors les coefficients correspondants ne sont pas significatifs.

✓ Pour l'huile de tournesol

Les valeurs de  $t_1$ ,  $t_{13}$  et  $t_{123}$  sont inférieures à la valeur tabulée du test de Student ( $t_{0,05}(5) = 2,57$ ), alors les coefficients correspondants ne sont pas significatifs.

### B. Tests de validation de l'équation de régression

Comme tous les coefficients du modèle, dans le cas du toluène, ne sont pas significatifs, nous n'avons effectué le test de validation que pour le modèle obtenu avec l'huile de tournesol comme solvant. Toutefois, un modèle du second degré est entrepris par la suite, dans le cas des deux solvants.

#### ❖ Recherche de biais

La recherche de biais peut se faire à l'aide du test de Fisher Snedecor, en comparant la variance résiduelle à la variance de reproductibilité.

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2}$$

La variance de reproductibilité est donnée par :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_{0i} - \bar{y}_0)^2}{N_0 - 1} = 4,87$$

La variance résiduelle pour  $(N - \lambda)$  degrés de liberté est donnée par :

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_i^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - \lambda} = 13,89$$

$\hat{y}_i$  : Valeur du rendement calculée à partir du modèle pour  $N=8$ ,  $\lambda=5$  ( $\lambda$  est le nombre de coefficients significatifs).

La valeur calculée de F est :  $F = \frac{13,89}{4,87} = 2,85$

La valeur tabulée du test de Fisher  $F_{0,05}(N-\lambda, N_0-1) = F_{0,05}(3, 5)$  est égale à 5,41.

Comme la valeur calculée est inférieure à celle tabulée, le modèle est alors sans biais.

#### ❖ Test de signification de la régression

Le modèle étant sans biais, nous pouvons donc vérifier la signification de la régression à l'aide du test de Fisher:

$$F = \frac{\frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_{moy})^2}{(\lambda - 1)}}{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{(N - \lambda)}} = 39,53$$

D'après la table de Fisher,  $F_{0,05}(\lambda - 1, N - \lambda) = F_{0,05}(4, 3)$  est égale à 9,12. Cette dernière valeur étant nettement inférieure à celle calculée, l'équation de régression peut être considérée comme significative et le modèle est valide à 95%.

L'équation du modèle s'écrit alors :

$$\hat{y}_{\text{huile tournesol}} = 72,03 - 9,19x_2 + 11,08x_3 - 2,83x_1x_2 + 7,7x_2x_3$$

#### ❖ Calcul du coefficient de détermination

La valeur du coefficient de détermination est trouvée égale à:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_{moy})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - y_{moy})^2} = 0,981$$

Celle du coefficient corrigé est égale à :

$$\overline{R^2} = R^2 - \frac{(1-R^2)(\lambda-1)}{N-\lambda} = 0,957$$

Ces valeurs nous permettent d'affirmer que le modèle choisi est adéquat.



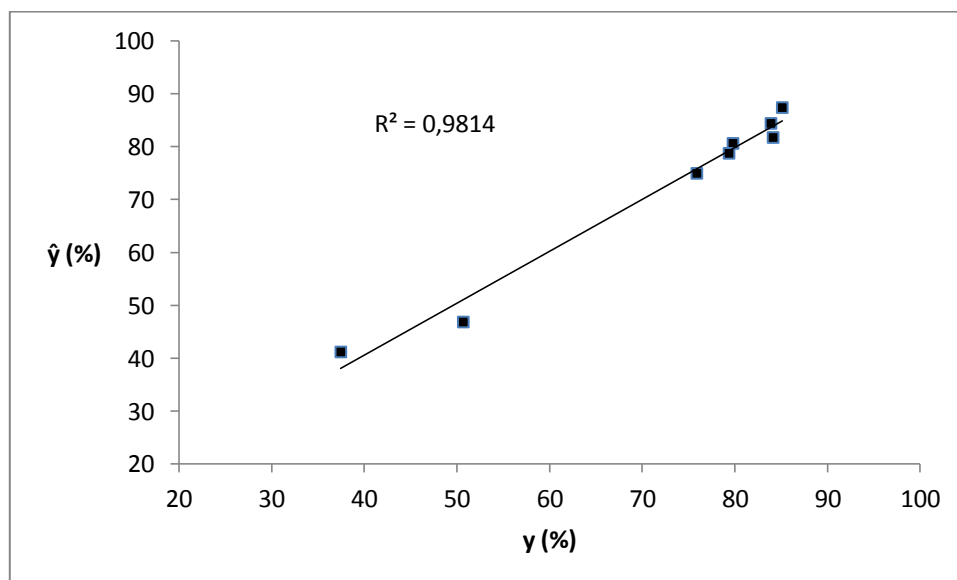
❖ **Comparaison entre les réponses prédites et les réponses expérimentales**

Les valeurs des résidus calculés selon la formule :  $e_i = (y - \hat{y})_i$  sont consignées dans le tableau III-9 et représentées sur la figure III-5.

**Tableau III-9: Les erreurs entre les rendements donnés par le modèle et ceux mesurés**

Essais	y(%)	$\hat{y}$ (%)	Résidus ( $e_i$ ) (%)
1	75,88	75	-0,88
2	79,78	80,66	0,88
3	50,67	46,89	-3,78
4	37,45	41,23	3,78
5	84,11	81,775	-2,335
6	85,1	87,435	2,335
7	83,88	84,445	0,565
8	79,35	78,785	-0,565

Les valeurs des résidus n'excédant pas 5 % dans tous les essais.



**Figure III-5 : Comparaison entre les valeurs des réponses prédites et celles données par l'expérience**

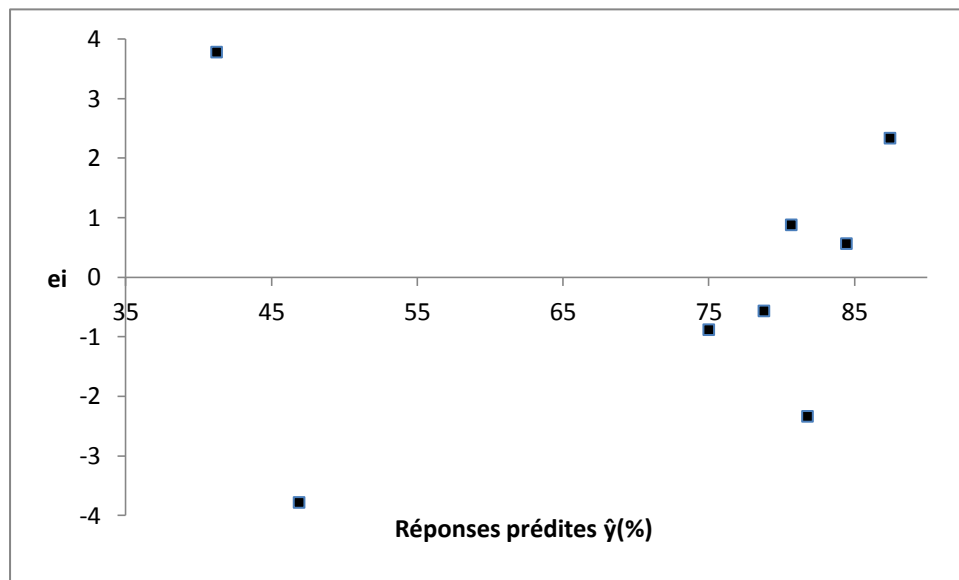
❖ **Analyse des résidus**

Calcul de la moyenne des résidus :

$$\text{Moy}_{\text{résidus}} = \frac{\sum e_i}{N} = 5,33 \cdot 10^{-13} \%$$

La valeur moyenne des résidus est de l'ordre  $5,33 \cdot 10^{-13} \%$

D'après cette valeur et le diagramme des résidus (Figure III-6), nous constatons que toutes les informations sur la réponse étudiée sont expliquées par le modèle.



