

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCDES

Spécialité : Génie de l'Environnement

**Contribution à l'étude de l'extraction et du transport
du bleu de méthylène à travers une de membrane
polymérique plastifiée MPP**

Présenté par :

M^{elle} Chemlal Soumia
M^{elle} Erriri Soumia

Encadré par :

Dr N. Taoualit

Résumé

Dans ce travail nous avons utilisé un type particulier de membrane liquide polymérique, il s'agit de membrane liquide plastifiée (MLP ou MPP) pour le traitement, la récupération et la concentration du bleu de méthylène à partir des solutions aqueuses.

La technique d'extraction liquide est basée sur les principes de l'extraction liquide-liquide. L'étude de l'extraction et de transport du bleu de méthylène (BM) d'une eau synthétique à travers une membrane polymérique plastifiée MPP constituée de PVC comme polymère de base et TOPO comme transporteur en présence d'un plastifiant le dioctylphtalate DOP, a été mise en évidence.

L'influence des paramètres opératoires a été étudiée tels que : la concentration initiale du bleu de méthylène, la masse de TOPO, pH de la phase d'alimentation, la nature et la concentration de la phase réceptrice et la température de la solution dans les deux compartiments.

Les résultats obtenus montrent que la cinétique d'extraction liquide est rapide. L'équilibre est atteint au bout de 30 secondes seulement.

Presque 100% d'élimination de BM ont été obtenus sous les conditions opératoires optimales, par contre de faibles quantités de BM ont traversés la membrane PVC/TOPO/DOP vers le deuxième compartiment. Ils sont restés piégés (concentrés) dans la membrane.

La stœchiométrie, le mécanisme de transport et la nature des complexes formés dans la phase organique, ont été déterminés.

La caractérisation de la membrane liquide plastifiée en termes de flux, de perméabilité et de coefficient de diffusion ont complété les résultats obtenus par les différentes techniques spectroscopique à savoir : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie IR à transformée de Fourier (FTIR).

Mots clés : membrane-liquide-plastifiée, TOPO, bleu de méthylène, diffusion, transport.

ملخص

في هذا العمل، استخدمنا نوعاً معيناً من الغشاء السائل البوليميري، وهو الغشاء السائل الملدن لعلاج واستعادة وتركيز الميثيلين الأزرق من المحاليل المائية.

تعتمد تقنية استخراج السائل على مبادئ استخراج السائل السائل.

تم تسليط الضوء على دراسة استخراج ونقل الميثيلين الأزرق من المياه الاصطناعية من خلال غشاء بوليميري بلاستيكي الذي يتكون من PVC باعتباره البوليمر الأساسي و TOPO كناقل في وجود الملدنات ديوكتيل الفثالات. تمت دراسة تأثير العوامل التجريبية مثل: التركيز الأولي للميثيلين الأزرق، وكتلة TOPO، و pH، وطبيعة وتركيز المحلول المائي المستقبل ودرجة حرارة المحلول في المقصورتين.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن حركية استخراج السائل سريعة. يتم الوصول إلى التوازن بعد 30 ثانية فقط. تم إزالة ما يقرب 100 % من الميثيلين الأزرق تم الحصول عليها تحت الشروط التجريبية المثلى، ومع ذلك، مرت كميات صغيرة من الميثيلين الأزرق عبر الغشاء PVC/TOPO/DOP إلى المقصورة الثانية (المستقبلية). لقد بقيت محجوزة داخل هذا الغشاء.

تم تحديد ستوكيوميتريّة وطبيعة و آلية نقل المُرَكَّبَات المُشكَّلة داخل الغشاء (الطبقة العضوية).

حُدِّثَتْ خصائص الغشاء البوليميري المدرج بواسطة حساب التدفق، النفاذية و مُعامل الانتشار و كذا باستعمال تقنية MEB

FTIR

الكلمات المفتاحية: الغشاء السائل البوليميري المدرج، TOPO الميثيلين الأزرق، صيغ، نشر، نقل

Abstract

In this work we have used a particular type of polymeric liquid membrane, it is plasticized liquid membrane (PLM or PPM) for the treatment, the recovery and the concentration of methylene blue from the aqueous solutions.

The liquid extraction technique is based on the principles of liquid-liquid extraction.

The study of the extraction and transport of methylene blue (MB) from a synthetic water through a plasticized polymeric membrane PPM consisting of PVC as the base polymer and TOPO as the carrier in the presence of a plasticizer the dioctylphthalate DOP, was highlighted.

The influence of the operating parameters was studied such as: the initial concentration of methylene blue, the mass of TOPO, pH of the feed phase, the nature and the concentration of the receiving phase and the temperature of the solution in the two compartments.

Obtained results show that the kinetics of liquid extraction is rapid. Equilibrium is reached after only 30 seconds.

Almost 100% of BM elimination were obtained under optimal operating conditions, however, small amounts of BM passed through the PVC/TOPO/DOP membrane to the second compartment. They remained trapped (concentrated) in the membrane.

The stoichiometry, the transport mechanism and the nature of the complexes formed in the organic phase have been determined.

The characterization of the plasticized liquid membrane in terms of flux, permeability and diffusion coefficient completed the results obtained by the different spectroscopic techniques namely: scanning electron microscopy (SEM) and Fourier Transform IR microscopy (FTIR).

Key words: plasticized-liquid-membrane, TOPO, methylene blue, dye, diffusion, transport.

REMERCIEMENTS

Au terme de ce modeste travail, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et nos vifs remerciements

On remercie DIEU de m'avoir donné la santé la patience, et les moyens, afin qu'on puisse accomplir ce modeste travail.

On remercie notre promotrice, M^{me} TAOULIT. Pour son engagement, sa disponibilité, son esprit scientifique et ses conseils judicieux.

On exprime également nos remerciements aux membres de jury qui nous ont fait l'honneur d'examiner ce mémoire.

A nos familles : qui nous ont toujours encouragés et soutenus durant toutes nos études

Enfin on remercie tous ceux qui ont participé, de prêt et de loin, dans la réalisation de ce travail.

Dédicaces

*Priment je dédie ce modeste travail à MES
PARENTS qui sont mon trésor de la vie.*

*Aussi à tout ma famille, mes chers
Frères WALID ; AYOUBE ; et MERWAN
et ma chère sœur IKRAME.*

*AUSSI MON fiancé NASREDDINE
À mon binôme ERRIRI SOUMIA.*

*A ma belle Mère,
A ma belle-sœur.*

Dédicaces

On dédie ce modeste travail :

A nos chers parents qui nous ont comblé d'amour et d'affection, qui nous ont toujours encouragée pour achever nos études tout en espérant voir le fruit de leurs sacrifices, qu'Allah les garde pour nous sains et saufs.

*A nos chers sœur Mounira et nos frère Mohamed
pour leurs encouragements*

A mon mari ; Raouf

*En fin, je remercie mon amie CHEMLAL
SOUMIA qui a Contribué à la réalisation de ce
modeste travail.*

LISTES DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

[BM]_{ini}	la Concentration initiale de bleu de méthylène
[SO₄⁻²]_I	la Concentration de acide sulfurique .
D_{diff.}	Coefficient de distribution.
E(%)	Rendement d'extraction.
E_{diff.} %	Rendement de diffusion.
TOPO	L'oxyde de trioctylphosphine.
THF	Tétrahydrofurane .
DOP	Diocetylphthalate.
PVC	Polychlorure de vinyle.
MPP	Membrane Polymérique Plastifiée.

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Les trois configurations de systèmes “membrane liquide” où S : phase source ou d’alimentation ; M : membrane ; R : phase de réception.

Figure 1.2: Structure de l’extractant organophosphoré TOPO

Figure 1.3: Mécanisme de transport à travers une MPP basé sur la coalescence de domaine liquide.

Tableau 2.1 : principaux groupements chromophores et auxochromes

Figure.2.2 : Structure chimique du bleu de méthylène.

Figure 3.1 : Dispositif expérimental.

Figure 4.1 : Variation de la concentration de BM dans les deux compartiments (I) et (II)

Figure 4.2: Influence de la concentration de H_2SO_4 . Sur le transport de BM à travers PVC/TOPO/DOP

Figure 4.3 : Profils des concentrations de bleu de méthylène dans les deux compartiments

Figure 4.4 : Transfert des espèces de BM à travers PVC/TOPO/DOP

Figure 4.5: Profils des concentrations de bleu de méthylène dans les deux compartiments

Figure4.6: Variation de la perméabilité de BM en fonction de la masse de TOPO

Figure 4.7: Effet de la concentration initiale de BM sur le flux de diffusion, $[H_2SO_4] = 0,05M$

Figure4.8 : Variation du coefficient de perméabilité en fonction de pH de la solution d’alimentation,

Figure 4.9 : variation $\log(D)$ en fonction de $\log [TOPO]$

Figure 4.10 : Images MEB de la membrane : (a) PVC seul ; (b) PVC-(THF) + DOP+TOPO ;(c) PVC/TOPO/DOP chargée en BM

LISTE DES FIGURES

Figure 4.11 : Résultats de la microanalyse chimique élémentaire de la surface de PVC/TOPO/DOP et PVC/TOPO/DOP/BM

Figure 4.12: Specter infrarouge (A) PVC, (B)PVC/DOP, (C) PVC/DOP/TOPO et (D)PVC/TOPO/DOP/BM

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1. Quelques exemples d'extractant utilisés dans les MPP	7
Tableau 1.2: quelques propriétés physico-chimiques du TOPO	12
Tableau 2.1 : principaux groupements chromophores et auxochromes	23
Tableau 2.1 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène	28
Tableau 3.1: Produits chimiques utilisés	30
Tableau 4.1 : Flux, coefficient de diffusion et de perméabilité de calcium en fonction de la température.	50
Tableau 4.2: Valeurs thermodynamiques de l'extraction de BM par la MLP (MPP).	51

TABLE DES MATIERES

RÉSUMÉ
REMERCIEMENT
Liste des figures
Liste des tableaux

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 : MEMBRANE LIQUIDE PLASTIFIEES

1.1. Généralité sur les procédés d'extraction par membranes	5
1.2. Les différents types de membranes	5
1.3. Membranes polymériques plastifiées MPP	8
1.3.1. Différents constituants d'une membrane polymérique plastifiée MPP	9
a) Polymère de base	9
b) Plastifiant	9
c) Transporteur-Extractant	10
1.3.2. Principes de l'extraction par les membranes polymériques plastifiées	12
1.3.2.1. Définitions	12
1.4. Mécanisme d'extraction par TOPO (par solvatation)	15
1.5. Mécanisme de transport à travers les membranes liquides plastifiées	17
1.6. Calcul du flux de diffusion et du coefficient de perméabilité	18
1.7. Quelques travaux réalisés sur le transport et l'extraction par les MPP	19

CHAPITRE 2 : GENERALITES SUR LES COLORANTS

Introduction	22
2.1 Définition	22
2.2. Classification des colorants	23
2.2.1. Classification chimique	23
2.2.2. Classification selon le domaine d'application	23

a) Colorants à mordant	23
b) Colorants acides ou anioniques	23
c) Colorants basiques ou cationiques	23
d) Colorants métallifères	24
e) Colorants direct	24
f) Colorants au soufre	24
g) Colorants de cuve et leurs leuco-dérivés	24
h) Colorants réactifs	25
i) Colorants azoïques insolubles	25
j) Colorants dispersés	25
k) Pigments	25
2.3. Bleu de méthylène	25
2.4. Utilisation de bleu de méthylène	26
2.5. Toxicité du bleu de méthylène	27
2.6. Impact des colorants sur l'environnement et la santé	28

CHAPITRE 3 : MATERIEL ET METHODES

Introduction	30
3.1. Produits chimiques	30
3.2. Élaboration des membranes polymériques plastifiées MPP	31
3.3. Caractérisation des membranes MPP	31
3.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)	32
3.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	32
3.4. Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'extraction et le transport du bleu de méthylène	32
3.5. Étude paramétrique du transport et diffusion des espèces de bleu de méthylène à travers la membrane PVC/TOPO/DOP	34
3.5.1. Effet de la nature de la phase de réception et de la concentration de H ₂ SO ₄	34
3.5.2. Influence de la masse de TOPO sur la diffusion de BM	35
3.5.3. Influence de la concentration initiale du BM dans la phase d'alimentation	35
3.5.4. Influence de pH de la solution source	36
3.5.5. Influence de température	36
3.5.6. Nature des complexes extraits-transportés	36

CHAPITRE 4 : RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction	37
4.1. Étude paramétrique de l'extraction et du transport de BM à travers PVC/TOPO/DOP	37
4.1.1. Effet de la nature de la phase de réception	37
4.1.2. Effet de la concentration de H ₂ SO ₄	39
4.1.3. Effet de la masse de TOPO	41
4.1.4. Effet de la concentration initiale de BM dans la phase d'alimentation	44
4.1.5. Effet de pH de la phase d'alimentation	45
4.1.6. Effet de la température-Étude thermodynamique	46
4.1.7. Stœchiométrie des complexes extraits-transportés par TOPO	46
4.1.8. Étude thermodynamique de l'extraction-complexation de BM par TOPO	47
4.2. Caractérisation de la MPP, PVC/TOPO/DOP	48
4.2.1. Analyse par MEB	48
4.2.2. Caractérisation des MPP par spectrophotométrie infrarouge	51
CONCLUSION GENERALE	55
ANNEXES	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	

INTRODUCTION GENERALE

La pollution de l'environnement et les problèmes écologiques retiennent de plus en plus l'attention du monde, surtout à notre époque après que l'homme a vu se développer son savoir-faire. Les problèmes de la pollution sont devenus une réalité incontournable qui menace la vie actuelle et future de l'homme. Les activités humaines exercent sur l'environnement diverses formes de pollution qui peuvent conduire à des effets nuisibles sur la faune, la flore et l'homme lui-même. Tous les compartiments de l'entourage sont affectés ; l'air, les sols et l'eau. Le problème de la pollution des eaux représente sans aucun doute un des aspects les plus inquiétants de la dégradation du milieu naturel par la civilisation contemporaine [1].

L'organisation mondiale de la santé (OMS) estime que 80% des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau. Depuis quelques années, des efforts sont déployés pour le développement de procédés moins consommateurs d'eau, le recyclage de l'eau dans les procédés existants, la modernisation des systèmes d'exploitation, etc. Malheureusement, on estime qu'encore à l'heure actuelle la grande majorité des eaux polluées ne sont pas acheminées vers une station d'épuration, mais évacuée dans le milieu naturel. La pollution engendrée par les eaux usées industrielles est devenue un sérieux problème pour de nombreux pays [2].

Quelques-uns des importants polluants, sont les colorants qui, une fois dissous dans l'eau, seront parfois difficile à traiter, car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradés [3,4] donc ils peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement, de ce fait il est nécessaire de limiter la plus possible ces polluants en mettant en place un moyen de traitement adapté, comme une unité de décoloration[3].

Les colorants réduisent la pénétration de la lumière du soleil dans les eaux du milieu récepteur, retardent la photosynthèse et sursoient la croissance de la flore aquatique. Les colorants peuvent également engendrer des effets très néfastes dans les eaux lorsqu'ils subissent une dégradation anaérobie dans les sédiments, du fait de la formation d'amines très toxiques issues de leur dégradation incomplète par les bactéries[3].

INTRODUCTION

Le déversement direct des eaux usées chargées en colorants dans les stations d'épurations municipales d'eaux usées ou dans l'environnement peut entraîner la formation de produits de décomposition cancérigènes.

De nos jours, il existe plus de 100000 colorants appartenant à diverses classes chimiques avec une production annuelle de 7×10^5 tonnes [5].

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [6].

L'élimination de la couleur est devenue un sujet scientifique très important puisque lors de leurs dégradations biologiques, les colorants produisent des substances cancérigènes et des produits toxiques. Parmi toutes les méthodes de décontamination envisageable [7] ; les procédés d'extraction par la membrane polymérique plastifiée MPP qui est une alternative procédée à l'extraction liquide-liquide.

Les processus à membranes liquides combinent l'extraction et la réextraction en une seule étape. Les membranes liquides qui ont également été utilisées pour l'élimination de polluants organiques et métalliques des solutions aqueuses, ont montré un grand potentiel, en particulier dans les cas où les concentrations de soluté sont relativement faibles et les autres techniques ne peuvent pas être appliquées efficacement.

L'extraction des espèces chimiques dans le système de membrane liquide, peut être facilitée par un transporteur (un ligand).