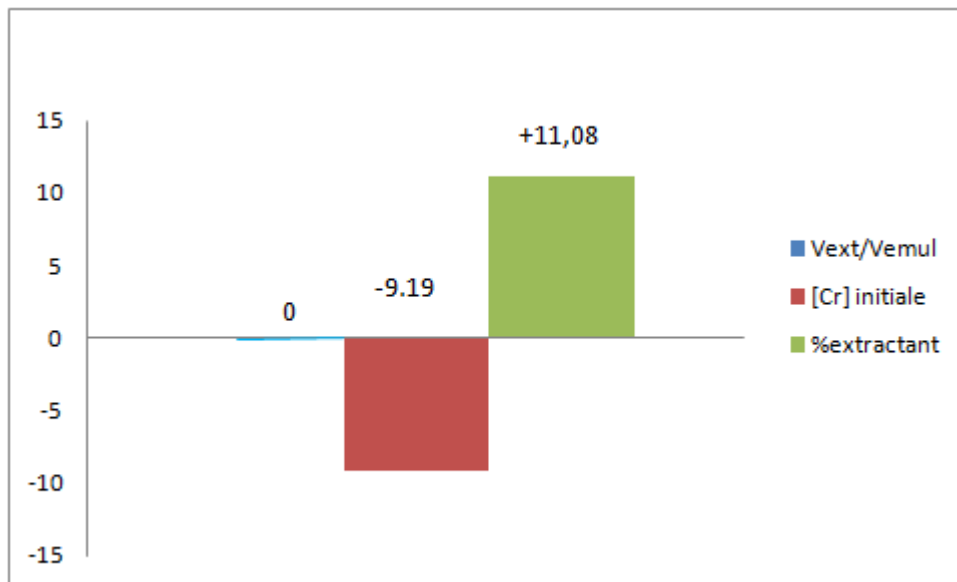
**Figure III-6 : Diagramme des résidus**

### c. Analyse du modèle et exploitation

❖ **Les effets principaux**

L'analyse du modèle établi précédemment nous indique que les paramètres les plus influents sur l'extraction du chrome hexavalent par les MLEs, en utilisant l'huile de tournesol comme solvant, sont :

- La concentration initiale du Cr(VI) ( $x_2$ ) dans la phase source avec un effet négatif de -9,19 ;
- la quantité d'extractant ( $x_3$ ) avec un effet positif de +11,08 ;
- le rapport volumique entre la phase membranaire et la phase externe ( $x_1$ ) qui a un effet nul sur le rendement d'extraction (Figure III-7).

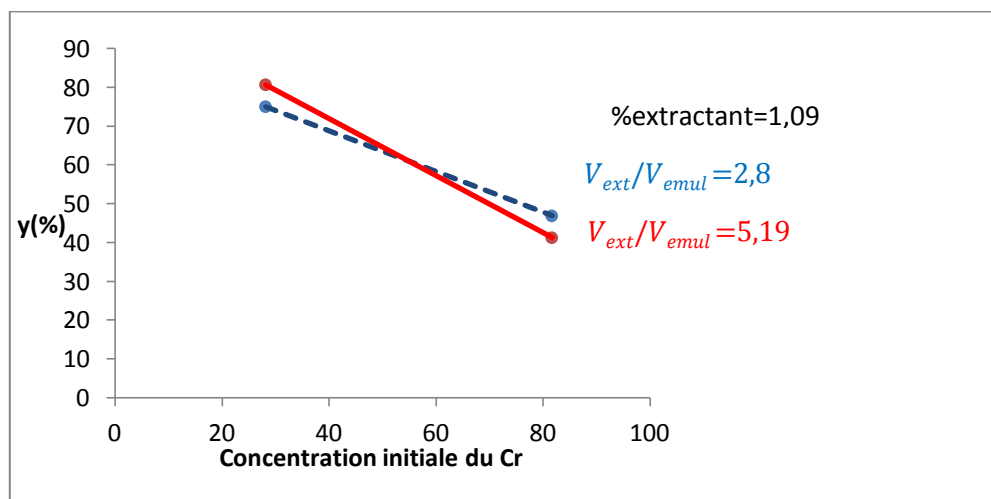


**Figure III-7 : Représentations graphiques des effets principaux des paramètres opératoires ( $\frac{V_{ext}}{V_{emul}}$ , [Cr(VI)], % extractant)**

➤ **Effets des interactions :**

- L'interaction  $x_1x_2$  entre la concentration initiale du Cr(VI) et le rapport volumique ( $V_{ext}/V_{emul}$ ):

Les figures III-8 et III-9, montrent bien que l'interaction entre la concentration initiale du chrome dans la phase source et le rapport volumique  $V_{ext}/V_{emul}$  est très forte quel que soit le pourcentage en extractant et influe négativement sur le rendement.



**Figure III-8 : Représentation de l'interaction entre  $[Cr(VI)]_0$  et le rapport volumique  $\frac{V_{ext}}{V_{emul}}$  avec la valeur minimale de la quantité d'extractant (-1)**

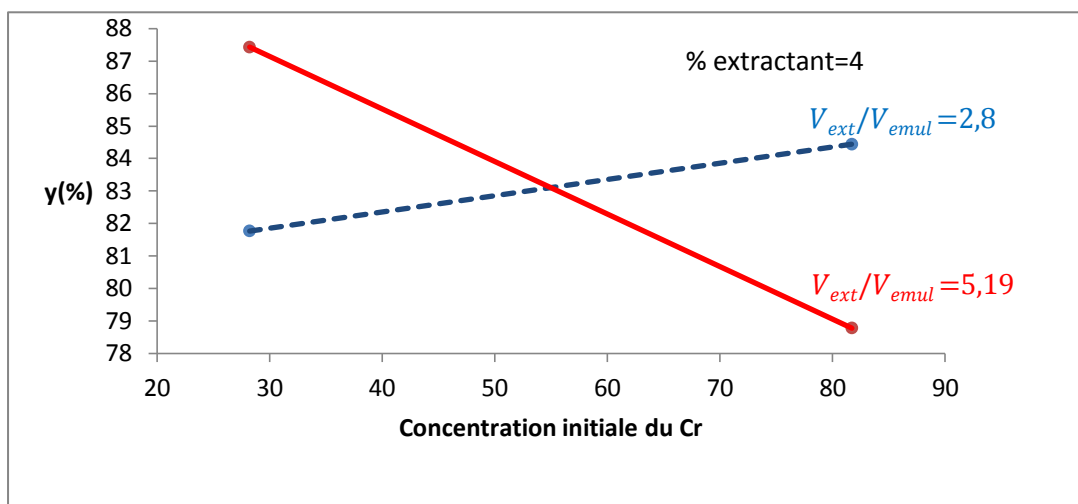


Figure III-9 : Représentation de l'interaction entre  $[\text{Cr(VI)}]_0$  et le rapport volumique  $\frac{V_{ext}}{V_{emul}}$  avec la valeur maximale de la quantité d'extractant (+1)

- L'interaction  $x_2x_3$  entre la concentration initiale du Cr(VI) et la quantité d'extractant:

Les figures III-10 et III-11, montrent que l'interaction entre la concentration initiale du chrome dans la phase source et la quantité d'extractant utilisée est faible dans le domaine de notre étude.

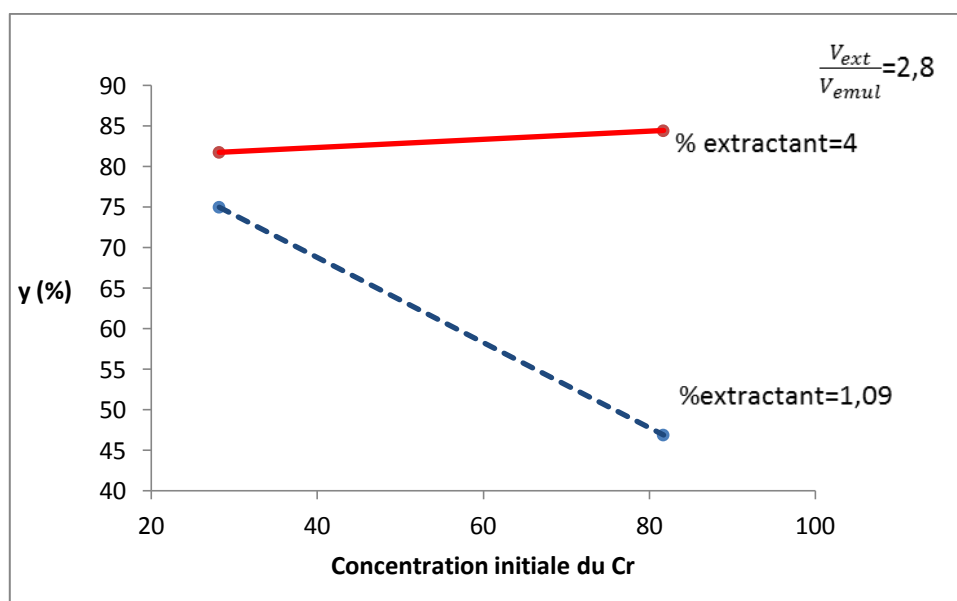
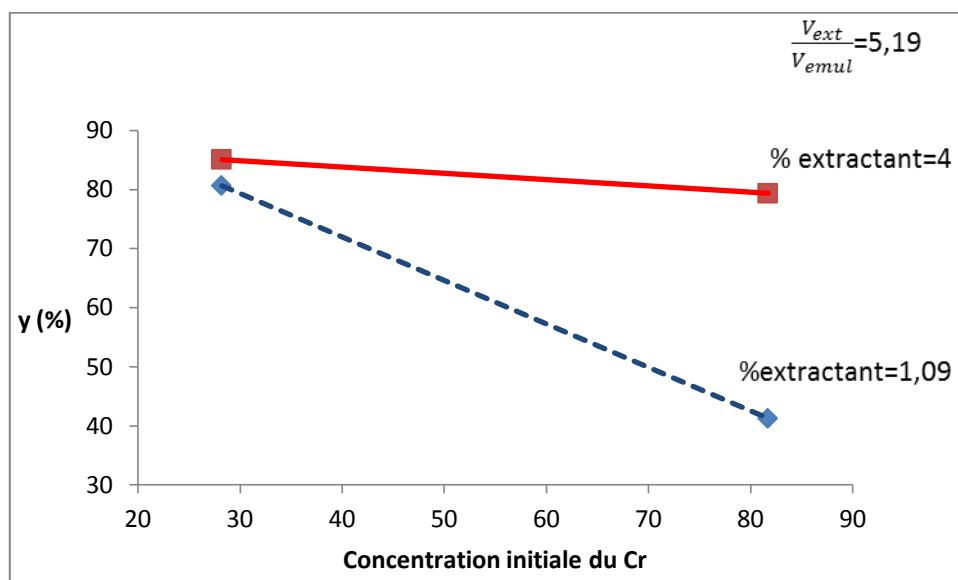


Figure III-10 : Représentation de l'interaction entre  $[\text{Cr(VI)}]_0$  et la quantité d'extractant avec la valeur minimale du rapport volumique  $\left(\frac{V_{ext}}{V_{emul}}\right)$  (-1)



**Figure III-11 : Représentation de l'interaction entre  $[\text{Cr(VI)}]_0$  et la quantité d'extractant avec la valeur maximale du rapport volumique  $\left(\frac{V_{ext}}{V_{emul}}\right) (+1)$**

#### d. Elaboration du modèle du second degré

Pour élaborer le modèle du second degré, on conserve les résultats des huit essais du plan factoriel complet avec interactions ainsi que les essais effectués au centre du domaine et on complète l'étude avec six expériences additionnelles du plan en étoile.

L'équation du modèle du second degré, avec interactions, pour les trois paramètres opératoires s'écrit :

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2$$

La matrice des expériences du plan du second degré est représentée sur le tableau III-10.

**Tableau III-10 : Matrice des expériences**

N° d'essais	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub> (mg/L)	Z <sub>3</sub> (%)	x <sub>0</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	y(%) toluène	y(%) huile de tournesol
1	2,8	28,2	1,09	1	-1	-1	-1	99,97	75,88
2	5,19	28,2	1,09	1	1	-1	-1	100	79,78
3	2,8	81,7	1,09	1	-1	1	-1	99,31	50,67
4	5,19	81,7	1,09	1	1	1	-1	99,29	37,45
5	2,8	28,2	4	1	-1	-1	1	100	84,11
6	5,19	28,2	4	1	1	-1	1	100	85,1
7	2,8	81,7	4	1	-1	1	1	100	83,88
8	5,19	81,7	4	1	1	1	1	99,65	79,35
9	4	55	2,55	1	0	0	0	96,98	44,54
10	4	55	2,55	1	0	0	0	99,03	48,18
11	4	55	2,55	1	0	0	0	95,32	41,81
12	4	55	2,55	1	0	0	0	98,78	44,09
13	4	55	2,55	1	0	0	0	96,98	43,18
14	4	55	2,55	1	0	0	0	94,32	45,81
15	4	55	2,55	1	0	0	0	96,11	44
16	4	55	2,55	1	0	0	0	99,97	47,45
17	4	55	2,55	1	0	0	0	93,79	43,61
18	2	55	2,55	1	-1,68	0	0	99,85	93,12
19	6	55	2,55	1	1,68	0	0	99,56	41,36
20	4	10	2,55	1	0	-1,68	0	100	89,1
21	4	100	2,55	1	0	1,68	0	99,85	74,25
22	4	55	0,1	1	0	0	-1,68	80,81	10,9
23	4	55	5	1	0	0	1,68	99,77	78,63

**Calcul des coefficients du modèle**

L'estimation des coefficients de l'équation de régression se fait par le calcul du produit matriciel suivant :

$$B = [X^T X]^{-1} \cdot X^T \cdot Y$$

Les résultats de ce calcul sont rassemblés dans le tableau III-11.

**Tableau III-11: Valeurs des coefficients des deux modèles**

	Terme constant	Effets linéaires			Effets d'interactions et quadratiques					
	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{33}$
Toluène	96,74	-0,06	-0,14	2,41	-0,05	-0,04	0,13	1,68	1,76	-1,66
Huile de tournesol	44,60	-7,32	-7,22	14,84	-2,83	0,72	7,70	9,27	14,38	1,30

**Analyse statistique de l'équation de régression****A. Vérification de la signification des coefficients**

Les valeurs de la variance de reproductibilité  $S_{rep}^2$  pour les deux modèles sont :

$$S_{rep}^2 = 4,87, \text{ pour le toluène.}$$

$$S_{rep}^2 = 4,20, \text{ pour l'huile de tournesol.}$$

Pour déterminer la variance des coefficients des deux modèles, il suffit de multiplier les éléments  $C_{ij}$  de la diagonale de la matrice de dispersion  $[X^T X]^{-1}$  (Tableau III-12) par la valeur de la variance de reproductibilité :  $S_{bj}^2 = C_{jj} S_{rep}^2$ .

**Tableau III-12 : Matrice de dispersion  $[X^T X]^{-1}$** 

0,11	0	0	0	0	0	0	-0,038	-0,038	-0,038
0	0,073	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0,073	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0,073	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0,125	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0,125	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0,125	0	0	0
-0,038	0	0	0	0	0	0	0,063	0,000	0,000
-0,038	0	0	0	0	0	0	0,000	0,063	0,000
-0,038	0	0	0	0	0	0	0,000	0,000	0,063

Les valeurs des  $t_j$  du test de Student sont regroupées dans le tableau III-13.

**Tableau III-13 : Valeurs des  $t_j$  calculées du test de Student**

	Terme constant	Effets linéaires			Effets d'interactions et quadratiques					
	$t_0$	$t_1$	$t_2$	$t_3$	$t_{12}$	$t_{13}$	$t_{23}$	$t_{11}$	$t_{22}$	$t_{33}$
toluène	135,26	0,10	0,25	4,15	0,07	0,06	0,17	3,12	3,26	3,07
huile de tournesol	65,31	13,18	13,00	26,73	3,90	1,00	10,62	17,98	27,91	2,53

Pour le niveau de signification  $\alpha=0,05$  et le nombre de degrés de liberté  $f=(N_0-1)=8$ , la valeur tabulée du test de Student  $t_{\alpha}(f=8)$  est égale à 2,31.

✓ Pour le toluène

Comme les valeurs de  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_{12}$ ,  $t_{13}$  et  $t_{23}$  sont inférieures à la valeur tabulée du test de Student, alors les coefficients correspondants ne sont pas significatifs.

✓ Pour l'huile de tournesol

Comme la valeur de  $t_{13}$  est inférieure à la valeur tabulée du test de Student, alors le coefficient correspondant n'est pas significatif.

Les coefficients non significatifs sont éliminés de l'équation de régression.

### B. Test de validation de l'équation de régression

#### ❖ Recherche de biais

Les valeurs de la variance résiduelle  $S_{res}^2$  pour  $N=23$  sont :

✓ Pour le toluène avec  $\lambda=5$  est égale à 9,78.

Ce qui donne :

$$F = \frac{9,78}{4,61} = 2,19$$

La valeur tabulée du test de Fisher Snedecor pour le niveau de signification  $\alpha = 0,05$  et le nombre de degrés de liberté  $(N-\lambda) = 18$  et  $(N_0-1)=8$  est de 2,51. Cette valeur étant supérieur à la valeur calculée, le modèle est alors considéré sans biais.

✓ Pour l'huile de tournesol avec  $\lambda=9$  est égale à 82,56.

Ce qui donne :

$$F = \frac{82,56}{4,20} = 19,64$$



La valeur tabulée du test de Fisher Snedecor pour le niveau de signification  $\alpha = 0,05$  et le nombre de degrés de liberté  $(N-\lambda) = 14$  et  $(n_0-1)=8$  est comprise entre 3,20 et 3,28. Cet intervalle étant inférieur à la valeur calculée, le modèle est alors considéré avec biais, donc il n'est pas valide.

#### ❖ Test de signification de la régression

Comme le premier modèle est sans biais (avec le toluène) donc nous pouvons passer au test de signification de la régression.

Pour le niveau de signification  $\alpha = 0,05$  et les nombres de degrés  $(\lambda-1)=4$  et  $(N-\lambda)=18$ , les valeurs du test de Fisher calculées et tabulées sont respectivement 5,76 et 2,93. La valeur de F calculée étant supérieure à celle tabulée, l'équation de régression est adéquate et le modèle est valide à 95%. L'équation retenue pour le modèle s'écrit donc :

$$\hat{Y}_{toluene} = 96,74 + 2,41 x_3 + 1,68 x_1^2 + 1,76 x_2^2 - 1,66 x_3^2$$

#### ❖ Validation du modèle par le point au centre

La valeur du rendement d'extraction du chrome hexavalent, avec les MLEs dans le cas du toluène comme solvant, donnée par le modèle au centre du domaine d'étude est  $\hat{y} = 96,74\%$  et la moyenne des résultats des 9 essais au centre est  $\bar{y}_0 = 96,8\%$ , ce résultat indique que le modèle obtenu est adéquat et simule parfaitement l'expérience.