Dans un tel transport, un réactif d'échange d'ions ou complexant (solvant) est incorporé dans la phase membranaire pour transporter l'espèce diffusante à travers la membrane vers la phase de réception. C'est un procédé qui est habituellement accompagné par le transport d'autres espèces chimiques à partir de la phase d'alimentation (transport facilité à contre-courant ou à co-courant). Ce mécanisme de transport couplé est intéressant, car il offre la possibilité de transporter un composant par rapport à d'autres (un mélange ionique) sous l'effet de son propre gradient de concentration.

INTRODUCTION

C'est à ce titre que nous proposons dans ce travail d'utiliser les membranes d'affinité telles que les membranes liquides plastifiées MPP et de les appliquer dans le domaine du traitement des solutions aqueuses dans le but de leur réutilisation.

Ces membranes sont plus économiques et induisent des séparations et des récupérations de différentes espèces de manière plus sélective.

Nous nous sommes donc intéressés au colorant le bleu de méthylène.

Ce manuscrit expose ce travail en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique sur les membranes liquides et liquides plastifiées MPP ou MPI ainsi que les différents travaux publiés relatifs aux procédés de membranes liquides en lien avec l'objet de notre travail.

Un rappel théorique sur les colorants et le bleu de méthylène ainsi que son impact sur la santé et sur l'environnement dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation du matériel, des produits et les méthodes utilisés dans ce travail. Les méthodes de caractérisation des membranes préparées et les protocoles expérimentaux utilisés y sont présentés.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats obtenus relatifs à :

- 1) L'extraction et la concentration des espèces du bleu de méthylène extraites à l'aide de la membrane choisie.
- 2) Le transport des complexes formés entre l'extractant TOPO et l'espèce extraite à travers la MPP, en faisant varier les paramètres opératoires telles que : la concentration initiale de l'espèce à extraire, le pH de la solution aqueuse d'alimentation, la masse de l'extractant (transporteur), la composition et la concentration de la solution aqueuse de réception.
- 3) L'optimisation des conditions du transfert des espèces extraites de la phase d'alimentation vers la phase de réception à travers les différentes membranes employées.

- 4) La caractérisation des membranes en utilisant les deux techniques d'analyse la FTIR et le MEB et en déterminant le flux J , la perméabilité P et le coefficient de diffusion D_{diff} des espèces extraites.
- 5) La spéciation des espèces extraites dans la phase organique d'extractant en utilisant les diverses équations théoriques afin d'élucider la stœchiométrie, la nature des espèces complexes formées et les mécanismes du transport à travers la membrane PVC/TOPO/DOP.
- 6) L'étude thermodynamique du procédé en déterminant l'enthalpie, l'entropie et l'enthalpie libre de Gibbs en fonction de la température.

À partir de l'interprétation générale des résultats expérimentaux, nous présentons une conclusion générale avec quelques perspectives à envisager pour la suite de ce travail.

1.1. Généralité sur les procédés d'extraction par membranes

Les procédés membranaires font partie de nouvelles technologies qui peuvent jouer un rôle important dans le domaine de purification. Ces procédés peuvent être utilisés pour le traitement des eaux usées et pour la production de l'eau potable. Actuellement les procédés membranaires ouvrent de nouvelles possibilités dans l'exploitation de sources d'eau, notamment les océans. Avant étaient difficilement utilisables pour des raisons techniques ou économiques [8].

Une membrane peut être définie comme étant une couche mince de matière, permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances dissoutes, sous l'action d'une force motrice de transfert.

L'extraction liquide-liquide est une technique séparative très utilisée pour la séparation des ions métalliques à partir des milieux aqueux mais nécessite l'utilisation de grandes quantités de solvants organiques et d'agents complexant, qui sont très chers et toxiques, ce qui a poussé les scientifiques à développer un certain nombre de techniques de séparation par membranes comme alternatives aux techniques d'extraction liquide-liquide. Le principal avantage des systèmes membranaires est le fait qu'elles permettent d'effectuer des séparations de façon simple et efficace en une seule opération. [9]

Une membrane est une barrière matérielle (film polymère, céramique ou rarement métallique), elle peut être organique ou minérale, synthétique ou asymétrique. Elle permet le passage sélectif de certains composés sous l'action d'une force agissante. Les forces de transfert peuvent être :

- Un gradient de pression
- Un gradient de concentration
- Un gradient d'activité combinant la pression et la concentration
- Un gradient de potentiel électrique.

1.2. Les différents types de membranes

Les membranes peuvent être classées selon leur morphologie.

➤ **Membrane non poreuse-dense**

Ce type de membrane se compose de film compact à travers lequel les espèces sont séparées par diffusion en utilisant une force motrice. Celle-ci est, selon le cas, soit un gradient de potentiel électrique, soit un gradient de concentration ou de pression.

L'efficacité de la membrane est associée à la vitesse de transport relative dans la membrane, qui est contrôlée par la diffusion et la solubilité à l'intérieur de la membrane.

Par conséquent, une membrane non poreuse peut extraire des perméats de même taille si leur solubilité et leur concentration dans la phase membranaire diffèrent significativement.

De telles membranes sont principalement utilisées dans la séparation des gaz, la pervaporation et la séparation par osmose inverse.

Généralement, ce type de membranes possède une morphologie anisotrope afin d'améliorer le flux [10].

➤ **Membranes chargées électriquement**

Ces membranes peuvent être compactes ou microporeuses, bien que la plupart soient translucides et microporeuses.

Les parois poreuses de ces membranes contiennent des espèces fixes chargées négativement ou positivement, appelées, respectivement, membranes échangeuses d'anions ou de cations.

L'extraction via la membrane chargée est obtenue principalement par l'exclusion des ions de charge semblable aux ions fixes en raison de la configuration de la membrane, et aussi dans une certaine mesure par la taille des pores.

La concentration des ions en solution et leur charge influencent le processus d'extraction. Ces membranes sont généralement utilisées pour le traitement des solutions électrolytiques tel que dans le procédé d'électrodialyse [10].

➤ **Membranes asymétriques ou anisotropes**

Ces membranes sont constituées de film mince microporeux supporté sur une sous-structure poreuse beaucoup plus épaisse. Le flux de transport de séparation à travers la membrane est inversement lié à l'épaisseur de la membrane, plus la membrane est fine, plus le taux d'extraction est élevé.

Les techniques de fabrication de ces membranes limitent l'épaisseur des films jusqu'à 20 μ m et sont mécaniquement résistants et sans défauts.

La couche limite (à l'interface) détermine les vitesses de perméation de la membrane.

En raison du taux de transport élevé et des flux élevés, la plupart des procédés commerciaux utilisent des membranes asymétriques [10].

➤ **Membranes en céramique et en métal**

Ce sont des membranes microporeuses et utilisées dans les applications de la microfiltration et de l'ultrafiltration, utilisables dans les phases acides, basiques et organiques et possèdent une stabilité thermique. Les membranes métalliques denses, en particulier les membranes de palladium, sont utilisées pour la récupération de l'hydrogène à partir des mélanges gazeux [10].

➤ **Membranes liquides**

Si les membranes sont considérées comme des séparateurs semi-perméables de phases, alors le concept traditionnel des membranes comme films polymériques peut être étendu pour inclure les liquides. Elles sont, ainsi, définies comme des membranes liquides (ML).

Un système constitué de membrane liquide implique la présence d'un liquide non miscible avec la solution source (alimentation) et la solution de réception (produit) servant de barrière semi-perméable entre ces deux phases.

Une membrane liquide (ML) est alors un film mince non poreux, homogène, hydrophobe, typiquement constituée d'un liquide organique, non miscible à l'eau, maintenu entre deux phases aqueuses de compositions différentes. Sous l'effet du gradient de concentration, le soluté est transféré à travers la ML à partir de la phase source vers la phase de réception.

Le transport facilité d'une espèce « X » à travers la membrane liquide, peut être la conséquence de sa complexation par une molécule présente dans la membrane, le transporteur (ligand, extractant) [10].

Les étapes du transfert ou passage phase aqueuse-membrane-phase aqueuse sont donc :

- La diffusion du soluté dans le film aqueux (de la phase I),
- La diffusion du ligand dans la membrane vers l'interface,
- La complexation du soluté par le ligand à l'interface,
- La diffusion du complexe formé dans la membrane.

Selon la définition de leur configuration, trois groupes de membranes liquides sont considérés (Figure 2.1). Tous les autres types de membranes liquides peuvent être classés dans ces catégories.

1. Membrane liquide volumique ou épaisse : MLV ou Bulk Liquid Membrane : BLM.
2. Membrane liquide supportée ou immobilisée : MLS/MLI ou Supported Liquid Membrane : SLM/ILM.
3. Membrane liquide en émulsion : MLE ou Emulsion Liquid Membrane : ELM.

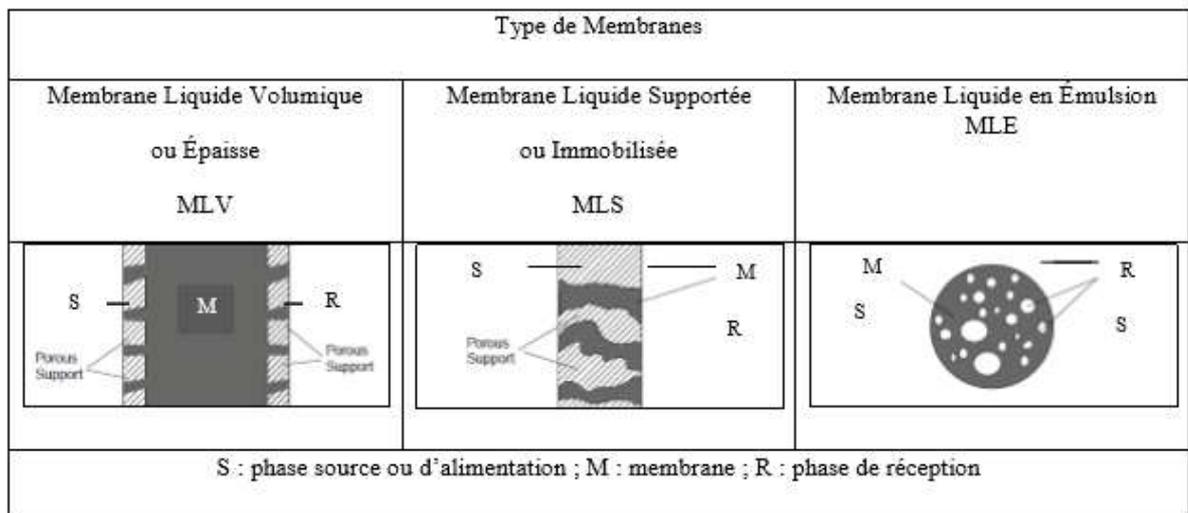


Figure 1.1 : Les trois configurations de systèmes “membrane liquide” où S : phase source ou d'alimentation ; M : membrane ; R : phase de réception [10].

1.3. Membranes polymériques plastifiées MPP

La raison principale de l'instabilité des membranes liquides supportées (MLS) est la perte de la phase organique (transporteur et /ou solvant). Pour pallier à ces inconvénients, plusieurs expériences ont été entreprises.

Des membranes polymères plastifiées (MPP), dites encore membranes polymères d'inclusion (PIM)) ont été alors élaborées pour leur stabilité accrue, et donc leur durée de vie prolongée comparée aux MLS.

Les MPP se composent d'un polymère thermoplastique pour promouvoir la tenue mécanique de la membrane, d'un plastifiant pour fournir l'élasticité et d'un complexant pour assurer la reconnaissance moléculaire et le transport facilité des espèces complexes. Les MPP ont montré une bonne stabilité à long terme [11,12].

Une MPP est composée donc de trois composantes principales, le support, le transporteur et le solvant. Le transport est principalement affecté par les caractéristiques physico-chimiques de ces trois composantes.

1.3.1. Différents constituants d'une membrane polymérique plastifiée MPP

a) Polymère de base

Le polymère de base joue un rôle important dans l'établissement de la résistance mécanique de la membrane, il est de type thermoplastique [13]. Grâce à son caractère presque gel, il est capable de piéger les molécules de transporteur.

Le chlorure de polyvinyle (PVC) et le triacétate de cellulose (TAC) sont les deux principaux polymères utilisés, dans la préparation des MPP, pour la plupart des études qui ont été faites [12] bien que la faisabilité de plusieurs dérivés de cellulose, par exemple l'acétate de cellulose de propionate (PAC) et de la cellulose tributyrate (CTB) comme polymères de base pour MPP ont été récemment étudiés [14].

Dans le présent travail, le polymère de base utilisé dans la préparation des membranes MPP est le chlorure de polyvinyle (PVC).

b) Plastifiant

Un grand nombre de plastifiants commercialisés sont disponibles et plusieurs d'entre eux ont été testés pour l'élaboration des MPP. Nous citons à titre d'exemple l'éther de 2nitrophényle octyle (2-NPOE) et de l'éther de pentyle 2-nitrophényle (2-NPPE) [12].

L'addition d'un plastifiant est très importante pour l'obtention des membranes ayant de meilleures caractéristiques physiques. La nature chimique de l'agent plastifiant influe également sur le flux de transport et renforce la flexibilité de la membrane.

Les chaînes moléculaires dans les MPP sont maintenues par une combinaison de différents types de forces attractives. Parmi celles-ci, les forces de Van der Waals qui sont abondantes mais sont faibles et non spécifiques, tandis que les interactions polaires sont beaucoup plus fortes, mais ne peuvent se produire dans les centres polaires de la molécule [16].

Le rôle d'un plastifiant est de pénétrer entre les molécules de polymère et de « neutraliser » les groupes polaires du polymère avec ses propres groupes polaires ou pour augmenter simplement la distance entre les molécules de polymère et de réduire par conséquent les forces intermoléculaires [12].

c) Transporteur-Extractant

Il s'agit d'un complexant qui assure la reconnaissance moléculaire, la séparation et le transport facilité des espèces complexes. Ils sont de différentes natures acides, basiques ou neutres. La classification des extractants-transporteurs se fait en considérant à la fois leurs propriétés physicochimiques, ainsi que les mécanismes d'extraction qu'ils induisent [16].

Dans le tableau 1.1 sont consignés quelques exemples d'extractants utilisés dans les membranes polymères plastifiées (MPP)

Tableau 1.1. Quelques exemples d'extractants utilisés dans les MPP

Transporteur	Espace à extractant	Référence
Aliquat 336 (Tri-octyl méthyl ammonium chloride) et D2EHPA (Acide di-2-éthylhexyl phosphorique)	Cd (II)	[17]

DEHPA (Acide di (éthyle-2hexyl) phosphorique)	Cr (III)	[18]
Ethers couronnes	Pb (II)	[19]
Kelex 100 (7-(4-éthyl-1-méthyl-octyl) -8-hydroxyquinoline)	Au (III)	[20]
Calixarènes	Cs(I)	[21]
	Au (III) ,Pb(II), Pt(IV)	[22]
	Zn(II), Cd(II),Pb(II)	[23]
Aliquat 336 (tri-octyl méthyl ammonium chloride)	Pd (II)	[24]
	Cd (II)	[25]
TOPO (Oxyde de tri-n-octyl phosphine)	Pb (II)	[26]
	Acides humiques,	[27]
	Phénol.	[27]
DBBP (Di-butyl butyl phosphonate)	As(V)	[28]
TOA (Tri-n-octylamine)	Zn (II), Cd (II), Cr (VI)	[29]
	Cr (VI)	[30]
TBP (Tri-n-butyl phosphate)	Cu (II), Zn (II)	[31]
	Cd (II)	[32]

Le transport à travers les MPP se fait grâce à un extractant qui joue le rôle d'un complexant ou d'un échangeur d'ions. Le complexe ou la paire d'ions formée entre l'espèce à transporter et le transporteur est solubilisé dans la membrane, ce qui facilite leur transport [33].

Le choix de l'extractant pour le procédé d'extraction constitue une étape importante pour réaliser une extraction efficace. Généralement il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et propriétés physicochimiques,

Cependant il est impératif que l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquelles nous pouvons citer :

- ✓ Très grande sélectivité,
- ✓ Très bonne stabilité,
- ✓ Faible solubilité dans la phase aqueuse,
- ✓ Vitesse d'extraction rapide,
- ✓ Faible cout,
- ✓ Faible toxicité.

Dans la présente étude, nous avons choisi un extractant solvant (neutre), c'est l'oxyde de tri-n-octyl phosphine TOPO.

1.3.2. Principes de l'extraction par les membranes polymériques plastifiées

L'extraction liquide par les membranes polymériques plastifiées repose sur les mêmes principes que ceux de l'extraction liquide-liquide.