#### ❖ Analyse des résidus

L'évaluation de la qualité du modèle du second degré peut être faite par analyse des résidus (voir le tableau III-14 et figure III-12).

#### ❖ Calcul de la moyenne des résidus

$$\text{Moy}_{\text{résidus}} = \frac{\sum e_i}{N} = 6,18 \cdot 10^{-14}$$

avec :

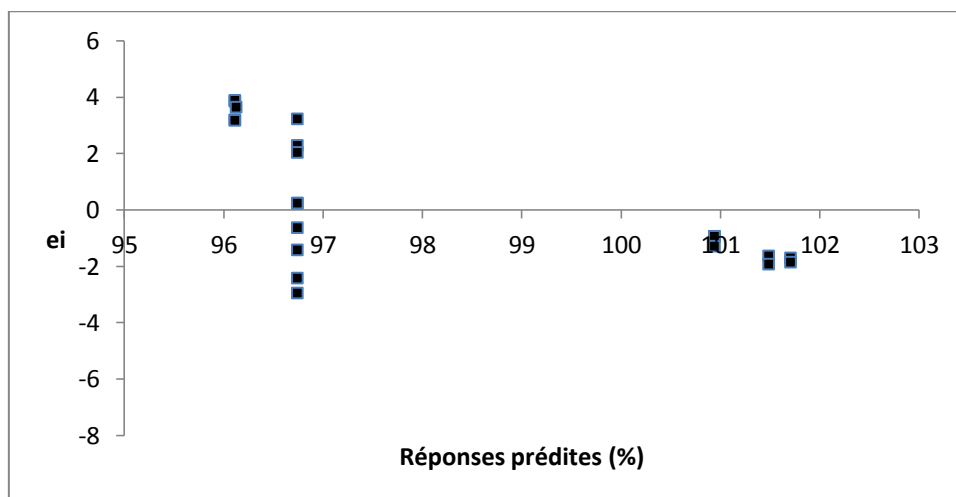
$e_i$  : résidus.

N : nombre d'essais.

La valeur moyenne des résidus est de l'ordre de  $6,18 \cdot 10^{-14}$ , elle est proche de 0.

**Tableau III-14 : Calcul des résidus**

N° essai	y(%)	$\hat{y}$ (%)	Résidus $e_i$
1	99,97	96,11	3,86
2	100	96,11	3,89
3	99,31	96,11	3,20
4	99,29	96,11	3,18
5	100	100,94	-0,94
6	100	100,94	-0,94
7	100	100,94	-0,94
8	99,6	100,94	-1,29
9	96,98	96,74	0,24
10	99,03	96,74	2,29
11	95,32	96,74	-1,42
12	98,78	96,74	2,04
13	96,98	96,74	0,24
14	94,32	96,74	-2,42
15	96,11	96,74	-0,63
16	99,97	96,74	3,23
17	93,79	96,74	-2,95
18	99,85	101,48	-1,63
19	99,56	101,48	-1,92
20	100	101,70	-1,70
21	99,85	101,70	-1,85
22	80,81	88,01	-7,20
23	99,77	96,12	3,65

**Figure III-12: Diagramme des résidus**

Le diagramme ci-dessus ne laisse apparaître aucune relation entre les valeurs prédites et les résidus, car les points semblent disposés d'une façon aléatoire. Ce résultat traduit l'absence d'information dans les résidus donc toute l'information est expliquée par le modèle de régression choisi.

En conclusion, le modèle de second degré obtenu simule parfaitement le procédé d'extraction du chrome avec les MLEs à base de toluène comme solvant, il sera donc exploité pour l'optimisation du rendement de ce procédé.

### III.B.2. Optimisation

A partir des modèles précédemment établis, la recherche du point optimum peut se faire de différentes manières : par la résolution de l'équation du modèle (plan de 2<sup>ème</sup> degré) ou bien par le tracé des courbes iso-réponses et surfaces de réponse (plans de 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> degré).

#### III.B.2.1. Résolution de l'équation du modèle

A partir de l'équation du modèle relatif à l'utilisation des MLEs à base de toluène comme solvant, donnée ci-dessous, nous pouvons calculer les valeurs optimales des paramètres opératoires conduisant au rendement optimal de l'extraction du chrome par MLEs.

$$\hat{y}_{\text{toluene}} = 96,74 + 2,41 x_3 + 1,68 x_1^2 + 1,76 x_2^2 - 1,66 x_3^2$$

Pour atteindre cet objectif, il suffit, de résoudre le système d'équations obtenu en dérivant la variable p prédictive par rapport à chacun des paramètres  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  :

$$\begin{cases} \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_1} = 3,36 x_1 = 0 \\ \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_2} = 3,52 x_2 = 0 \\ \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_3} = 2,41 - 2,32 x_3 = 0 \end{cases}$$

La résolution de ce système d'équation conduit à :

$$x_{opt} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0,73 \end{pmatrix}$$

Correspondant respectivement aux variables réelles  $\frac{V_{ext}}{V_{emul}} = 4$ ,  $[Cr(VI)]_0 = 55$  mg/L et la quantité d'extractant = 3,6%.

Le rendement théorique obtenu en remplaçant les variables par ces valeurs dans le modèle postulé est de 97,61%, Le rendement expérimental obtenu lors d'un essai en ce point est de 98,32%.

Nous remarquons que la différence entre les deux rendements est de 0,71 % ce qui confirme que l'équation du modèle simule parfaitement l'expérience.

### III.B.2.2. Exploitation des modèles

#### ➤ Cas du solvant organique

En fixant  $x_3$  (% d'extractant) à sa valeur optimale ( $x_3 = 0,73$ ), on obtient l'équation suivante :

$$\hat{y} = 97,62 + 1,68x_1^2 + 1,76x_2^2$$

Un rendement maximal, atteignant 100 %, est obtenu lorsque les paramètres  $x_1$  et  $x_2$  tendent vers leurs valeurs extrêmes du domaine d'étude.

Un rendement minimal de 97,82 % est obtenu lorsque ces paramètres sont au niveau moyen ( $x_1 = x_2 = 0$ ) correspondant à  $x_1 = 4$  et  $x_2 = 55$  ppm, pour  $x_3 = 0,73$  soit 3,5 % en extractant).

Les figures III-13 et III-14 confirment bien ces résultats et permettent de visualiser la direction de l'optimum.

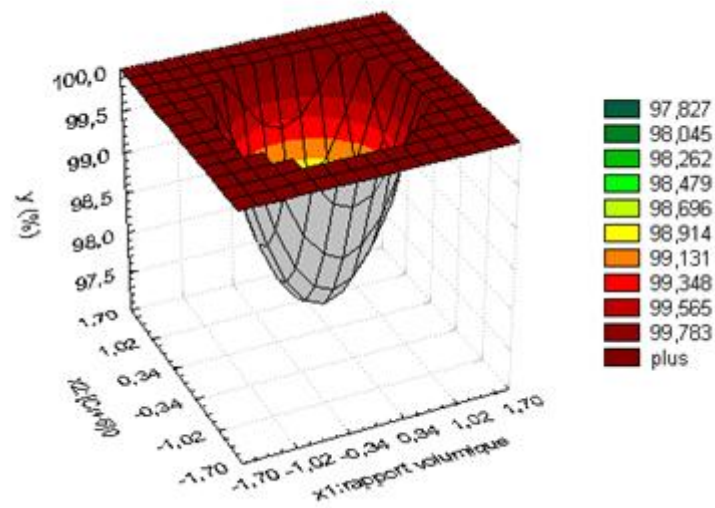


Figure III-13 : Surface de réponses dans le plan  $x_1$ - $x_2$  ( $x_3 = 0.73$  ; Solvant organique)

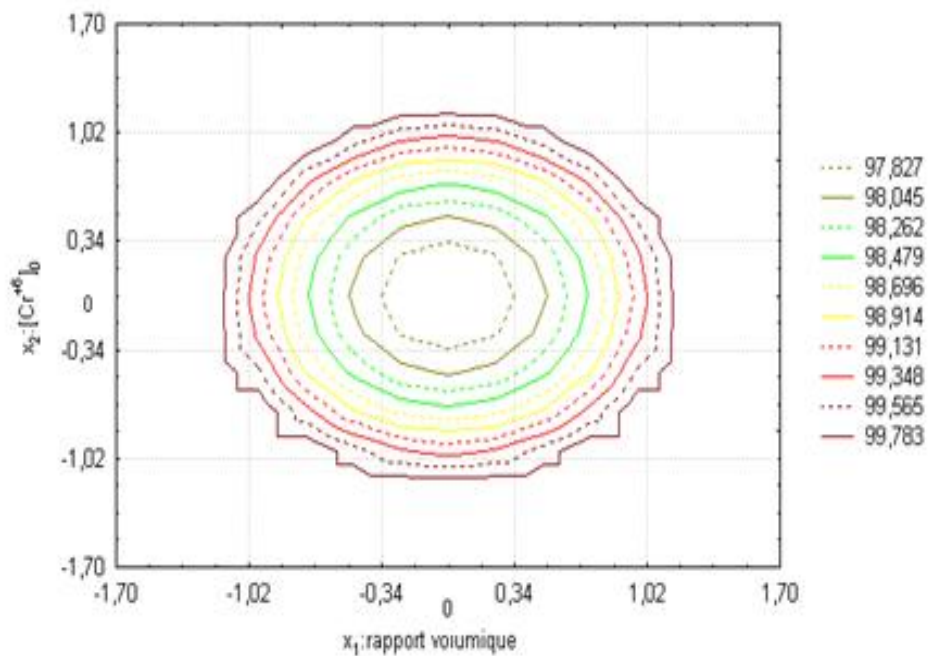


Figure III-14 : Isoréponses dans le plan  $x_1$ - $x_2$  ( $x_3 = 0.73$  ; Solvant organique)

➤ Cas du solvant végétal :

L'équation du modèle obtenu est :

$$\hat{y} = 72,03 - 9,19x_2 + 11,08x_3 - 2,83x_1x_2 + 7,7x_2x_3$$

Cette équation montre bien l'existence d'interactions entre d'une part, le rapport volumique ( $x_1$ ) et la concentration en Cr(VI) ( $x_2$ ) et d'autre part entre la concentration en Cr(VI) ( $x_2$ ) et le % en extractant ( $x_3$ ).

La concentration initiale en Cr(VI) ( $x_2$ ) a un effet négatif (-9,19) sur le rendement d'extraction, par contre le % en extractant ( $x_3$ ) a un effet positif (+11,08). Ces 2 effets sont très significatifs.

Tenant compte de ces résultats, on fixe  $x_3$  à sa valeur maximale +1 ( $Z_3= 5\%$ ), afin d'étudier l'interaction entre le rapport volumique  $\frac{V_{ext}}{V_{emul}}$  et la concentration en Cr(VI).

Dans ces conditions, le rendement est régi par l'équation :

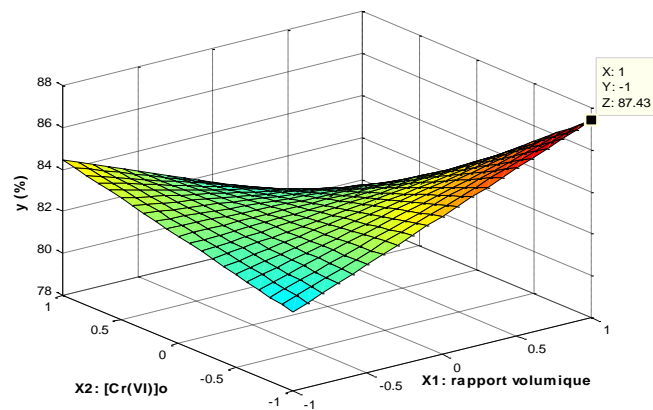
$$\hat{y} = 83,11 - 1,49x_2 - 2,83x_1x_2$$

Les tracés de la surface de réponse et des iso-réponses (Figures III-15 et III-16) dans le plan  $x_1$ - $x_2$ , montrent qu'un rendement maximum de 87,43% est obtenu pour un rapport volumique  $x_1= 1$  ( $Z_1=5,19$ ) et une concentration initiale en Cr(VI)  $x_2 = -1$  ( $Z_2=28,2$  mg /L)

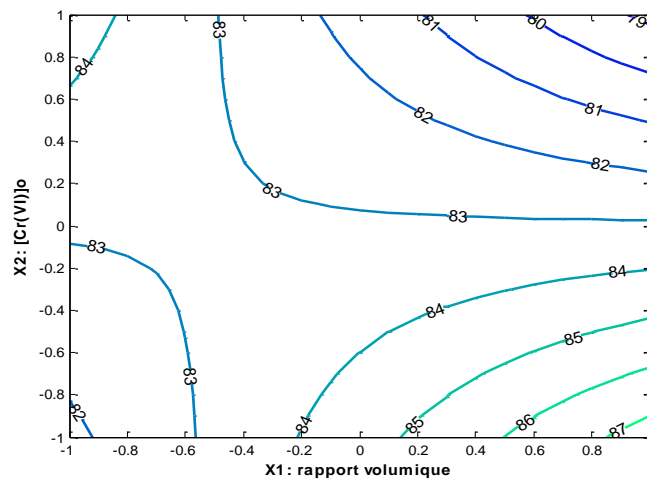
On remarque que :

- Aux fortes concentrations en Cr(VI), le rendement d'extraction augmente légèrement avec la diminution du rapport volumique.
- Aux faibles concentrations en Cr(VI), le rendement d'extraction augmente légèrement avec l'augmentation du rapport volumique.

Cela peut être expliqué par le fait qu'aux fortes concentrations en chrome, il est nécessaire d'utiliser un plus grand volume d'émulsion, car la quantité d'extractant nécessaire est fonction du chrome à transporter.



**Figure III-15 : Surface de réponse dans le plan  $x_1$ - $x_2$  ( $x_3 = +1$  ; Solvant végétal)**



**Figure III-16 : Isoréponses dans le plan  $x_1$ - $x_2$  ( $x_3 = +1$  ; Solvant végétal)**

Pour étudier l'interaction entre la concentration initiale en Cr(VI) et le % en extractant ( $x_2$ - $x_3$ ), nous fixons le rapport volumique  $x_1$  à ses valeurs optimales (+1) et (-1).

L'équation du rendement devient alors,

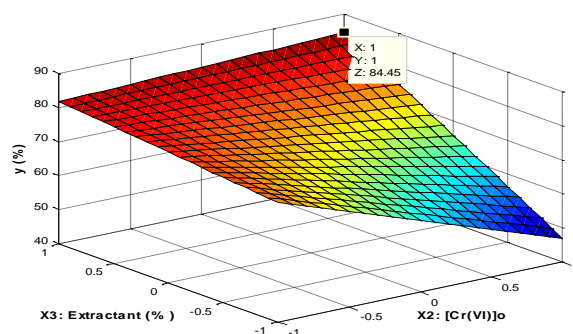
Pour  $x_1 = -1$ :

$$\hat{y} = 72,03 - 6,36x_2 + 11,08x_3 + 7,7x_2x_3$$

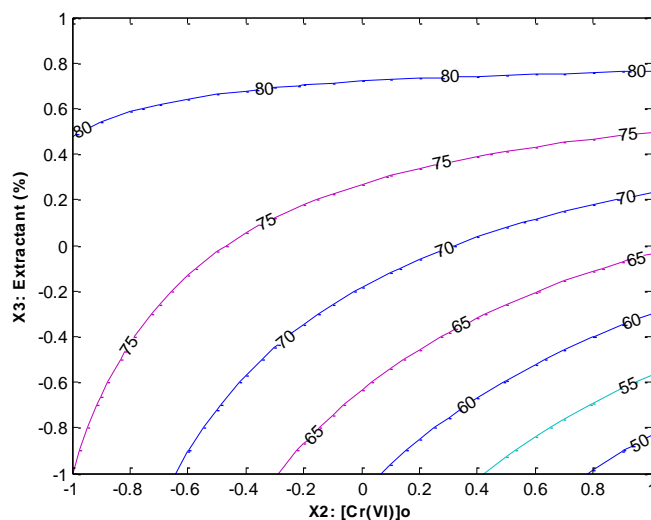
Pour  $x_1 = +1$  :

$$\hat{y} = 72,03 - 12,02x_2 + 11,08x_3 + 7,7x_2x_3$$

Les tracés de la surface de réponse et des iso-réponses dans le plan  $x_2$ - $x_3$  (Figures VII-17 et VII-18) montrent un taux d'extraction de 84,45% lorsque les paramètres  $x_2$  et  $x_3$  sont au niveau (+1).