L'extraction liquide-liquide est basée sur la distribution d'un soluté entre les deux phases liquides non miscibles [34]. Le principe consiste à rendre soluble un sel ou un acide minéral dans un solvant organique en les complexant avec le complexant (extractant) ayant un groupement hydrophile et des radicaux hydrophobes. C'est un processus qui a lieu à l'interface entre les deux liquides mis en contact.

L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration des molécules d'agent complexant dont les groupements hydrophiles trempent dans la phase aqueuse. Il s'en suit la formation d'un front interfacial très polarisé qui a pour effet d'attirer les molécules (cations + anions) du sel ou d'acide. Ces molécules une fois complexées deviennent "solubles" dans la phase organique et peuvent y migrer grâce aux radicaux de l'agent complexant.

1.3.2.1. Définitions :

- **Loi de distribution**

La distribution du soluté entre deux phases, une aqueuse et l'autre organique, est régie par la variation de leurs potentiels chimiques. Le potentiel chimique en phase aqueuse est représenté par cette équation :

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad 1.1$$

Celui en phase organique, est représenté par celle-ci :

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}^0 + RT \ln \bar{a} \quad 1.2$$

Avec μ : potentiel chimique en phase aqueuse

μ^0 : potentiel chimique à l'état standard en phase aqueuse

$\bar{\mu}$: potentiel chimique en phase organique

$\bar{\mu}^0$: potentiel chimique standard en phase organique

Et a : activité thermodynamique du soluté en phase aqueuse.

\bar{a} : activité thermodynamique du soluté en phase organique.

À l'équilibre d'extraction :

$$\mu = \bar{\mu} \quad 1.3$$

D'où

$$\frac{\bar{a}}{a} = \exp\left(-\frac{\Delta\mu^0}{RT}\right) \quad 1.4$$

La loi donnée par la relation (1.4), dite loi thermodynamique de distribution, implique qu'à température et pression constantes, le rapport \bar{a}/a est constant à l'équilibre.

Ainsi

$$\frac{\bar{a}}{a} = K_d \quad 1.5$$

Où K_d est la constante de distribution de l'espèce M entre les deux phases. Dans chaque phase, l'activité thermodynamique a est liée à la concentration C par la loi de Berthelot-Nernst :

$$a = c \cdot f_a \quad 1.6$$

Avec f_a : facteur d'activité

Dans le cas des solutions infiniment diluées, f tend vers 1 d'où :

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\bar{a}}{a} = \frac{\bar{c}}{c} \quad 1.7$$

$$K_d = \frac{\bar{c}}{c} \quad 1.8$$

- **Coefficient de distribution**

La relation (1.8) n'est valable que si le soluté se trouve sous la même forme chimique dans les deux phases. Comme cela est rarement le cas, un paramètre plus utile est utilisé.

Il s'agit du coefficient de distribution D :

$$\frac{\bar{c}}{c} = D \quad 1.9$$

Dans cette relation, le coefficient D ne pourra être considéré comme constant que si la molarité du corps dissout est négligeable devant celle des solvants mis en jeu. Dans le cas contraire, il diminuera au fur et à mesure que \bar{c} et c s'accroîtront.

- **Efficacité de l'extraction**

L'extraction liquide-liquide est souvent exprimée par son efficacité ou le taux de métal extrait :

$$E\% = \frac{\bar{c} \cdot \bar{v}}{c \cdot v + \bar{c} \cdot \bar{v}} \times 100 \quad 1.10$$

v : volume de la phase aqueuse et \bar{v} : volume de la phase organique.

Cette relation peut être écrite en fonction du coefficient de distribution :

$$D'où \quad E\% = \frac{D}{D + \frac{v}{\bar{v}}} \times 100 \quad 1.11$$

Dans le cas où les volumes organique et aqueux sont égaux, on aura :

$$E\% = \frac{D}{D + 1} \times 100 \quad 1.12$$

- **Facteur de séparation**

Soient deux espèces métalliques A et B, dont les coefficients de distribution respectifs sont D_A et D_B . L'efficacité de la séparation obtenue en un équilibre est donnée par le facteur de séparation :

$$\alpha_{A,B} = \frac{D_A}{D_B} \quad 1.13$$

La séparation est d'autant plus efficace que le rapport $\alpha_{A,B}$ est différent de l'unité. La proportion d'un constituant A qui peut être extraite d'une phase aqueuse par un seul équilibre avec une phase organique ne dépend pas seulement du coefficient de distribution D_A mais aussi du rapport de volume des phases mises en présence ou de leurs débits respectifs en cas d'extraction continue.

En augmentant la proportion du solvant utilisé, on augmente le rendement de l'extraction de A mais on diminue en même temps sa concentration finale en phase organique.

La séparation complète de deux constituants suppose l'extraction totale est exclusive de l'un d'eux. Il est assez exceptionnel que ce résultat puisse être obtenu en un unique équilibre des phases. Le phénomène est cependant largement mis à profit pour réaliser des séparations à caractère analytique.

Plus généralement, une séparation poussée ne pourra être obtenue qu'en répétant plusieurs fois les équilibres élémentaires de phases.

1.4. Mécanisme d'extraction par TOPO (par solvation)

Ce caractère "solvant" des atomes d'oxygène confère à la molécule organique TOPO qui les porte des propriétés extractives vis-à-vis des acides et des sels métalliques électriquement neutre (figure 1.5).

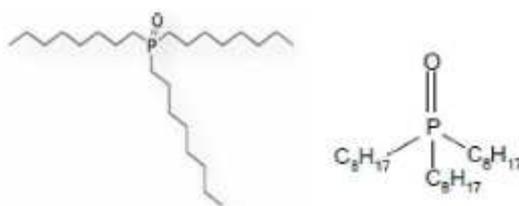


Figure 1.5: Structure de l'extractant organophosphoré TOPO

Le tableau 1.2 regroupe quelques propriétés physiques du TOPO. L'extractant agit donc par son pouvoir donneur. C'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur - donneur avec des espèces chimiques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve sous une forme moléculaire électriquement neutre.

Les composés organiques de structure analogue mais dans lesquels l'oxygène est remplacé par un autre atome donneur d'électrons (S, P) sont également solvatants et possèdent des propriétés extractives comparables.

Tableau 1.2: quelques propriétés physico-chimiques du TOPO

-Formule chimique	(nC ₈ H ₁₇) P=O
-Masse molaire	386.65g
-Température de fusion	54.5-60 °C
- Température d'ébullition	180-205 °C à P=0
-Densité	0.88 à T=20°C

L'extraction par TOPO d'un cation métallique M^{m+} et d'anion X⁻, est décrite alors par l'équilibre suivant :



De cet équilibre découle l'expression de la constante

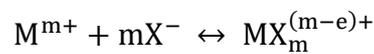
$$K_{eq.} = \frac{[MX_m TOPO_e]}{[M^{m+}].[X^-]^m.[TOPO]^e} \quad 1.14$$

Le coefficient de distribution, sous forme logarithmique, s'écrit :

$$\log D = \log K_{eq.} + m \log [X^-] + e \log [TOPO] \quad 1.15$$

Nous apercevons que tout accroissement de la concentration de l'extractant TOPO accroît le rendement d'extraction, et que le fait de charger la phase aqueuse par un sel non extractible de l'anion minéral X^- favorise aussi l'extraction.

Si nous tenons compte des équilibres successifs :



De constante β_x , alors, le coefficient de distribution, sous forme logarithmique, s'écrit :

$$\log D = \log K_{eq.} + m \log [X^-] + e \log [\overline{TOPO}] - \log [1 + \sum \beta_x [X^-]^m] \quad 1.16$$

L'équation de $\log D$ permet de construire la droite $\log D = f(\log [\overline{TOPO}])$ et de ce fait, obtenir le coefficient e , pente de la droite.

1.5. Mécanisme de transport à travers les membranes liquides plastifiées

Malgré le progrès accompli avec les MPP, jusqu'ici les implications de leur structure dans le transport ont été seulement mises à jour de façon limitée, et il est encore difficile de comprendre les variables principales qui influencent le comportement de la membrane dans un problème de séparation spécifique. En plus, différents mécanismes de transport (la diffusion de transporteur, le saut à site fixe et à site mobile, la coalescence des micro-domaines de phase liquide et les divers types dépendant du plastifiant utilisé) ont été associées à ces membranes, mais peu d'études visent à clarifier les différences observées sur la base de la structure de la membrane [35].

Récemment des auteurs travaillant dans ce domaine [36] ont proposé un transport différent des trois mécanismes donnés précédemment et schématisé sur la figure I.7. Il est contrôlé par la diffusion du complexe métal-complexant à travers la membrane. Ce transport s'explique par le fait que lorsque la concentration en transporteur augmente au sein du polymère plastifié, des micro-domaines liquides ou des molécules de complexant deviennent solvatées

par le plastifiant, coalescent pour former une sorte de réseau de chemins continus qui arrivent à joindre les deux interfaces [37]. Un flux significatif n'est obtenu que lorsque ce réseau de chemins de transport est bien défini. Plus les chemins de transport du complexe à travers la MPP sont courts et bien organisés, plus le flux de transport est important.

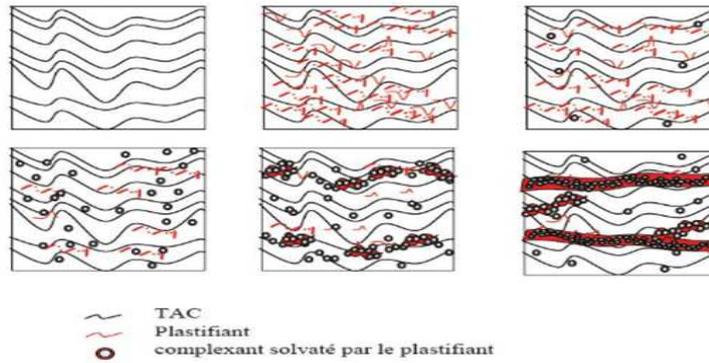


Figure 1.7: Mécanisme de transport à travers une MPP basé sur la coalescence de domaine liquide [37].

1.6. Calcul du flux de diffusion et du coefficient de perméabilité

Le transport d'une espèce M d'une phase à une autre peut se faire par diffusion des molécules individuelles ou par un flux induit de concentration, un courant électrique, une température, une pression ou autres gradients.

Nous nous limitons dans ce travail à l'étude du flux de diffusion créé par un gradient de concentration où l'espèce M diffuse à travers la membrane suivant la première loi de Fick :

$$J_M = \frac{\Delta n_M}{S \times \Delta t} = \frac{D_{dif.} \times \Delta C}{e} = P \times \Delta C \quad 1.17$$

J_M : Flux molaire ($\text{mol. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

$\frac{\Delta n_M}{\Delta t}$: Nombre de moles de M qui traversent par unité de temps,

S : Surface de la membrane (cm^2),

ΔC : Gradient de concentration de M sur l'épaisseur de la membrane,

e : Épaisseur de la membrane,

$D_{dif.}$: Coefficient de diffusion dans la membrane ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),

P : Coefficient de perméabilité de l'espèce M dans la membrane ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$).

Et enfin la 2^{ème} équation du flux qui fait intervenir le coefficient de perméabilité :

$$J_M = P \times C_{ini} \quad 1.18$$

Avec :

$$\ln \frac{C_{ini}}{C_t} = P \cdot \frac{S \cdot t}{V_A} \quad 1.19$$

V_A : Volume de la demi-cellule (I) de la phase d'alimentation,

C_t : Concentration d'espèce diffusante au temps t ,

t : Temps.

La perméabilité est donc déterminée par la pente de la courbe :

$$\ln \frac{C_{ini}}{C_t} = f(t) \quad 1.20$$

Le rendement de la diffusion peut être défini comme étant le rapport entre la quantité diffusante et la quantité initiale de l'espèce M dans la phase d'alimentation :

$$E_{diff.} (\%) = \frac{C_{diff.}}{C_{ini.}} \quad 1.21$$

1.7. Quelques travaux réalisés sur le transport et l'extraction par les MPP

De nombreux travaux sur le transport facilité de diverses espèces par les MPP ont été rapportés. Comme ceux de I. Ait-Khaldoun et al., [38] qui a présenté un travail sur l'optimisation du transport des cations Cu (II), Zn (II) et Cd (II) par le tri-n-butylphosphate (TBP) à travers les membranes d'affinité où la MPP est constituée par des feuilles plates de triacétate de cellulose en présence de TBP comme extractant et plastifiant en même temps.

O. Senhadji et al., [39] a utilisé des membranes polymères plastifiées à base de triacétate de cellulose (TAC) et de chlorure de polyvinyle (PVC) contenant l'Aliquat 336 comme transporteur et le 2-nitro phényloctyl éther (2-NPOE) comme plastifiant, pour l'étude de l'extraction du Cr (VI), en milieu aqueux.

M. Baczynska et al., [40] ont constaté que la composition de la membrane affecte significativement le transport de Zn (II) en milieu chloruré. Les meilleures capacités de transport à travers les membranes en TAC (avec des facteurs de récupération de Zn(II) supérieurs à 80%) obtenus par rapport à celles en PVC, indiquent que les différences structurales entre les deux polymères jouent un rôle crucial pour la perméabilité membranaire. Le meilleur flux initial et le meilleur coefficient de perméabilité sont obtenus pour les membranes plastifiées préparées avec le ligand chlorure de trihéxyltétradécylphosphonium (Cyphos IL101) et le phosphinates de bis (2, 4, 4-triméthylpentyl) ; (Cyphos IL104) en présence de l'éther o-nitrophényloctyl (NPOE) comme plastifiant.

N. Sabba et al. [41] ont montré que les expériences du transfert du plomb à travers les nouvelles membranes ont montré que les flux augmentent considérablement avec la concentration du transporteur pour atteindre un maximum à partir de 10^{-3} M. D'autres paramètres caractérisant le transport (concentration initiale du métal et le pH) ont été déterminés. Un bon rendement d'élimination du plomb a été obtenu dans la gamme de pH très acide ($1 \leq \text{pH} \leq 2$).

O. Arous et al. [42] ont utilisé une membrane de triacétate de cellulose dopée par les deux extractants organophosphorés le DEHPA et le TOPO en présence de deux plastifiants : le NPOE ou le tri éthylhexyl phosphate noté TEHP, dans le but d'étudier le transport facilité des ions de Pb (II) et Cd (II) à partir des solutions aqueuses d'alimentation de nitrate. Le meilleur transport de Pb (II) et Cd (II) a été observé dans le cas de DEHPA à pH=1-2.

L'étude du transport du phénol à travers une MPI à base de PVC contenant le N, N-di (1-méthylheptyl) acétamide (N503) comme transporteur, à partir des solutions aqueuses, a révélé que la cinétique du transport du phénol suit le model de premier ordre [42]. La MPI présente une performance de transport optimale à un certain degré de stabilité quand le ligand N503 se trouve dans la membrane à 68,8%, à pH de 2 dans la solution source et 0,1 M de NaOH de solution réceptrice. Le flux initial à travers la MPI atteint $25 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ à $8000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ initialement de phénol dans la phase source. L'analyse thermodynamique a indiqué que le transport du phénol à travers cette MPI est contrôlé par le processus de diffusion dans l'intervalle de température de 0–45 °C.

Des membranes liquides plastifiées MPI à base de PVC et de TAC [39] ont montré une grande efficacité d'extraction du Cr (VI) en milieu aqueux atteignant les 90%. Des perméabilités de transport de $13.7.10^{-6} m.s^{-1}$ et $11.8.10^{-6} m.s^{-1}$ ont été enregistrées respectivement avec les MPIs à base de PVC et de TAC. Le 2-NPOE s'est avéré être le plastifiant de choix pour l'élaboration des MPIs.

B. Pospiech [43] a préparé des membranes polymériques à inclusion PIM contenant un mélange de TOPO et d'Aliquat 336 comme support ionique et a étudié le transport facilité des ions Zn(II) et Cu (II). L'influence de la composition membranaire sur la cinétique de transport de Zn (II) et Cu (II) a été évaluée. Les ions Zn (II) étaient transportés préférentiellement à partir des solutions aqueuses contenant du Cu (II) et plus de 87% des ions Zn (II) ont été efficacement récupérés à partir de la solution de la phase source de HCl 0,5 M à travers PIM dans du H₂SO₄ 0,5 M comme phase de réception

Wang *et al.* [44] ont étudié la stabilité des MPP Aliquat 336 / PVC dans l'extraction de Cd (II) et de Cu (II). La microscopie de photoélectron de rayon X (XPS) et la microscopie de force atomique latérale (AFM), ont été employées pour caractériser les changements chimiques et morphologiques de la membrane avant et après utilisation. Les membranes ont montré des taux d'extraction et des stabilités chimiques et morphologiques différentes, dépendant des espèces métalliques extraites. En effet, une faible stabilité de la membrane est enregistrée, lors de l'extraction du Cd (II) (propriétés chimiques et morphologiques détériorées de la membrane après extraction), avec de bons taux d'extraction. Mais, une excellente stabilité est obtenue lors de l'extraction de Cu (II), avec une capacité d'extraction légèrement inférieure. Les résultats de ce travail suggèrent que la détérioration morphologique de la membrane est le résultat du relargage du complexe et de l'extractant en dehors de la surface de la membrane, menant à une déformation significative de la membrane après l'extraction du Cd (II).