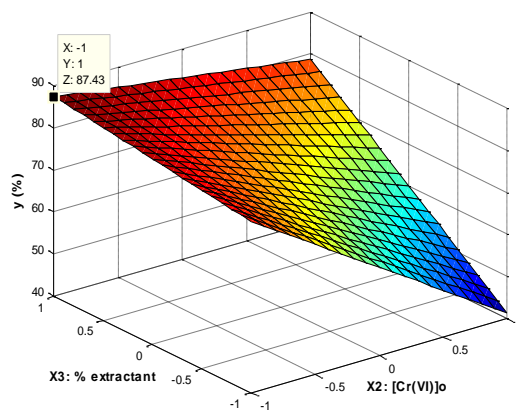
**Figure VII-17 : Surface de réponse dans le plan  $x_2$ - $x_3$  ( $x_1=-1$  ; Solvant végétal)**



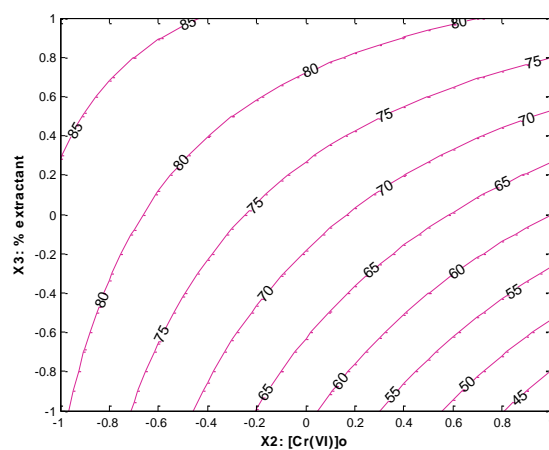
**Figure III-18 : Isoréponses dans le plan  $x_2$ - $x_3$  ( $x_1=-1$  ; Solvant végétal)**

En effet, aux fortes concentrations en Cr(VI), le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du % en extractant. Des taux d'extraction allant jusqu'à 80 % sont obtenus en augmentant la quantité d'extractant et cela quel que soit la concentration initiale en Cr(VI). Lorsque  $x_1$  est fixé à sa valeur maximale, le taux d'extraction augmente avec la diminution de  $x_2$  (la concentration en Cr) et l'augmentation de  $x_3$  (% en extractant) pour atteindre 83,23% (voir figures (III-19) et (III-20)).





**Figure III-19 : Surface de réponse dans le plan  $x_2$ - $x_3$   
( $x_1=1$ , Solvant végétal)**



**Figure VII-20 : Isoréponses dans le plan  $x_2$ - $x_3$  ( $x_1=1$  ; Solvant végétal)**

### III.B.3. Déstabilisation des émulsions par traitement thermique

Afin d'analyser le Chrome qui se trouve concentré dans la phase aqueuse de réception (phase interne) et de récupérer le solvant utilisé, nous avons procédé à la déstabilisation des émulsions récupérées, après décantation et séparation. Pour cela nous avons adopté le traitement thermique qui consiste en le chauffage des émulsions jusqu'à une température optimale qui permet la séparation totale des deux phases (aqueuse et organique).

Les essais menés à différentes températures (50°C, 60°C, 70°C et 80 °C) ont montré que la température favorable pour la déstabilisation des émulsions en question est de 80 °C. Après avoir chauffé les échantillons à cette température, pendant 30 min, nous avons pu déstabiliser l'émulsion préparée par l'huile de tournesol, et avoir deux phases bien séparées. Ce n'est malheureusement pas le même résultat dans le cas du toluène, ou même en prolongeant le temps de chauffage jusqu'à 4 heures, la séparation de phases n'as pas pu avoir lieu. Cela s'explique par le fait que la viscosité du toluène diminue de façon notable quand la température augmente, ce qui favorise la miscibilité des deux phases (organique et aqueuse).

Les résultats d'analyse du Cr(VI), des échantillons de la phase interne récupérée après la séparation des deux phases, dans le cas des émulsions à base de l'huile de tournesol sont donnés dans le tableau III-15. Pour mettre en évidence l'intérêt de l'opération d'extraction, les concentrations initiales du chrome se trouvant dans la phase d'alimentation et celles obtenues dans les phases réceptrices sont indiquées dans le même tableau.

Nous remarquons que la phase réceptrice est bien plus concentrée en chrome après extraction, par exemple pour le premier cas, si on compare la concentration initiale du chrome dans la phase d'alimentation qui est de 28,2 ppm à celle obtenue, dans la phase réceptrice après extraction qui est de 306,4 ppm, le chrome est **dix fois plus concentré** dans la phase réceptrice. Les pertes enregistrées sont souvent le résultat du manque de précision dans la récupération des différentes phases, lors des opérations de séparations.

Cela répond bien à l'objectif visé par cette étude et qui est d'extraire et de concentrer le Cr(VI) dans la phase réceptrice, les résultats que nous avons obtenus confirment l'intérêt de ce type de procédé dans la récupération et la concentration des espèces métalliques en solutions diluée.

**Tableau III-15 : Les résultats expérimentaux et théoriques de la concentration en Cr dans la phase interne**

Concentration initial du Cr(VI) dans la phase d'alimentation (ppm)	Concentration du Cr(VI) dans la phase réceptrice après extraction (résultat expérimental) (ppm)	Le taux d'extraction (%)	Concentration théorique du Cr(VI) dans la phase réceptrice (ppm)	Les pertes (%)
28,2	306,6	81,21	398,26	23,01
81,7	383,7	62,83	426,6	10,05

## **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'investigation du procédé d'extraction, du chrome (VI), par des membranes liquides émulsionnées (MLEs). Une étude comparative a été engagée dans le but de comparer l'efficacité de deux solvants différents (un organique de synthèse et l'autre végétal), l'objectif étant de remplacer le solvant organique (présentant plusieurs inconvénients) par un solvant biosourcé.

Des MLEs stables ont été préparées puis utilisées pour l'extraction du chrome se trouvant dans une phase d'alimentation (source) et son transfert vers une phase réceptrice. Le chrome a pu être récupéré et concentré dans un volume réduit de solution.

La valeur du pH de la phase externe doit être adaptée selon la nature du couple complexant-métal à extraire. Dans le cas de l'extraction du chrome hexavalent, en utilisant le TOPO comme complexant, il convient de travailler à pH=1. La vitesse et le temps d'agitation, lors de l'extraction, ont un effet sur la stabilité des membranes liquides émulsionnées.

L'étude du transport passif a montré que l'acteur principal du procédé d'extraction du chrome (VI) par les membranes liquides émulsionnées est bien l'extractant (le TOPO dans le cas de cette étude). Le mécanisme de transfert dans ces membranes est le transport facilité actif (type II).

Cette étude nous a permis aussi de concevoir deux modèles fiables pour la simulation et l'optimisation du procédé d'extraction. Grâce aux deux modèles élaborés, nous avons constaté qu'en changeant le solvant utilisé pour la préparation des émulsions, les paramètres étudiés n'ont pas les mêmes effets sur le rendement d'extraction.

A la lumière des expériences menées sur l'influence du rapport volumique entre la phase externe et l'émulsion ( $V_{ext}/V_{emul}$ ), la concentration initiale du chrome dans la phase d'alimentation et la quantité d'extractant utilisée, sur le procédé d'extraction du chrome par les membranes liquides émulsionnées, nous avons relevé que :

- Lors de l'utilisation du solvant organique (toluène), le paramètre qui influe positivement sur le rendement d'extraction est la quantité d'extractant utilisée.

- Avec le solvant végétal (huile de tournesol), la concentration initiale du chrome dans la phase d'alimentation influe négativement sur le rendement d'extraction, tandis que la quantité d'extractant utilisée influe positivement sur ce dernier.

Le meilleur rendement d'extraction, en utilisant le solvant organique (plus de 99%) est obtenu lorsqu'on fixe la quantité d'extractant à sa valeur optimale de 3,6% quelle que soient les valeurs des deux autres paramètres (rapport volumique et concentration dans la phase externe). Cependant, du point de vue environnemental et économique, il est préférable de fixer aussi le rapport volumique à sa valeur maximale, qui est égale à 6 et ce, quelle que soit la concentration en chrome dans la phase externe.

Le meilleur rendement d'extraction en utilisant le solvant végétal (86%) est obtenu pour une concentration initiale en chrome de 81,7 ppm, un rapport volumique compris entre 4,8 et 5,1 lorsque la quantité d'extractant est de 4%. Cette valeur du rendement peut être obtenue également pour des concentrations allant de 10 à 36,25 ppm en chrome dans la phase externe. Lorsqu'on fixe la quantité d'extractant dans la phase organique, soit à sa valeur maximale soit à sa valeur minimale, l'interaction entre la concentration initiale du chrome dans la phase d'alimentation et le rapport volumique entre la phase externe et l'émulsion est très forte.

La déstabilisation de l'émulsion, après extraction, par traitement thermique a pu être réalisée dans le cas du solvant végétal. Par contre, le solvant organique ne s'apprête pas bien à cette opération, à cause de sa faible viscosité.

L'utilisation du solvant végétal permet d'obtenir des émulsions plus stables que celles élaborées avec le solvant organique. De plus, le solvant végétal présente l'avantage d'être biosourcé, pas toxique et respectueux de l'environnement, contrairement au solvant organique qui présente des dangers potentiels. Le rendement élevé (86%) obtenu par l'utilisation du solvant végétal (même s'il est inférieur à celui atteint avec le toluène) et la capacité des MLEs à récupérer le Cr(VI) dans un volume qui peut être réduit jusqu'à 10 fois (par rapport au volume de la phase d'alimentation) répondent largement aux objectifs visés par ce travail.

En perspective, il est indiqué de compléter l'étude par une application sur des mélanges contenant plusieurs espèces métalliques co-existant avec le chrome, en vue de les séparer. L'étude pourrait alors être élargie à des rejets réels.