Introduction

L'homme a utilisé les colorants naturels de puis les temps préhistoriques, comme en témoignent les peintures rupestres en Europe, en Afrique et en Chine. Auparavant, les colorants étaient obtenus à partir de sources végétales ou animales, aujourd'hui la plupart des colorants disponible sont des colorants synthétiques préparés à partir des composés aromatiques [45]. De par leur bonne solubilité, ces colorants sont des polluants potentiels que l'on trouve fréquemment sous forme de traces dans les eaux usagées industrielles et à forte concentration dans les rejets provenant des usines de textile [46].

Le rejet de ces eaux usagées colorées pose un grand problème aussi bien pour les industriels que pour l'environnement. C'est pour cette raison que beaucoup de procédés tels que l'adsorption, la précipitation, la dégradation chimique, la biodégradation, la coagulation chimique et l'électrocoagulation ont été développés pour éliminer ces colorants des effluents industriels [45].

2.1 Définition :

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques. Ils ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués [48.49]. Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm) [47.50]. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc.

La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation. Les colorants sont différents des pigments, composés solides finement divisés qui doivent être mélangés avec des liants avant leur application sur les surfaces. Les pigments sont en effet insolubles dans le milieu où ils sont appliqués [47].

Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule. Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons p diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome

donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [50].

2.2. Classification des colorants :

Les colorants peuvent être soit inorganiques ou organiques, d'origine naturelle ou synthétique. La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique, ou selon le domaine d'application.

2.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [51].

Tableau. 2.1: principaux groupements chromophores et auxochromes, classée par intensité décroissante [51].

Tableau 2.1 : principaux groupements chromophores et auxochromes [51].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitro so (-NO ou N-OH)	Méthylamino (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-NR ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (C=S)	Donneurs d'électrons - Cl)

2.2.2. Classification selon le domaine d'application :

La classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, mais le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Dans ce cas en se basant sur le groupe auxochrome [51].

a) Colorants à mordant

Les mordants les plus utilisés sont les dichromate sodés complexes du chrome. Ils sont utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées. La plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanés [52].

b) Colorants acides ou anioniques

Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamide, laine, soie) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau [53].

c) Colorants basiques ou cationiques

Les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La plupart de ces colorants sont des triphénylméthanés, anthraquinoniques ou azoïques [52].

d) Colorants métallifères

Les colorants métallifères sont des complexes forts contenant un atome métallique (Cr, NiCo). L'atome métallique peut être associé :

- à une molécule de colorant (complexemétallifère1/1) tel que le bleu acide158.
- ou à deux molécules de colorant (complexemétallifère1/2) tel que le noiracide60.

Les colorants métallifères sont généralement des colorants azoïques mais aussi des phtalocyanines. Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides [53].

e) Colorants directs

Les colorants directs sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates), et essentiellement des colorants azoïques ou aussi des phtalocyanines. Les avantages principaux de ces colorants sont la grande variété des coloris, leur facilité d'application et leur prix modique. Par contre, leur inconvénient principal réside dans leur faible solidité au mouillé [52].

f) Colorants au soufre

Ces colorants sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou de phénols en présence de soufre ou de sulfures. Ces colorants sont insolubles dans l'eau. Leur utilisation en teinture n'est rendue possible qu'en les réduisant en leuco-dérivés présentant de l'affinité pour les fibres. Après teinture, le colorant est ré-oxydé en sa forme insoluble qui reste emprisonnée dans la fibre. Les colorants au soufre conduisent à des teintures solides mais de nuance en général terne [54].

g) Colorants de cuve et leurs leuco-dérivés

L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant les caractéristiques communes d'être insolubles dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres. Cette insolubilisation est à l'origine d'une des qualités principales de ces colorants, à savoir leur bonne résistance aux agents de dégradation. Les colorants de cuve ont des propriétés qui les rapprochent des colorants au soufre mais, contrairement à ces derniers, ils sont de constitution bien définie [55].

h) Colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres anthraquinoniques et phtalocyanines qui sont appliqués sur tout pour le vert et le bleu [52].

i) Colorants azoïques insolubles

Ces colorants permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques, des nuances vives dont certaines atteignent la solidité des colorants de cuve [54].

j) Colorants dispersés

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de colorants dispersés. Ces colorants sont généralement azoïques ou nitrosés (jaune à rouge), anthraquinoniques (bleu et vert) ou métallifères (toutes les couleurs) [55].

k) Pigments

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles, ils ne peuvent être appliqués qu'en les fixant à la surface des fibres à

l'aide d'un liant. Les pigments sont essentiellement utilisés en impression textile, mais également en teinture (par exemple : articles dits de la vables). Ils sont d'origines très diverses : certains sont simplement des produits minéraux (noir de fumée, blanc de zinc), d'autres sont des produits organiques sélectionnés pour la stabilité de leur coloration. La plupart des pigments sont des colorants azoïques (jaune, orange, et rouge) ou dérivés de phtalocyanines (bleu et vert) [54].

2.3. Bleu de méthylène

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'extraction et de transport du colorant bleu de méthylène (BM) à travers une membrane liquide plastifiée.

Le bleu de méthylène (BM) est un dérivé de phénothiazine [55] à la fois médicament et colorant dont l'action repose sur les propriétés redox. Il a été préparé pour la première fois par Heinrich Caro en 1876[55].

C'est un colorant cationique [56] et existe sous forme d'une poudre vert foncé. Il existe sous plusieurs formes hydratées : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté. Le plus courant c'est le trihydraté [57]. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable (Figure 2.1), [55].

Les dérivés du bleu de méthylène sont : Azure de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SO_2$, violet de méthylène $C_{14}H_{12}N_2SO$, rouge de méthylène $C_{16}H_{18}N_4S$, $2(HCl)$, la base libre du bleu de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SOH$ [54].

Le bleu de méthylène est un composé organique (de son vrai nom le méthythionium chlorure) utilisé dans de nombreux domaines. Il existe sous plusieurs formes : poudre (appelé aussi cristaux) d'un bleu sombre, soluble dans l'eau moins soluble dans l'alcool. Les solutions aqueuses ou alcooliques ont une couleur bleue peu profonde c'est un colorant non toxique. Le bleu de méthylène est utilisé comme colorant bactériologique et aussi comme indicateur.

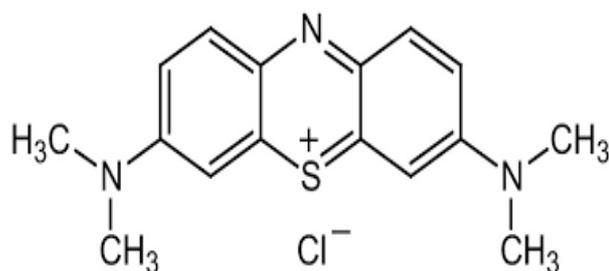


Figure.2.1 : Structure chimique du bleu de méthylène.

2.4. Utilisation de bleu de méthylène

Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que :

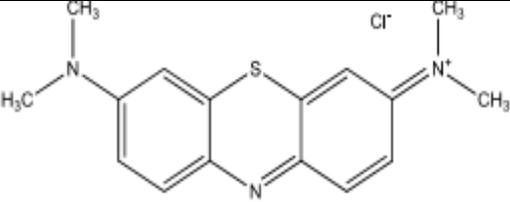
La chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citant quelques usages de ce composé :

- Un colorant vital, il colore certaines structures histologiques ;
- Il accélère la réduction des méthémoglobines ;
- Un antiseptique [58], un antirhumatismal [59].
- Coloration du coton, bois, soie et papier [60,61]
- Un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [62]
- Un photosensibiliser actif pour le traitement des tumeurs malignes [54].
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique, [63]

Le tableau 2.2 résume les principales propriétés physicochimiques de ce colorant.

Tableau 2.2 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

Propriétés	
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)

Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS
Masse molaire (mg/l)	319,85
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	180
pH	5.9
pKa	3.8
Structure	

2.5. Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [64] dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [63]. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux [65] L'exposition aigue à ce produit causera :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [60 ;66].
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile [60] et augmentation de la fréquence cardiaque [61]
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal nausée, transpiration prodigue, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains [60 ;61 ;67].

2.6. Impact des colorants sur l'environnement et la santé :

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

-Sur l'environnement : la production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques [68].

Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 700 000 tonnes/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. L'hétérogénéité de la composition des produits utilisés pour teindre fait qu'il est extrêmement difficile d'atteindre des niveaux de pollution satisfaisants, c'est-à-dire les seuils imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques utilisées.

-Les impacts dangereux sur la santé : sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent :

- Être mutagènes.
- Être Génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

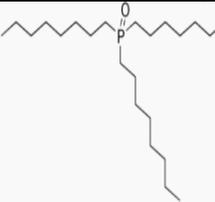
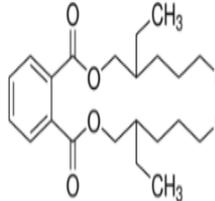
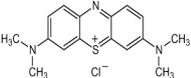
Introduction

Dans cette partie d'étude, nous présentons le matériel et les produits chimiques utilisés dans ce travail. Nous décrivons également les techniques expérimentales utilisées, le mode de préparation des membranes-polymériques-plastifiées MPP, ainsi que le protocole des expériences d'extraction et de transport et les méthodes d'analyse et de caractérisation employées.

3.1. Produits chimiques

Pour élaborer les membranes et préparer les solutions aqueuses dans les différentes conditions expérimentales, nous avons utilisé les produits chimiques reportés avec leurs différentes propriétés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1: Produits chimiques utilisés

Produit	Formule chimique	Structure	Pureté (%)	Densité (g.cm ⁻³)	Fournisseur
Tétrahydrofurane THF	C ₄ H ₈ O		99,90	0,885	CARLO ERBA Reagents
Triocetylphosphine oxyde TOPO	C ₁₂ H ₂₄ O ₄ P		97,00	0,880	FLUKA
Phtalate de bis 2- éthylhexyle DEHP ou dioctylphthalate DOP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄		99,50	0,986	Yucheng Jinhe Industrial
bleu de méthylène (BM)	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS		0.96	1.757	MERCK Eurolab S.A

3.2. Élaboration des membranes polymériques plastifiées MPP

Pour élaborer les membranes polymériques plastifiées (MPP), nous avons adopté le protocole de Sugiura et al [69] décrit par White et al., [70,71] en utilisant le polyvinyle de chlorure PVC comme polymère de base.

Le PVC est un polymère thermoplastique de grande consommation, amorphe ou faiblement cristallin. De formule $-(CH_2 - CHCl)_n-$, il est obtenu par polymérisation radicalaire du monomère chlorure de vinyle, $CH_2 = CHCl$, [72].

Le protocole de préparation de la MPP est décrit ci-dessous sachant que les quantités relatives de PVC, du transporteur et du plastifiant déterminent les propriétés mécaniques de la membrane et les flux de transport à travers cette dernière. Dans notre travail la membrane utilisée a été préparée à partir de 1 g de PVC, 1mL de DOP et 0,1g de TOPO :

- Dissolution d'une masse de 1 g de PVC dans 30 mL de THF sous agitation durant 3-4 heures jusqu'à la dissolution totale de PVC ;
- En maintenant l'agitation, une quantité adéquate de TOPO est ajoutée ;
- Après un temps d'agitation supplémentaire de 1 heure, 1 mL du plastifiant DOP est ajouté sous agitation de 1 heure pour assurer la solubilisation totale de TOPO.
- La solution ainsi obtenue est versée dans une boîte de pétri en verre de 10 cm de diamètre couverte légèrement avec un papier filtre et déposée sur une surface parfaitement horizontale pour avoir la même épaisseur sur toute la surface de la membrane. La solution est laissée pour une évaporation lente du solvant (plus de 24 heures)
- La membrane obtenue est enlevée délicatement de la boîte de pétri en ajoutant quelques gouttes d'eau et en utilisant un cutter et une pince.

3.3. Caractérisation des membranes MPP

La caractérisation de différents échantillons membranaires, à base de PVC, a été effectuée à l'aide de deux techniques couramment utilisées en sciences des surfaces : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

3.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

Nous avons utilisé un spectrophotomètre de marques SHIMADZU de type FTIR 8900 piloté par un ordinateur. Une cellule en KBr pour l'analyse des réticulas organiques a été utilisée et se compose de deux fenêtres en KBr séparées par une entretoise en téflon de 0,5 mm d'épaisseur.

3.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous avons utilisé une microscopie électronique à balayage (MEB) de marque QUANTA 650

3.4. Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'extraction et le transport du bleu de méthylène

Les expériences d'extraction et de transport ont été réalisées dans une cellule en téflon à deux compartiments d'un volume de 50 mL chacun.

Le compartiment (I) ou d'alimentation reçoit 45 mL d'une solution aqueuse synthétique du bleu de méthylène. Le compartiment (II) ou de réception reçoit 45 mL d'une solution aqueuse réceptrice afin de faciliter la décomplexation des espèces complexes organiques formées avec l'extractant (transporteur) TOPO.

La membrane, une fois préparée, est placée entre les deux compartiments à la surface de l'ouverture entre les deux compartiments présentant ainsi une surface de contact identique avec chacun des deux compartiments. Elle est maintenue en contact avec les deux solutions aqueuses (Figure 3.1).

Chaque compartiment est placé sous agitation magnétique fixée à 600 tours.min⁻¹ et le temps $t = 0$ correspond au démarrage de celle-ci. La surface active et l'épaisseur de la membrane sont respectivement $S = 8,04 \text{ cm}^2$ et $e = 250\text{-}300 \text{ }\mu\text{m}$.

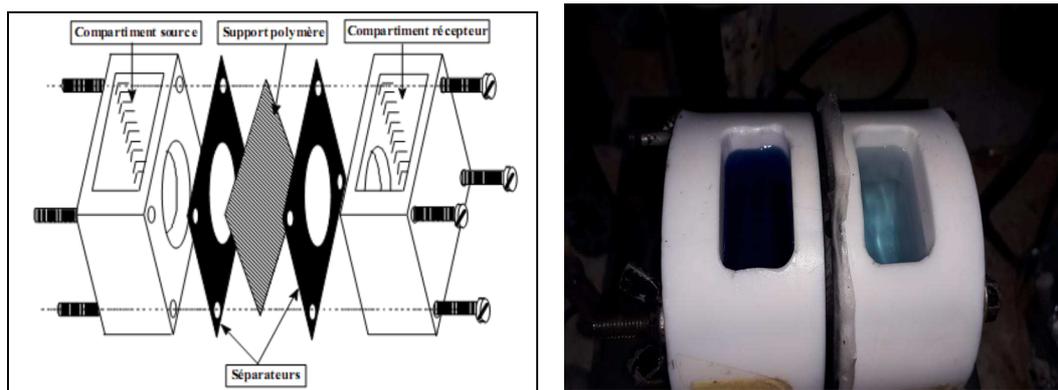


Figure 3.1 : Dispositif expérimental.

Les flux de transport du bleu de méthylène à travers la MPP sont déterminés en suivant la variation de sa concentration en fonction du temps dans les deux compartiments source et de réception, en effectuant des prélèvements successifs des deux phases aqueuses à des intervalles de temps bien déterminés pour être analysés (relations 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 1.10). La méthode d'analyse et le mode de préparation des différentes solutions sont montrés en partie Annexe.

Les propriétés de transport ne sont pas affectées par ces prélèvements dont les volumes très réduits (de 0,5 mL) par rapport aux volumes initiaux assez élevés des phases aqueuses, ils ne modifient pas ces dernières de manière sensible, pour nécessiter des ajouts de solutions en compensation.

Le pH des deux solutions sont mesurés à l'aide d'un pH -mètre de marque OHAUS, muni d'une électrode en verre combinée.