## **Références bibliographiques**

**Références bibliographiques**

- [1] G. H. Brundtland. Rapport Brundtland. *Our common future*. ONU 1987, pp 14-349.
- [2] Kh. R. Tamsamani. *Chimie verte. Article de synthèse*. Université Abdelmalek Essaâdi, Tétouan 2007.
- [3] J. S. Lefebvre. *Le long chemin de la chimie vers la durabilité*. 2006.
- [4] Académie d'Orléans-tours. AGIR- défis du XXI<sup>ème</sup> siècle. *Economiser les ressources et respecter l'environnement*. 2009.
- [5] P. Bacle, N. lévy. *Solvant et chimie verte*. Ecole normale supérieure de chimie, France. 2012.
- [6]: S.Bjorkeger, R.F.Kbrimi. *A study of the heavy metal extraction process using emulsion liquid membranes*. Mémoire de Master, Université de Malaya, Malisie. 2012.
- [7] D. Bacha. *Elaboration de membranes d'affinité pour la récupération du chrome hexavalent*. Mémoire de Magister. Université Mouloud Mammeri Tizi-ouzou. 2011.
- [8] : A. Talidi. *Etude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée*. Thèse de doctorat. Université Mohammad V-AGDAL Rabat, Maroc. 2006.
- [9] L. Jean. *Mobilisation du chrome et du nickel à partir de sols contaminés en présence d'un complexant*. Thèse de doctorat. Université de Limoges. 2007.
- [10] C. D. Palmer, P. R. Wittbrodt. *Processes affecting the remediation of chromium contaminated sites*. Environmental Health Perspectives 92, 1991, 25-40.
- [11] Institut National de Recherche et de sécurité, *Chromates et dichromates de sodium et de potassium*. Fiche toxicologique 180. 1987
- [12] R. W. Puls, D. A. Clark, C. J. Paul, J. Vardy. *Transport and transformation of hexavalent chromium through soils and into ground water*. Journal of Soil Contamination 2, 1994, 203-224



- [13] *Commission de la prévention et de la lutte contre la pollution, Industrie de tannage du cuir*. Conseil national de l'environnement. Ministère de l'environnement. Mali. 2001.
- [14] Journal Officiel de la République Algérienne et Populaire N°24,16 Avril 2006.
- [15] D. Samake. *Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile*. Thèse de doctorat. Ecole Doctorale Terre Univers et Environnement, Bamako. 2008.
- [16] E. Nieboer, A. Jusys. *A Biologic chemistry of chromium*. Advances in environmental Sciences and Technology 20, 1988, 21- 81.
- [17] : O. Senhadji. *Transport des métaux par membranes d'affinité. Etude et application*. Thèse de doctorat, Université de Béjaïa, 2008.
- [18] L. Lauwerys. *Caricnogenicity and mutagenicity of chromium*. Mutagenicity Researches. 76,1980, 227-239,.
- [19] T. F. Mancuso. *Consideration of chromium as an industrial carcinogen*. International Conference of Heavy Metals Environment. Toronto, Canada, 27-31,1991, 343-356.
- [20] I. Y. R. Adamson, D.H. Bowden. *The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen*. *Lad. Invest.* 30, 1978, 35-42.
- [21] S. DeFlora, K.E. Wetterhahn. *Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity*. Life Chemistry Reports 7, 1989, 169- 244.
- [22] E. Otabbong. *Chemistry of Cr in somme swedish soils: transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate*. Communications In Soil Science and Plant Analysis 21, 1990, 687- 703.
- [23] F. C. Fichard, A.C.M. Bourg. *Aqueous geochemistry of chromium. A review*. Water Research 25, 1991, 807-816.
- [24] P.Brochette. *Elaboration et étude des émulsions*. Technique d'ingénieur. Traité de Génie des Procédés, J 2150. 1990.

- [25] O. Doumeix. *Opération unitaire en génie biologique, les émulsions*. Livre de biologie technique.
- [26] J. Poré. *Emulsions , micro-émulsions et émulsions multiples*, Technique des Industries des Corps Gras, Paris, France. 1992.
- [27] M. Kanouni, H.L. Rosano, N. Naouli. *Preparation of a stable double emulsion (W1/O/W2): role of the interfacial films on the stability of the system*. *Advances in Colloid and Interfaces Science* 99, 2002, 229–254.
- [28] A.L. Ahmada, A. Kusumastutia, C.J.C. Dereka, B.S. Ooi. *Emulsion liquid membrane for heavy metal removal*. *Chemical Engineering Journal* 171, 2011, 870– 882.
- [29] R.A. Kumbasar, *Selective separation of chromium (VI) from acidic solutions containing various metal ions through emulsion liquid membrane using trioctylamineas extractant*, *Separation and Purification Technology* 64, 2008, 56–62.
- [30] M.A. Hasan, Y.T. Selima, K.M. Mohamed, *Removal of chromium from aqueous waste solution using liquid emulsion membrane*, *Journal of Hazardous Materials* 168, 2009, 1537–1541.
- [31] M. Chiha, M.H. Samar, O. Hamdaoui, *Extraction of chromium (VI) from sulphuric acid aqueous solutions by a liquid surfactant membrane (LSM)*, *Desalination* 194, 2006, 69–80.
- [32] S. Saravanan, K.M.M.S. Begum, N. Anantharaman, *Removal of hexavalent chromium by emulsion liquid membrane technique*, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* 41, 2006, 333–342.
- [33] R.A. Kumbasar, *Studies on extraction of chromium (VI) from acidic solutions containing various metal ions by emulsion liquid membrane using Alamine336 as extractant*, *Journal of Membrane Science* 325, 2008, 460–466.
- [34] S. Chakraborty, S. Datta, P. Bhattacharya, *Studies on extraction of chromium(VI) from acidic solution by emulsion liquid membrane*, *Indian Journal of Chemical Technology* 12, 2005, 713–718.

- [35] M.S. El Sayed, *Uranium extraction from gattar sulfate leach liquor using aliquat-336 in a liquid emulsion membrane process*, *Hydrometallurgy* 68, 2003, 51–56.
- [36] F. Valenzuela, J. Auspont, C. Basualto, C. Tapia, J. Sapag, *Use of a surfactant liquid membrane contactor for zinc uptake from an acid aqueous effluent*, *Chemical Engineering Research and Design* 83, 2005, 247–255.
- [37] Q.M. Li, Q. Liu, X. Wei, *Separation study of mercury through an emulsion liquid membrane*, *Talanta* 43, 1996, 1837–1842.
- [38]: M. Chakraborty, C. Bhattacharya, S. Datta, *Study of the stability of W/O/W type emulsion during the extraction of nickel via emulsion liquid membrane*, *Separation Science and Technology* 39, 2004, 2609–2625.
- [39] R. A. Kumbasar. *Extraction of chromium (VI) from multicomponent acidic solutions by emulsion liquid membranes using TOPO as extractant*. *Journal of Hazardous Materials* 167 , 2009, 1141–1147
- [40] N. Othman, H. Mat, M. Goto. *Separation of silver from photographic wastes by emulsion liquid membrane system*. *Journal of Membrane Science* 282, 2006, 171–177.
- [41] N.Wu, X.Huang, X Yang. *Stabilization of soybean oil body emulsions using ι-carrageenan: Effects of salt, thermal treatment and freeze-thaw cycling*. *Food Hydrocolloids* 28, 2012, 110-120.
- [42] S.R.Euston, P.G.Mayhill. *Time and temperature dependent changes in the adsorbed layer on coseinate stabilized emulsion droplets*. *Food international* 34, 2001, 369-376.
- [43] J. Goupy. *Chemometric and intelligent laboratory systems* 35,1996, 3-16.
- [44] P.Ozil, J.P.Caire. *Initiation aux plans d'expériences. Exposés théoriques*, Cours. Ed-INPG. 2002.

- [45] J. Goupy. *Revue de statistique appliquée*, tome 38, n°4, Ed-Numdam. 1990.
- [46] J. Goupy. *Introduction aux plans des expériences*. 2<sup>ème</sup> Edition Dunod , Paris. 2001.
- [47] I. Yahiaoui. *Étude cinétique et modélisation du procédé de cémentation de l'argent ( $Ag^+$ ) dans un réacteur à lit fixe*. Mémoire de magister université de Béjaïa. 2007.
- [48] F. Oughlis-Hammache. *Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phénol sur charbon actif dans réacteur à lit fixe*. Mémoire de magister. Université de Béjaïa. 2007.
- [49] P.Ozil. *Plans d'expériences : méthode de TAGUCHI*. E.N.S d'électrochimie et d'électrometallurgie. Ed-INPG. 1997.
- [50] V. Kaforov. *Méthode cybernétique et technologie chimique*. Ed- MIR Moscou. 1974.
- [51] J.Goupy. *Les plans d'expériences*. Revue Modulad 34. 2006.
- [52] J.Goupy. *Plans d'expériences pour surfaces de réponse*. Ed-Dunod, Paris (1999).
- [53] H.R. Mortaheb, H. Kosuge, B. Mokhtarani, M.H. Amini, , H.R. Banihashemi, *Study on removal of cadmium from wastewater by emulsion liquid membrane* , Journal of Hazardous Materials 165, 2009, 630-636.
- [54] F.Valenzuela, C.Araneda, F. Vargas, C. Basualto, J. Sapag, *Liquid membrane emulsion process for recovering the copper content of a mine drainage*. Chemical Engineering Research and Design 87, 2009, 102-108.