Dans la présente étude, nous nous sommes intéressés à l'extraction-concentration-récupération du bleu de méthylène et son transport à travers des membranes liquides plastifiées constituée de TOPO comme phase organique extractante en mettant l'accent sur l'étude paramétrique suivante :

- 1) Effet de la nature de la phase de réception ;
- 2) Effet de la concentration de H_2SO_4 dans la phase réceptrice ;
- 3) Effet de la masse du transporteur TOPO dans la phase membranaire ;
- 4) Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène (BM) dans la phase (I) ;
- 5) Effet du pH de la solution d'alimentation ;

- 6) Effet de la température des deux solutions aqueuses dont les résultats permettent d'étudier la thermodynamique de la diffusion des espèces à travers la membrane.

L'influence de chacun de ces paramètres sur l'efficacité de la MPP est liée à la perméabilité des espèces transportées. Pour cela, la détermination du coefficient de perméabilité des espèces traversant la MPP s'est avérée primordiale.

La détermination de la stœchiométrie et la nature des complexes formés dans la membrane a fait l'objet d'une partie de la présente étude.

3.5. Étude paramétrique du transport et diffusion des espèces de bleu de méthylène à travers la membrane PVC/TOPO/DOP

3.5.1. Effet de la nature de la phase de réception et de la concentration de H₂SO₄

Pour éviter l'accumulation des espèces de bleu de méthylène dans la membrane, une solution de réception doit être utilisée pour faciliter la décomplexation et libérer les espèces formées de la membrane vers la deuxième interface.

Dans le but d'obtenir la solution de réception appropriée, deux types de solutions couramment utilisées ont été choisies, l'eau H₂O et l'acide sulfurique H₂SO₄ [71].

Mode opératoire

La même cellule de transport montrée sur la figure 3.1 a été utilisée dans cette partie d'étude. La membrane PVC/TOPO/DOP a été préparée comme montré précédemment. La demi-cellule (I) reçoit une solution aqueuse de bleu de méthylène BM de concentration initiale $C_{ini} = 25 \text{ mg. L}^{-1}$ à pH de 5-6 alors que le compartiment (II) reçoit :

- i) En premier lieu une solution d'eau bidistillée et l'eau distillée ;
- ii) En deuxième lieu une solution d'acide H₂SO₄ à 0,05M. L'influence de la concentration de H₂SO₄ sur le transport de BM à travers PVC/TOPO/DOP a été étudiée dont la gamme de concentration choisie est comme suit : 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,5 ; 1 et 1,5 M.

La membrane PVC/TOPO/DOP est directement placée dans la cellule de transport (montrée sur figure 3.1) sachant que la solution aqueuse source contient 25 mg. L⁻¹ de BM à pH de 5-6 et la solution aqueuse de réception est une solution de H₂SO₄ à 0,05 M.

Des prélèvements de 0,5 mL de chacune des deux phases à des intervalles de temps bien déterminés sont effectués et analysés, pour déterminer la concentration de BM dans les deux compartiments, par UV-Visible à la longueur d'onde d'absorption appropriée du bleu de méthylène.

3.5.2. Influence de la masse de TOPO sur la diffusion de BM

Sachant que le transporteur joue un rôle important dans le transport des espèces chimiques à travers la MPP. Pour cela, nous avons envisagé de suivre l'évolution de la concentration de BM dans les trois phases (aqueuses et organique) en fonction de la masse de TOPO.

Mode opératoire

Différents échantillons de membranes polymériques plastifiées PVC/TOPO/DOP de différentes masses de TOPO (0,01 ; 0,02 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 et 0,5 g) ont été préparés selon le protocole déjà évoqué plus haut.

Une fois la membrane obtenue, elle est directement placée dans la même cellule (montrée sur figure 3.1). La solution aqueuse d'alimentation est constituée de 25 mg. L⁻¹ de BM à pH de 5-6 et la solution aqueuse de réception est une solution de H₂SO₄ à 0,05 M.

Les mêmes étapes de prélèvement, d'analyse et de calculs ont été adoptées.

3.5.3. Influence de la concentration initiale du BM dans la phase d'alimentation

Dans ce présent travail, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de la concentration initiale des espèces de BM dans la phase d'alimentation sur leur transport à travers PVC/TOPO/DOP.

Mode opératoire

Le même mode opératoire a été adopté que le précédent. La phase réceptrice est une solution de H₂SO₄ de 0,05 M. La gamme de concentration initiale de BM dans la phase d'alimentation choisie est : 15, 35, 50, et 100 mg. L⁻¹. Les mêmes étapes de prélèvement et d'analyse et de calculs ont été effectuées que précédemment.

3.5.4. Influence de pH de la solution source

Le pH de la phase d'alimentation est l'un des paramètres les plus importants affectant l'extraction de l'espèce diffusante par le transporteur à la première interface phase d'alimentation-membrane.

Pour cela, nous avons varié le pH de la solution source dans la gamme suivante : 2, 7 et 10 alors que les autres paramètres ont été maintenus constants. Les mêmes étapes de prélèvement, d'analyse et de calculs ont été adoptées.

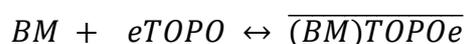
3.5.5. Influence de température

Pour étudier l'influence de la température sur l'extraction et le transport de BM à travers la MPP PVC/TOPO/DOP, nous avons utilisé la même cellule et le même protocole expérimental déjà cités plus haut. Les conditions opératoires ont été maintenues aux valeurs optimales obtenues grâce aux résultats de l'étude paramétrique de ci-dessus.

Nous avons fait varier la température de 20, 30 et 40°C dans les deux phases aqueuses.

3.5.6. Nature des complexes extraits-transportés

Sachant que l'extraction de BM par solvation à l'aide de l'extractant neutre TOPO se produit selon le mécanisme suivant :



Les équations 1.14, 1.15 et 1.16 nous permettent de calculer le coefficient « e » pente de la droite $og D = f([TOPO])$.

Variation de $\log D = f([TOPO])$.

Mode opératoire

La même cellule de transport (figure 3.1) a été utilisée. La phase aqueuse d'alimentation est une solution de BM et celle de réception est une solution d'acide H₂SO₄ 0,05M. La phase organique est préparée comme précédemment. Une fois la MPP obtenue, elle est placée dans la cellule. Les mêmes modes de prélèvement, d'analyse de BM et de calculs ont été effectués

Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des différents résultats obtenus relatifs à la préparation des MPP, leur application dans la décoloration des solutions aqueuses chargées en bleu de méthylène ainsi que les résultats de l'étude paramétrique de l'extraction et le transport du bleu de méthylène à travers la MPP PVC/TOPO/DOP.

La caractérisation de la membrane par les deux techniques physico-chimiques FTIR et MEB a fait l'objet d'une partie de la présente étude.

4.1. Étude paramétrique de l'extraction et du transport de BM à travers PVC/TOPO/DOP

Durant tout ce présent travail :

Nous avons remarqué que les espèces chimiques diffusent du compartiment (I) vers le compartiment (II) en 30 secondes seulement. L'équilibre est alors atteint. Pour le calcul du coefficient de perméabilité, nous avons tenu compte de la variation de la concentration de ces espèces avant équilibre car au-delà de 30 secondes (0,5 min), la relation 1.9 n'est plus vérifiée.

La concentration de l'espèce à transporter à travers la membrane polymérique reste nulle dans la phase réceptrice pendant un temps qui correspond au temps mis par l'espèce chimique à travers la membrane. Ce temps est fonction des paramètres physiques et chimiques du système membranaire étudié.

Après l'apparition de l'espèce dans la phase de réception, nous observons que la pente des droites $\ln \frac{[BM]_{ini}}{[BM]_t}$ en fonction du temps reste constante à partir de 30 secondes environ. Ceci implique qu'un état stationnaire ou pseudo-stationnaire est atteint. Nous pouvons alors définir un flux de transfert (équation 1.17).

4.1.1. Effet de la nature de la phase de réception

Afin d'éviter l'accumulation des espèces BM-TOPO dans la phase membranaire, une solution de réception doit être utilisée pour faciliter la décomplexations et la libération de BM à la seconde interface à partir de la phase membranaire.

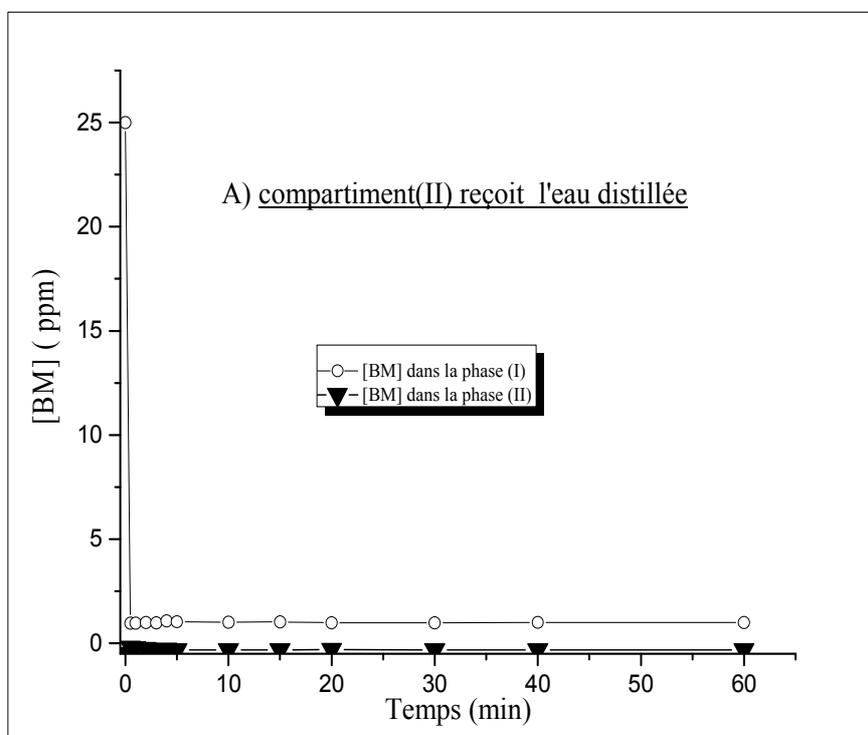
Dans le but d'obtenir la solution de réception appropriée, deux types de solutions communément utilisées ont été choisies ; l'acide sulfurique H_2SO_4 et de l'eau.

La figure 4.1 montre que la concentration en BM diminue dans la phase d'alimentation et elle augmente dans la phase de réception. Cette observation permet de confirmer les propriétés du transport de BM par TOPO.

Nous observons aussi que sur chaque représentation A et B, les deux courbes ne tendent pas vers zéro après un temps de 60 minutes de transport et un état stationnaire est atteint au bout de quelques minutes seulement.

Les résultats obtenus montrent que la solution de H_2SO_4 est plus efficace que H_2O pour améliorer le transport de BM à travers PVC/TOPO/DOP. L'extraction et la perméation de BM sont plus élevées lorsque le deuxième compartiment reçoit H_2SO_4 comparé avec H_2O .

La diffusion de BM dans le compartiment (II), est plus importante dans le cas de H_2SO_4 , peut être expliquée par la décomplexation favorisée à la deuxième interface membrane-phase aqueuse (II) en présence de H_2SO_4 [27]. Par conséquent, une solution de H_2SO_4 a été choisie comme solution de réception pour le reste de notre travail.



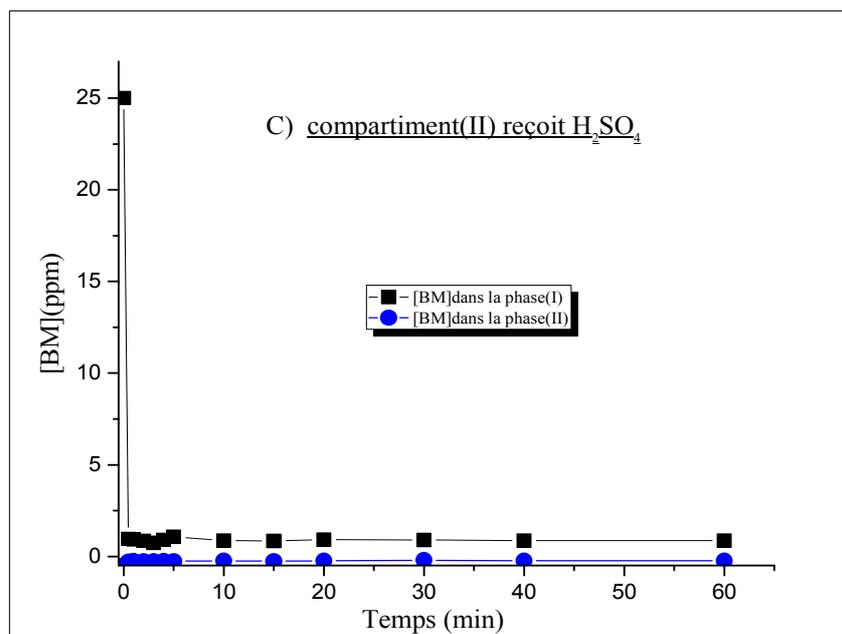


Figure 4.1 : Variation de la concentration de BM dans les deux compartiments (I) et (II)

4.1.2. Effet de la concentration de H_2SO_4

Les résultats expérimentaux illustrés sur la figure 4.2 montrent que l'augmentation de la concentration de H_2SO_4 favorise l'augmentation du coefficient de perméabilité de BM calculé puis il devient quasi-constant dans la gamme de concentration de H_2SO_4 de 0,05 jusqu'à 1,5 M.

La concentration de BM dans la solution d'extraction diminue et se rapproche de zéro dont les rendements d'extraction se rapprochent de 100% et le coefficient de perméabilité devient quasi-constant. Un coefficient de perméabilité maximal de $0.6424 m \cdot s^{-1}$ est observé à une concentration de H_2SO_4 égal à 0,05 M, qui a été choisie, par conséquent, comme optimale pour la suite de notre travail.

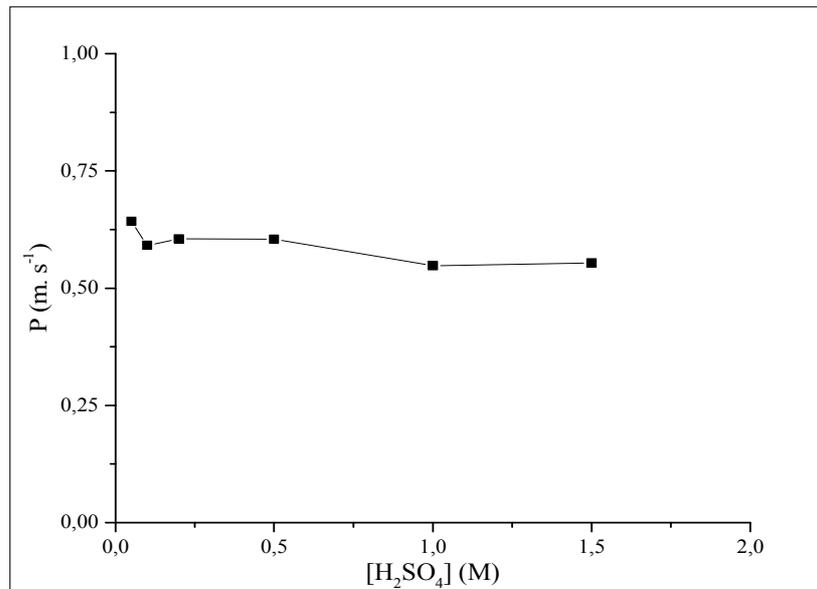
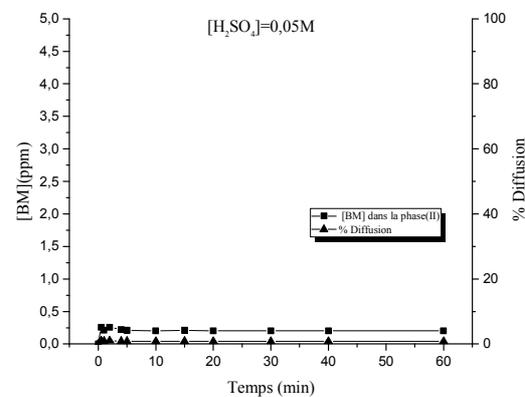
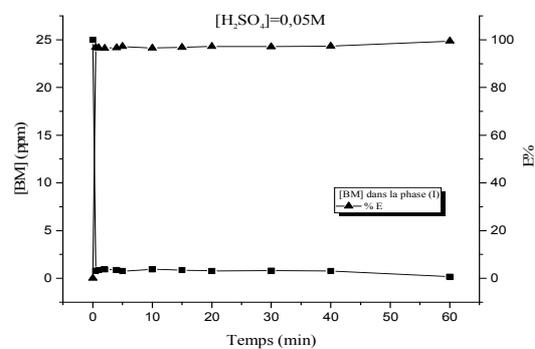
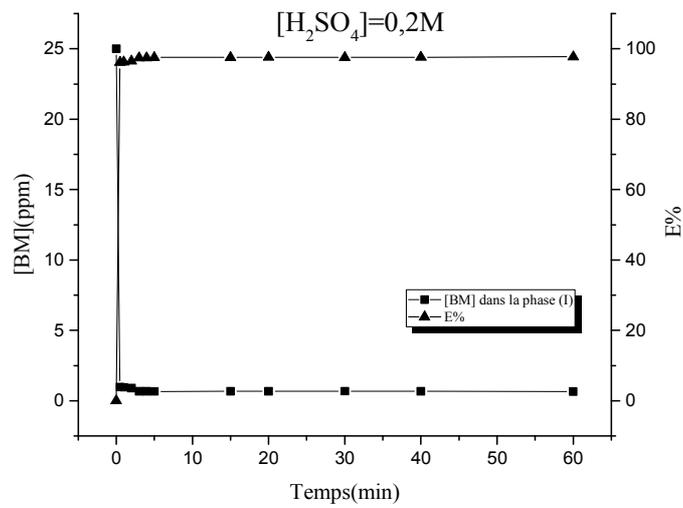
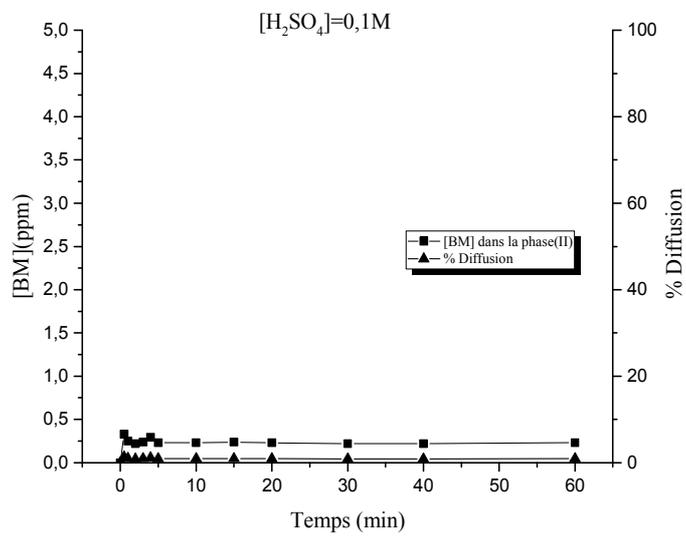
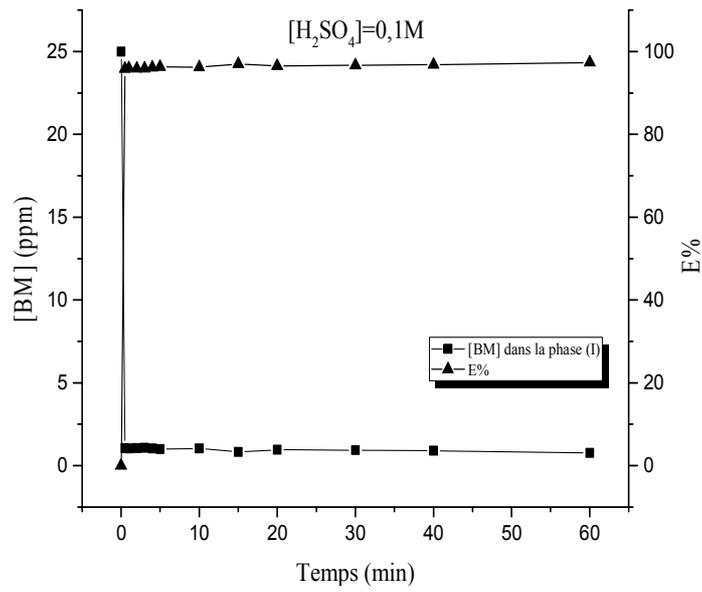
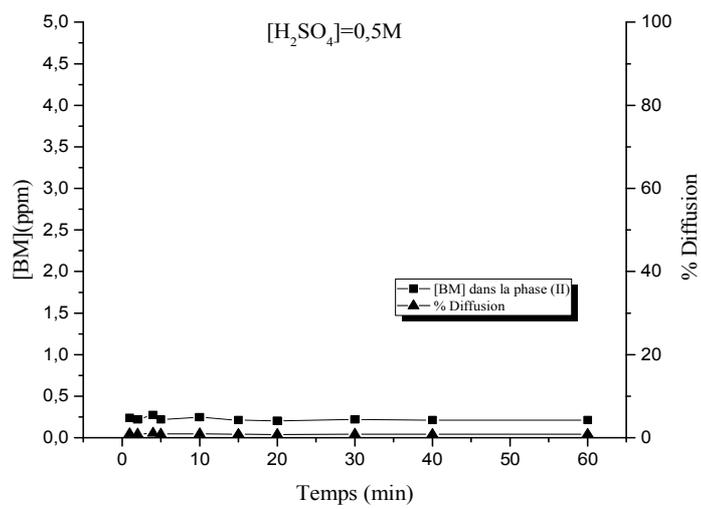
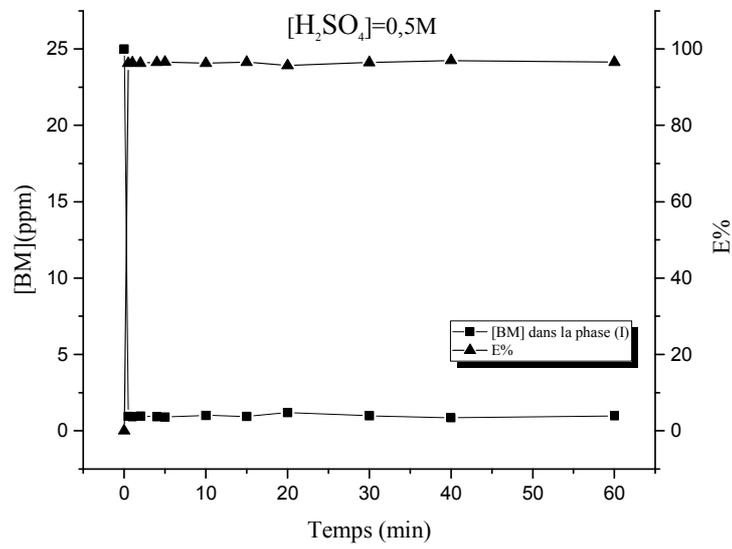
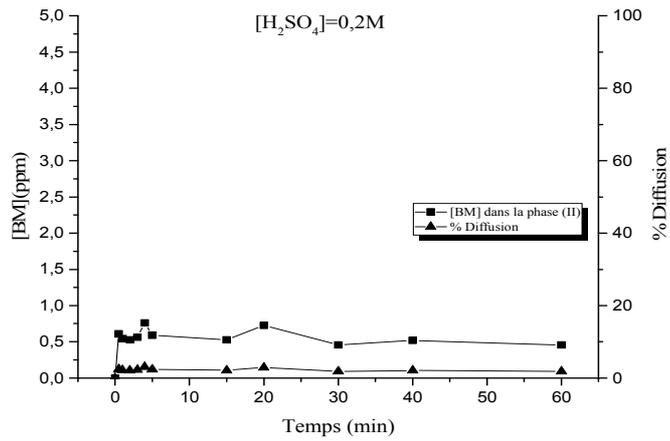


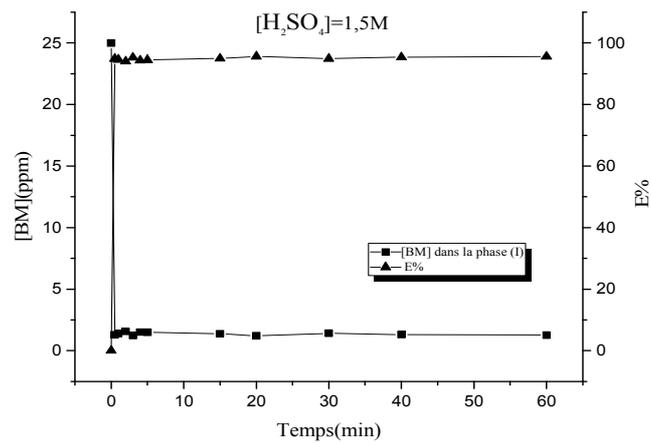
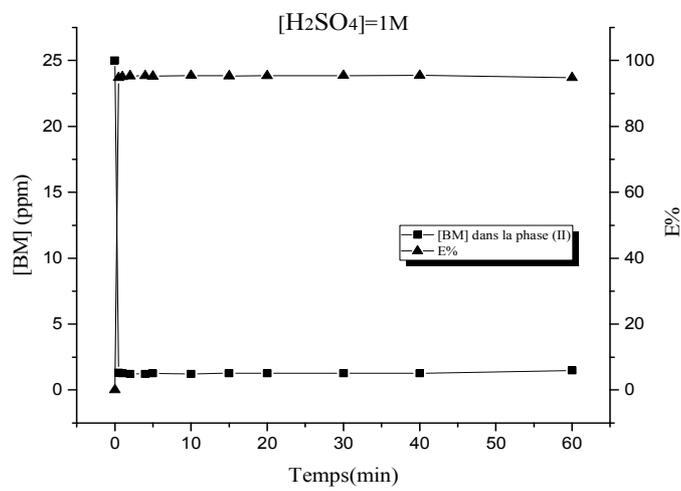
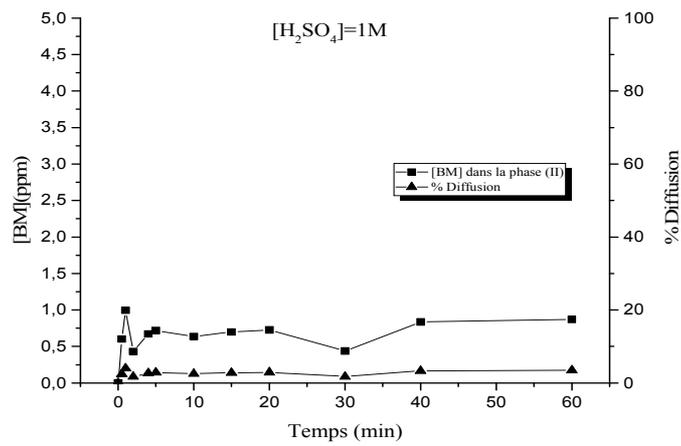
Figure 4.2: Influence de la concentration de H₂SO₄ sur le transport de BM à travers PVC/TOPO/DOP ; [BM]_{init.} = 25 ppm; masse TOPO = 0,1g .

Nous remarquons que, quel que soit la concentration de H₂SO₄, la cinétique d'extraction de BM est rapide. L'équilibre est atteint au bout de 30 secondes seulement (Figure 4.3). Les rendements d'extraction tournent autour de 100%. Ceux de la diffusion ne dépassent pas 0.81









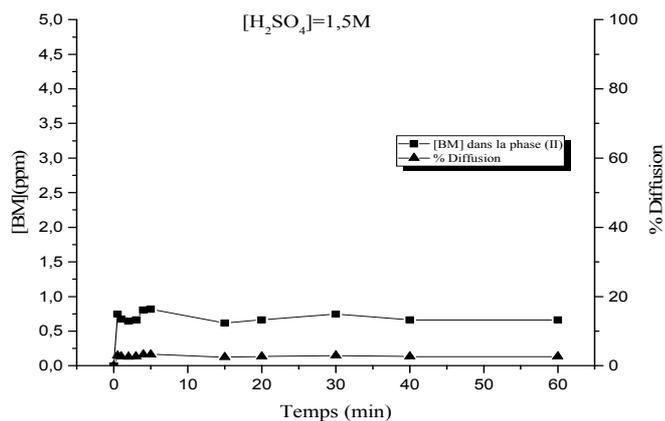


Figure 4.3 : Profils des concentrations de bleu de méthylène dans les deux compartiments



Figure 4.4 : transfert des espèces de BM à travers PVC/TOPO/DOP

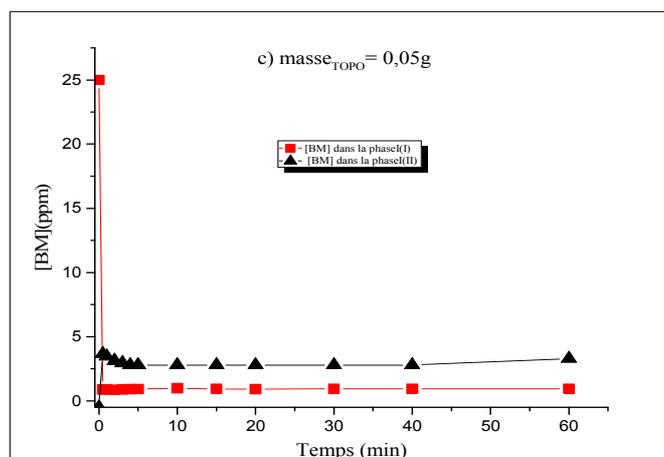
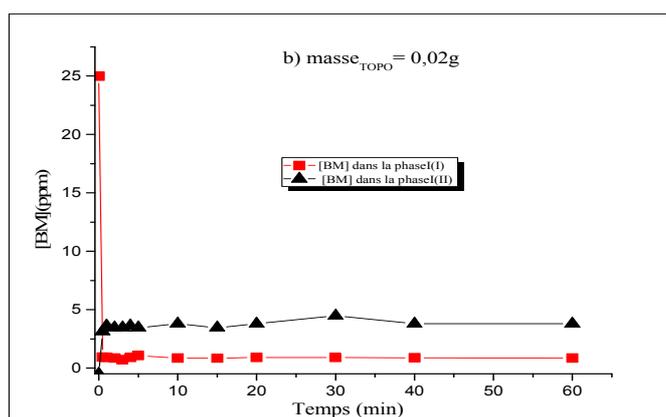
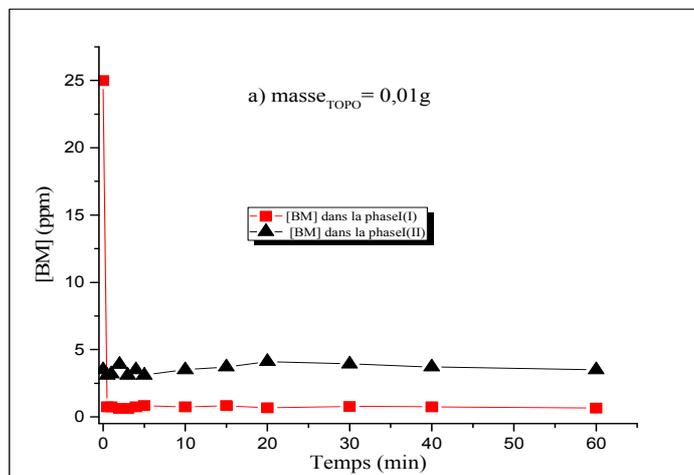
4.1.3. Effet de la masse de TOPO

Rappelons-nous que la gamme de masse du transporteur TOPO est : 0,01 ; 0,02 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 et 0,5g.

Les résultats illustrés sur la figure 4.5 confirment bien les propriétés du transporteur TOPO puisque la concentration de BM diminue dans la phase source et augmente dans la phase réceptrice.

Nous observons sur chaque représentation a, b, c, d, e, f, et g de la figure 4.5 que les deux courbes ne tendent pas vers zéro après un temps de 60 minutes de transport et un état stationnaire est atteint au bout de quelques secondes seulement. L'écart entre ces deux courbes

représente la quantité de BM accumulée dans la membrane. La symétrie des deux courbes montre qu'une quantité importante de BM complexée par TOPO sous forme d'un complexe de BM-TOPO reste accumulée dans la membrane.