## Annexe A

## Table de STUDENT

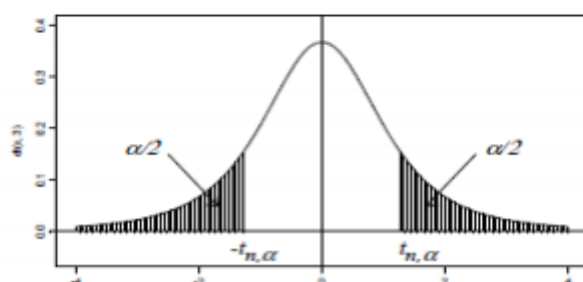
## TABLE DE LA LOI DE STUDENT

$X$  étant une variable aléatoire de loi  $St(n)$  et  $\alpha$  un réel de  $[0,1]$ ,

la table donne la valeur  $t_{n,\alpha} = F_{St(n)}^{-1}\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)$  telle que  $P(|X| > t_{n,\alpha}) = \alpha$ .

En R, la commande correspondante est `qt(1-alpha/2, n)`.

$$t_{+\infty,\alpha} = u_{\alpha}$$



$n \backslash \alpha$	0.90	0.80	0.70	0.60	0.50	0.40	0.30	0.20	0.10	0.05	0.02	0.01	0.001
1	0.158	0.325	0.510	0.727	1.000	1.376	1.963	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	636.62
2	0.142	0.289	0.445	0.617	0.816	1.061	1.386	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	31.599
3	0.137	0.277	0.424	0.584	0.765	0.978	1.250	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	12.924
4	0.134	0.271	0.414	0.569	0.741	0.941	1.190	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	8.610
5	0.132	0.267	0.408	0.559	0.727	0.920	1.156	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	6.869
6	0.131	0.265	0.404	0.553	0.718	0.906	1.134	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.959
7	0.130	0.263	0.402	0.549	0.711	0.896	1.119	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	5.408
8	0.130	0.262	0.399	0.546	0.706	0.889	1.108	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	5.041
9	0.129	0.261	0.398	0.543	0.703	0.883	1.100	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.781
10	0.129	0.260	0.397	0.542	0.700	0.879	1.093	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.587
11	0.129	0.260	0.396	0.540	0.697	0.876	1.088	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.437
12	0.128	0.259	0.395	0.539	0.695	0.873	1.083	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	4.318
13	0.128	0.259	0.394	0.538	0.694	0.870	1.079	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	4.221
14	0.128	0.258	0.393	0.537	0.692	0.868	1.076	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	4.140
15	0.128	0.258	0.393	0.536	0.691	0.866	1.074	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	4.073
16	0.128	0.258	0.392	0.535	0.690	0.865	1.071	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	4.015
17	0.128	0.257	0.392	0.534	0.689	0.863	1.069	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.965
18	0.127	0.257	0.392	0.534	0.688	0.862	1.067	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.922
19	0.127	0.257	0.391	0.533	0.688	0.861	1.066	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.883
20	0.127	0.257	0.391	0.533	0.687	0.860	1.064	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.850
21	0.127	0.257	0.391	0.532	0.686	0.859	1.063	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.819
22	0.127	0.256	0.390	0.532	0.686	0.858	1.061	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.792
23	0.127	0.256	0.390	0.532	0.685	0.858	1.060	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.768
24	0.127	0.256	0.390	0.531	0.685	0.857	1.059	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.745
25	0.127	0.256	0.390	0.531	0.684	0.856	1.058	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.725
26	0.127	0.256	0.390	0.531	0.684	0.856	1.058	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.707
27	0.127	0.256	0.389	0.531	0.684	0.855	1.057	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.690
28	0.127	0.256	0.389	0.530	0.683	0.855	1.056	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.674
29	0.127	0.256	0.389	0.530	0.683	0.854	1.055	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.659
30	0.127	0.256	0.389	0.530	0.683	0.854	1.055	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.646
40	0.126	0.255	0.388	0.529	0.681	0.851	1.050	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.551
80	0.126	0.254	0.387	0.527	0.678	0.846	1.043	1.292	1.664	1.990	2.374	2.639	3.416
120	0.126	0.254	0.386	0.526	0.677	0.845	1.041	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617	3.373
$+\infty$	0.126	0.253	0.385	0.524	0.674	0.842	1.036	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	3.291



Annexe B

Table de FISHER-SNEDECOR

TABLES DE LA LOI DE FISHER-SNEDECOR

$X$  étant une variable aléatoire de loi  $F(v_1, v_2)$ , les tables donnent les valeurs

$$f_{v_1, v_2, \alpha} = F^{-1}_{(v_1, v_2)}(1 - \alpha) \text{ telles que } P(X > f_{v_1, v_2, \alpha}) = \alpha \text{ pour } \alpha = 5\% \text{ et } \alpha = 1\%.$$

En R, la commande correspondante est `qf(1-alpha, nu1, nu2)`.

$$f_{v_2, v_1, \alpha} = \frac{1}{f_{v_1, v_2, 1-\alpha}}$$

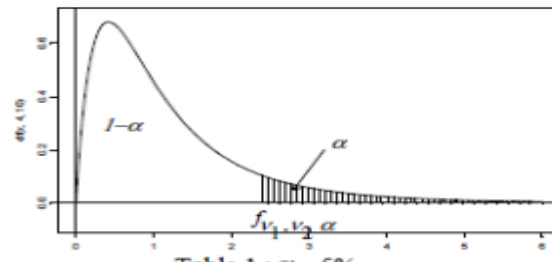


Table 1 :  $\alpha = 5\%$

$v_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	10	12	16	20	24	40	60	100	$+\infty$
1	161.5	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	241.9	243.9	246.5	248.0	249.1	251.1	252.2	253.0	254.2
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.47	19.48	19.49	19.49
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.79	8.74	8.69	8.66	8.64	8.59	8.57	8.55	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	5.96	5.91	5.84	5.80	5.77	5.72	5.69	5.66	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.74	4.68	4.60	4.56	4.53	4.46	4.43	4.41	4.37
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.06	4.00	3.92	3.87	3.84	3.77	3.74	3.71	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.64	3.57	3.49	3.44	3.41	3.34	3.30	3.27	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.35	3.28	3.20	3.15	3.12	3.04	3.01	2.97	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.14	3.07	2.99	2.94	2.90	2.83	2.79	2.76	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	2.98	2.91	2.83	2.77	2.74	2.66	2.62	2.59	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.85	2.79	2.70	2.65	2.61	2.53	2.49	2.46	2.40
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.75	2.69	2.60	2.54	2.51	2.43	2.38	2.35	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.67	2.60	2.51	2.46	2.42	2.34	2.30	2.26	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.60	2.53	2.44	2.39	2.35	2.27	2.22	2.19	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.54	2.48	2.38	2.33	2.29	2.20	2.16	2.12	2.07
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.49	2.42	2.33	2.28	2.24	2.15	2.11	2.07	2.01
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.45	2.38	2.29	2.23	2.19	2.10	2.06	2.02	1.96
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.41	2.34	2.25	2.19	2.15	2.06	2.02	1.98	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.38	2.31	2.21	2.16	2.11	2.03	1.98	1.94	1.88
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.35	2.28	2.18	2.12	2.08	1.99	1.95	1.91	1.84
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.32	2.25	2.16	2.10	2.05	1.96	1.92	1.88	1.81
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.30	2.23	2.13	2.07	2.03	1.94	1.89	1.85	1.78
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.27	2.20	2.11	2.05	2.01	1.91	1.86	1.82	1.76
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.25	2.18	2.09	2.03	1.98	1.89	1.84	1.80	1.73
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.24	2.16	2.07	2.01	1.96	1.87	1.82	1.78	1.71
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.16	2.09	1.99	1.93	1.89	1.79	1.74	1.70	1.62
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.08	2.00	1.90	1.84	1.79	1.69	1.64	1.59	1.51
50	4.03	3.18	2.79	2.56	2.40	2.29	2.20	2.13	2.03	1.95	1.85	1.78	1.74	1.63	1.58	1.52	1.44
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	1.99	1.92	1.82	1.75	1.70	1.59	1.53	1.48	1.39
80	3.96	3.11	2.72	2.49	2.33	2.21	2.13	2.06	1.95	1.88	1.77	1.70	1.65	1.54	1.48	1.43	1.32
100	3.94	3.09	2.70	2.46	2.31	2.19	2.10	2.03	1.93	1.85	1.75	1.68	1.63	1.52	1.45	1.39	1.28
$+\infty$	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.83	1.75	1.64	1.57	1.52	1.39	1.32	1.24	1.00