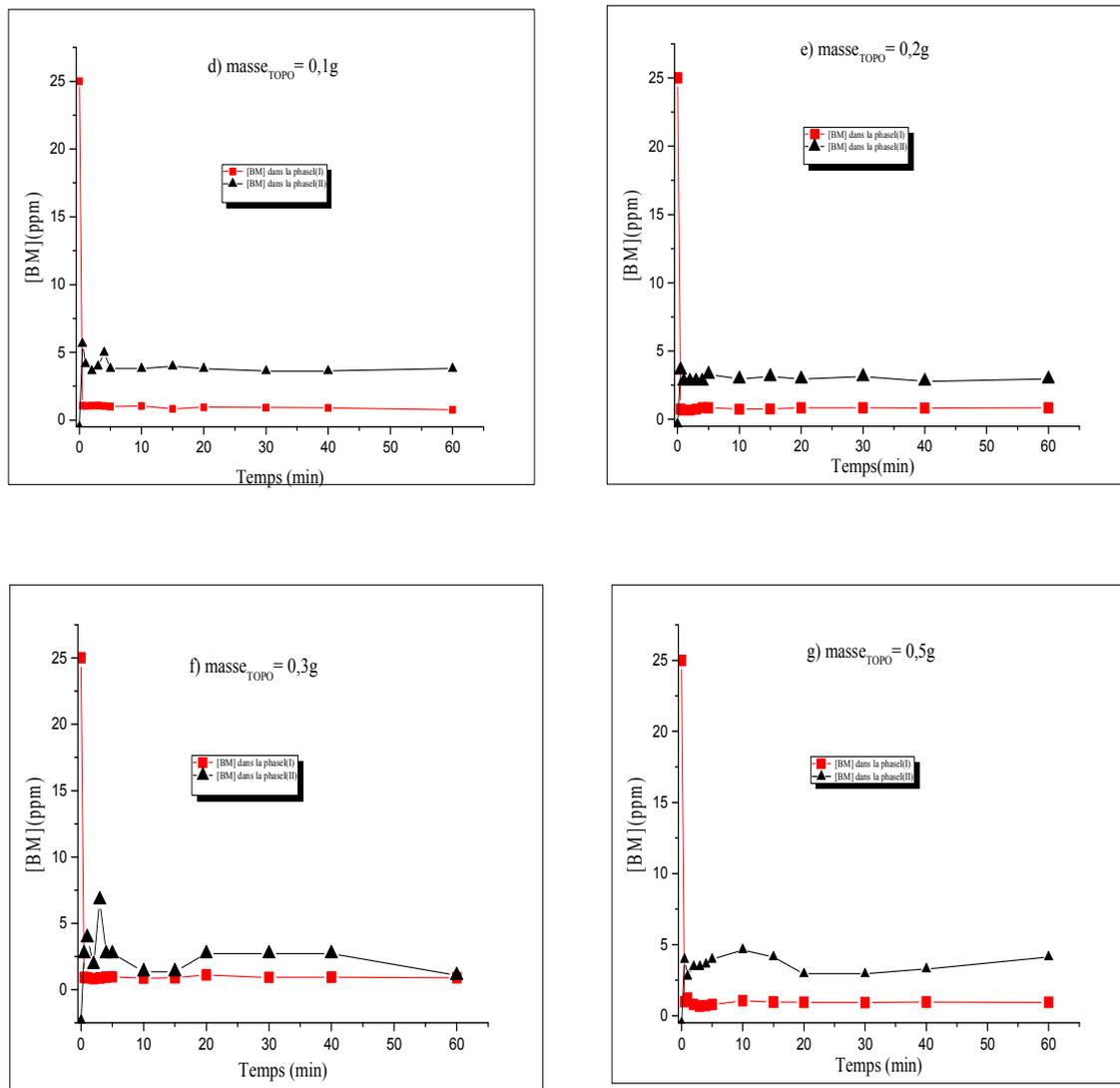


Figure 4.5: Profils des concentrations de bleu de méthylène dans les deux compartiments

Pour évaluer la perméabilité de la membrane vis-à-vis de BM, nous avons calculé puis tracé le coefficient de perméabilité en fonction de la masse de TOPO. La figure 4.6 illustre les résultats obtenus.

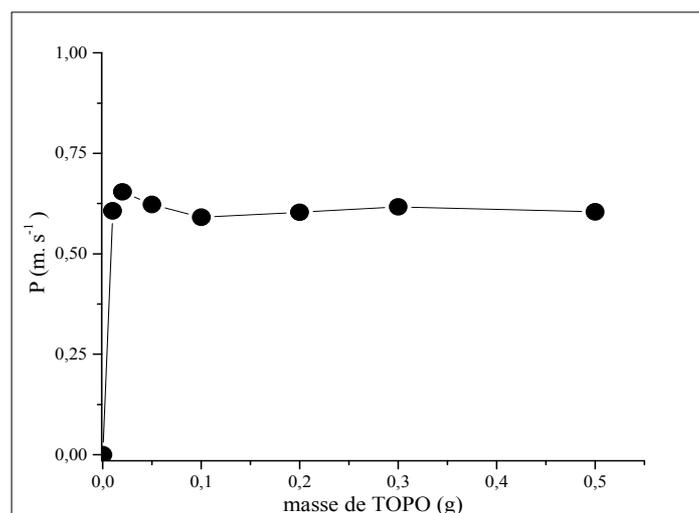


Figure 4.6 : Variation de la perméabilité de BM en fonction de la masse de TOPO

Nous observons que le coefficient de perméabilité augmente jusqu'à atteindre une valeur constante légèrement supérieure à $600 \times 10^{-3} \text{ m. s}^{-1}$ dans la gamme de masse de TOPO choisie où un plateau est observé.

Ce résultat s'explique probablement par la maximisation du fait de la saturation par les complexes formés accumulés dans la couche interface de la membrane, augmentant la rétention du constituant de séparation sur le côté d'entrée. Ainsi le coefficient de perméabilité se maintient à une valeur constante à partir de la valeur de 0,02g de TOPO.

Une autre raison est envisageable. C'est une dimérisation possible du TOPO à des concentrations élevées en phase organique, ce qui pourrait rendre difficile la complexation de BM par le TOPO à la première interface [73,74]

Une masse de 0,02 g de TOPO est maintenue alors comme valeur optimale pour la suite de notre travail.

4.1.4. Effet de la concentration initiale de BM dans la phase d'alimentation

La figure 4.7 représente la variation du flux de diffusion en fonction de la concentration initiale de BM dans la phase d'alimentation.

Le flux diminue faiblement au début, lorsque la concentration initiale de BM varie de 15 jusqu'à 25 ppm, puis il augmente jusqu'à $[BM]_{ini}=35\text{ppm}$ où le flux correspondant atteint

son maximum à $17,94 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. Une diminution est observée ensuite, quand la concentration initiale de BM augmente de 35 jusqu'à 100 ppm dans la phase d'alimentation.

Cela signifie qu'une concentration initiale de BM élevée dans la phase aqueuse d'alimentation conduit à un gradient de concentration à travers la membrane plus importante dans l'intervalle de concentrations considéré, de 35 jusqu'à 100 ppm.

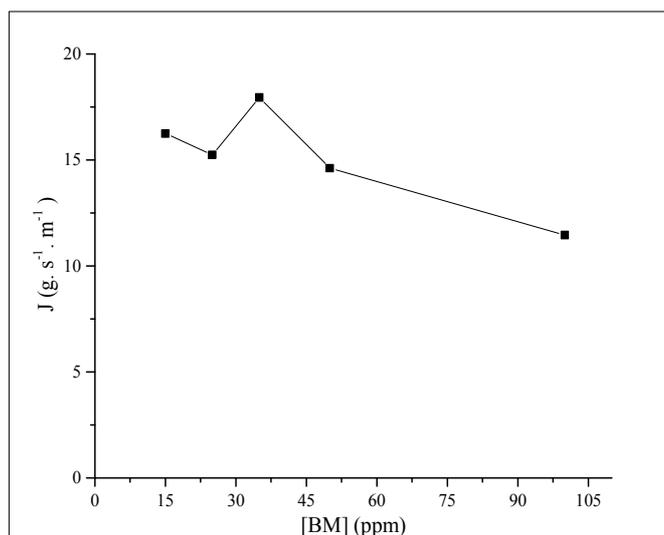


Figure 4.7: Effet de la concentration initiale de BM sur le flux de diffusion, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{M}$

4.1.5. Effet de pH de la phase d'alimentation

Le pH de la phase d'alimentation est l'un des paramètres le plus important influant sur l'extraction de l'espèce diffusante par le transporteur à la première interface : phase d'alimentation-membrane.

La figure 4.8 illustre la variation du coefficient de perméabilité de BM à travers PVC/TOPO/DOP à $0,02 \text{ g}$ pour trois valeurs de pH : 2, 7 et 10.

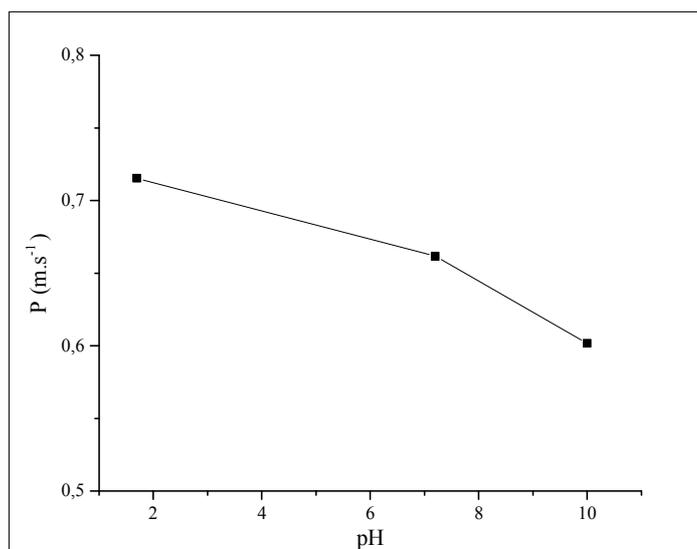


Figure 4.8 : Variation du coefficient de perméabilité en fonction de pH de la solution d'alimentation, [BM] = 35 ppm, [H₂SO₄] = 0,05 M, m_(TOPO) = 0,02 g.

L'analyse de la courbe montre que le coefficient de perméabilité diminue avec l'augmentation de pH de la phase d'alimentation.

La perméabilité est maximale à pH égal à 2, celui-ci a été choisi pour la suite de notre travail.

4.1.6. Effet de la température-Étude thermodynamique

L'effet de la température sur l'extraction et/ou complexation de BM sous les conditions optimales a été étudié dont la gamme de température choisie est : ambiante (22), 30, 40

Les mêmes étapes d'analyse et de calculs ont été employées pour obtenir les flux, les coefficients de diffusion ainsi que les coefficients de perméabilité des espèces de BM. Les résultats sont regroupés dans le tableau 4.1.

Par conséquent nous avons choisi la température 22°C comme étant optimale pour la suite de notre travail.

Les coefficients de diffusion vérifient bien la première loi de Fick. Nous pouvons dire que la membrane fonctionne comme une pompe.

Tableau 4.1 : Flux, coefficient de diffusion et de perméabilité de BM en fonction de la température.

Température (°K)	295	303	313
$E_{\text{extr.}}$ (%)	97,37	96,64	99,9
$E_{\text{diff.}}$ (%)	0,13	0,25	0,15
$J(\text{mg. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) \cdot 10^3$	0,7521	0,7011	0,476
$D_{\text{diff.}} \cdot 10^4 (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	7.82	7.3	4.95
$P (\text{cm. s}^{-1})$	0,0301	0,0280	0,02

4.1.7. Stœchiométrie des complexes extraits-transportés par TOPO

Comme déjà expliqué dans la partie « matériel et méthodes », la pente de la droite $\log D = f(\log[\text{TOPO}])$ permet de déterminer la stœchiométrie du complexe formé entre BM et TOPO par solvatation.

La figure 4.9 illustre les résultats obtenus. La pente de la droite est égale à $0,73 \approx 1$, le coefficient stœchiométrique « e » est alors égal à 1.

Ainsi une mole de BM peut être complexée par une mole de TOPO et le complexe formé est alors de type : $\overline{\text{BMTOP}}_0$.

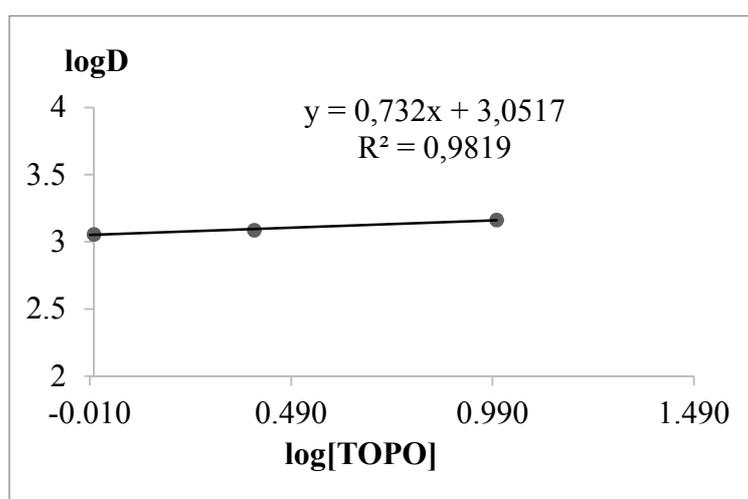


Figure 4.9 : Variation de $\log D = f(\log[\text{TOPO}])$

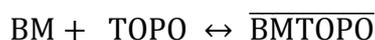
4.1.8. Étude thermodynamique de l'extraction-complexation de BM par TOPO

Différents paramètres thermodynamiques ont été déterminés en utilisant les équations thermodynamiques suivantes :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 4.1$$

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq.} \quad 4.2$$

Où ΔG , ΔH et ΔS sont respectivement l'enthalpie libre de Gibbs, l'enthalpie et l'entropie de la réaction de formation du complexe {BM TOPO} traversant la membrane polymérique plastifiée selon l'équilibre suivant :



En tenant compte de la relation : $\ln K_{eq.} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$, les valeurs de ΔH et de ΔS peuvent être déterminées à partir de la pente et de la valeur à l'origine de la droite $\ln K_{eq.} = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Les valeurs de $K_{eq.}$ peuvent être calculées d'après la relation de ci-dessous et le tableau 4.2 rassemble les résultats de calcul obtenus :

$$K_{eq.} = \frac{[\overline{BMTPOO}]}{[BM]_x[TOPO]} = \frac{D}{[TOPO]}$$

Tableau 4.2: Valeurs thermodynamiques de l'extraction de BM par la MLP (MPP)

Température (K)	292,6	303	313
ΔH (kJ. mol ⁻¹)	-15,75	-15,75	-15,75
ΔS (J. mol ⁻¹ . K ⁻¹)	74.78	74.78	74.78
ΔG (kJ. mol ⁻¹)	-21.864	-22.642	-23.390

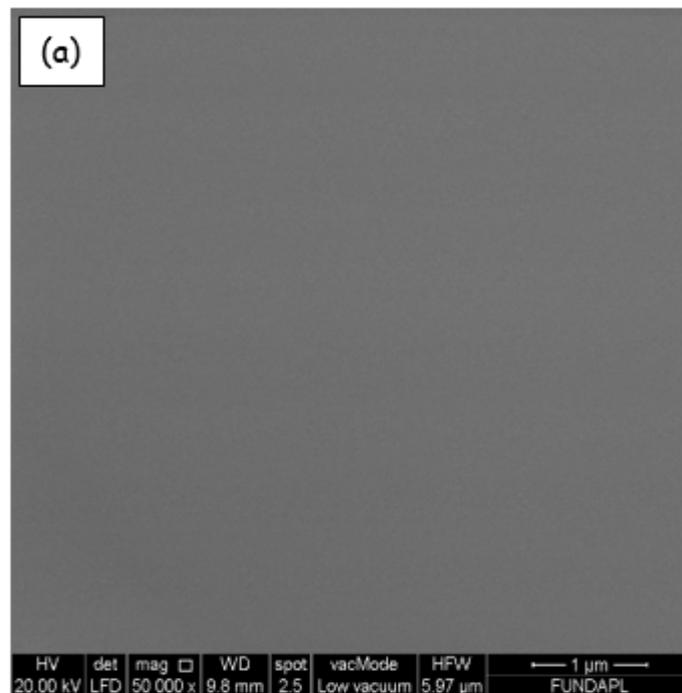
4.2. Caractérisation de la MPP, PVC/TOPO/DOP

4.2.1. Analyse par MEB

La figure 4.10 représente les images de surface de membranes obtenues à partir des constituants principaux de la MPP PVC/TOPO/DOP.

L'image de surface de PVC seul (Figure 4.10) a, montre bien une surface uniforme, dense et sans porosité. Par contre l'image (b) de la figure 4.9, nous montre bien que l'ajout du transporteur TOPO au PVC, confère à la membrane un aspect poreux. Les mêmes observations ont été déjà soulevées par d'autres chercheurs avec des MPP à base de PVC et TAC [76,75].

La même image montre l'apparition de nombreux pores ou cratères réguliers (micropores ou micro-canaux) de différentes tailles qui se sont formés en surface dus à l'évaporation rapide du solvant THF. La différence dans la taille des pores est liée à la différence de la force d'entraînement pour la séparation de phase [77, 78, 79].



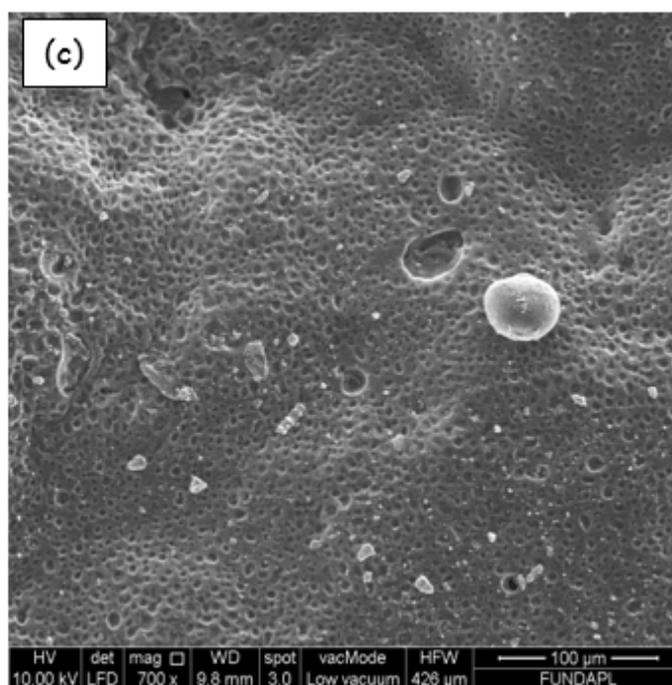
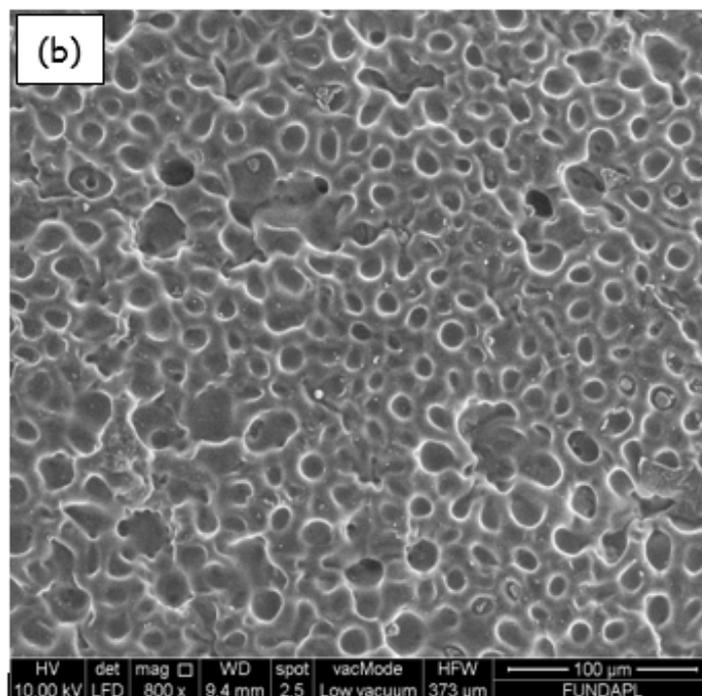


Figure 4. 10 : Images MEB de la membrane : (a) PVC seul ; (b) PVC-(THF) + (c) PVC/TOPO/DOP chargée en BM

Sur la figure 4.10 (c) est illustrée l'image MEB de la MPP PVC/TOPO/DOP chargée en BM. Nous observons l'apparition de substances probablement de type $\overline{\text{BM TOPO}}$ formées à la surface de la membrane remplissant un nombre important des pores.

Nous observons aussi sur la figure 4.10 (c) quelques impuretés liées probablement à l'air ambiante lors de la préparation de la membrane ou bien à la mauvaise dissolution (distribution) de l'extractant TOPO dans la matrice.

Nous avons effectué une microanalyse chimique élémentaire de la surface des membranes élaborées par la méthode EDX (énergie dispersive de rayons X) qui est associée à la microscopie électronique à balayage (MEB-EDX).

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 4.10 (a) et (b), respectives à PVC/TOPO/DOP et PVC/TOPO/DOP chargée en BM.

Nous observons clairement la présence des différents éléments atomiques constituant la membrane PVC/TOPO/DOP et ceux de la membrane PVC/TOPO/DOP chargée en BM en plus des atomes de soufre, un des constituants atomiques de la molécule de BM (Figure 2.1).

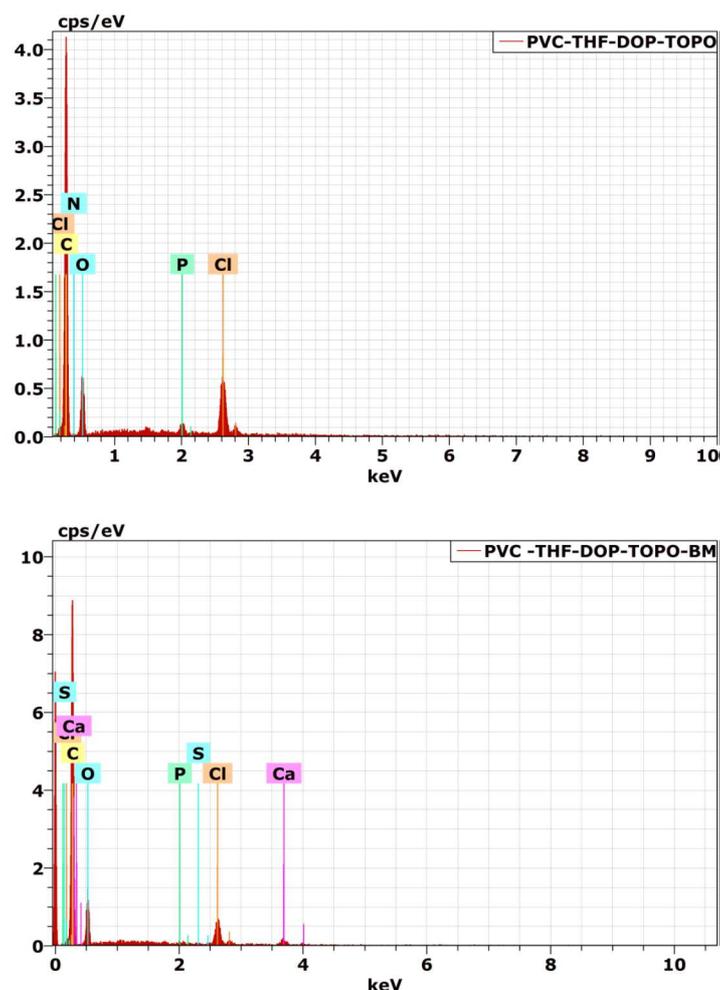


Figure 4.11 : Résultats de la microanalyse chimique élémentaire de la surface de PVC/TOPO/DOP et PVC/TOPO/DOP/BM

4.2.2. Caractérisation des MPP par spectrophotométrie infrarouge

Les spectres d'analyse par IR enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} obtenus sur trois échantillons successivement PVC de référence (en présence de THF), PVC+DOP et PVC+DOP+TOPO, sont illustrés sur la figure 4.12.

Les résultats obtenus ont montré que toutes les valeurs maximales extraites du spectre de la membrane de référence PVC, c'est-à-dire sans plastifiant DOP et sans support TOPO, sont présentes dans les spectres des membranes modifiées. Ce résultat confirme la présence du plastifiant et du transporteur dans la matrice polymérique.

Il faut signaler aussi qu'après l'addition du support TOPO et du plastifiant DOP, un léger déplacement des bandes a été observé en raison du couplage vibratoire des bandes.

Nous observons le déplacement de la bande (élongation asymétrique) localisée à 2856.38 cm^{-1} caractéristique de C-H (aldéhyde) dans la membrane PVC (+THF), vers environ 2873.8075 cm^{-1} dans PVC/DOP.

Une élongation variable (ou quatre bandes) à $\approx 1452\text{ cm}^{-1}$ caractéristique de C=C aromatique a été déplacée à la valeur de 1479 cm^{-1} dans PVC/DOP. Par contre elle est restée à la même valeur de 1452 cm^{-1} dans PVC/TOPO/DOP.

Nous observons aussi qu'au voisinage de 12694 cm^{-1} correspondant à une élongation (ou deux bandes) de forte intensité caractéristique du groupement C-O acide ou ester dans la membrane de PVC seul (+THF), a été déplacée aux deux bandes de vibration 1265 cm^{-1} et 1247 cm^{-1} dans PVC/DOP et à 1246 cm^{-1} dans PVC/TOPO/DOP.

La bande de vibration localisée à 1133 cm^{-1} caractéristique du groupement C-O dans PVC a été déplacée vers 1153 cm^{-1} dans PVC/DOP et 1159 cm^{-1} dans PVC/TOPO/DOP.

Une bande de vibration observée au voisinage de 2856 cm^{-1} qui correspond à une élongation faible caractérisant la liaison C-H aldéhyde dans PVC a été déplacée à la valeur proche de 2873 cm^{-1} dans PVC/DOP.

L'apparition de la bande caractéristique de la liaison C-CH₃ dans PVC/DOP à la valeur de 1373 cm^{-1} a été déplacée à 1379 cm^{-1} dans PVC/TOPO/DOP.

La liaison C-C caractérisé par $\approx 1479\text{ cm}^{-1}$ dans PVC/DOP se trouve à la valeur de 1452 cm^{-1} dans PVC/TOPO/DOP.

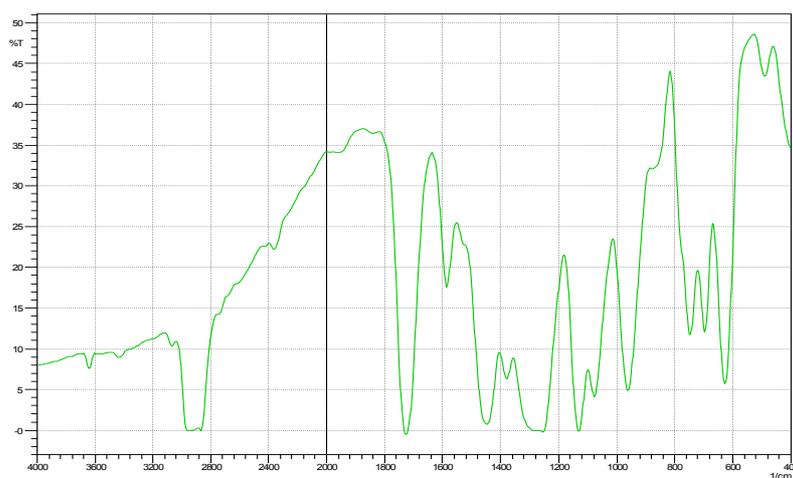
La bande de vibration à 1703 cm^{-1} (forte élongation) caractéristique de la liaison C=O des plastifiants dans la membrane PVC+DOP et la membrane PVC/TOPO/DOP est observée.

Nous retrouvons aussi la bande caractéristique de C-Cl à 700.11 cm^{-1} de PVC dans PVC/TOPO/DOP et la forte déformation de -HC=CH- de PVC/DOP à $957-954.7\text{ cm}^{-1}$ dans PVC/TOPO/DOP.

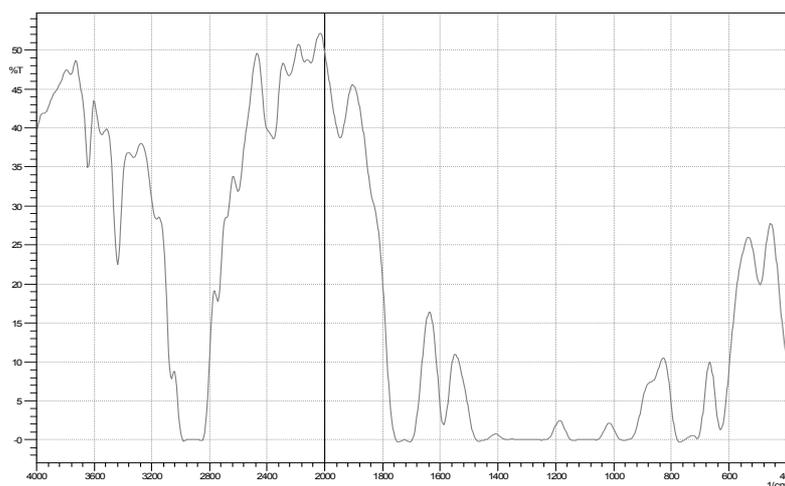
Rappelons-nous que les principales bandes caractéristiques en IR de l'extractant TOPO sont : P=O localisée à 1146 cm^{-1} , P-C à 1465 cm^{-1} et C-H (des -CH₂) des trois chaînes d'alkyle située à 2850 et 2919 cm^{-1} [80].

Nous remarquons que tous les pics IR caractéristiques des constituants individuels de la MPP se retrouvent dans le spectre IR de PVC/TOPO/DOP (figure 4.) Cela suggère l'existence d'interactions faibles entre les différents constituants de la MPP. Ces interactions sont du type Van Der Waals ou des liaisons hydrogènes. Ces résultats sont semblables à ceux déjà trouvés dans la littérature pour les MPP avec d'autres transporteurs [81, 82].

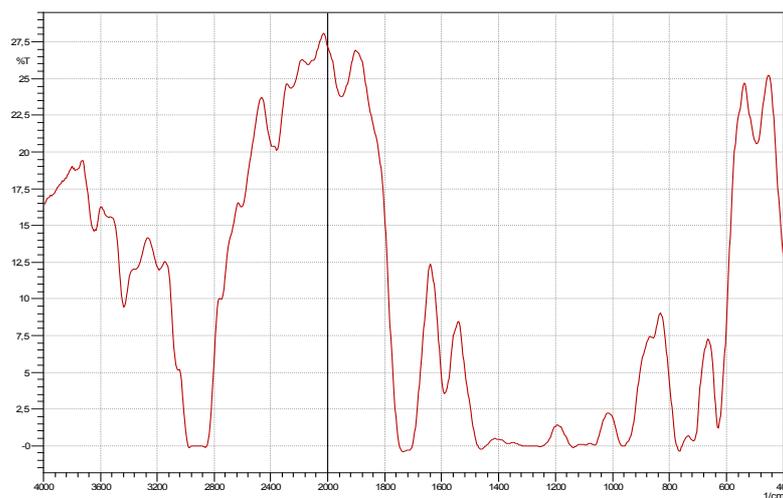
A) PVC



B) PVC/DOP



C) PVC/DOP/TOPO



D) PVC/DOP/TOPO/BM

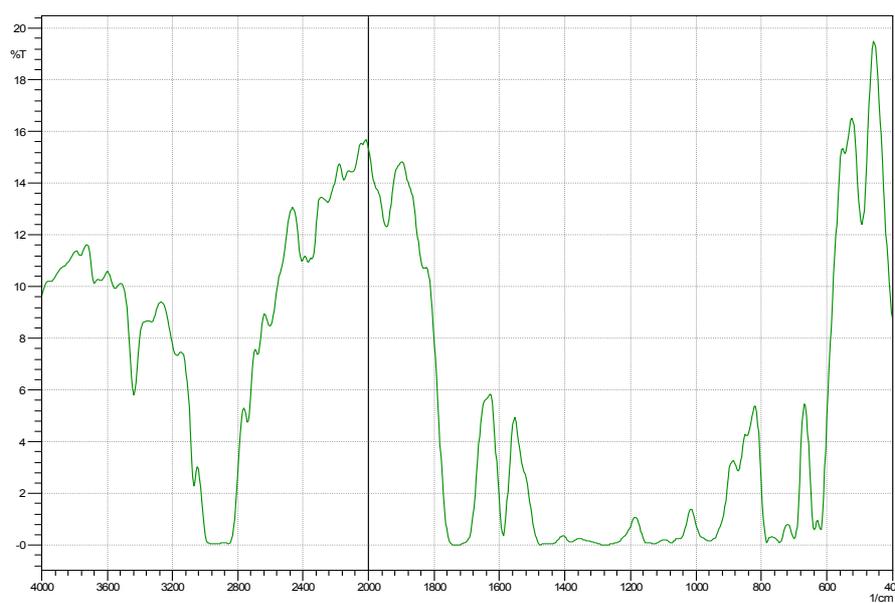


Figure 4.12 : Spectre infrarouge de (A) PVC, (B)PVC/TOPO, (C)PVC/TOPO/DOP et (D)PVC/TOPO/DOP/BM

CONCLUSION GENERALE

Le but de cette étude est l'élaboration de membranes liquides plastifiantes MLP en vue de leurs applications dans le traitement des milieux aqueux chargés en bleu de méthylène.

La mise en œuvre de ces membranes se fait à partir d'un support polymérique (PVC), d'un plastifiant (DOP) et d'un complexant spécifique le trioctylphosphine TOPO qui joue le rôle du transporteur (ligand) dans le système MPP en formant des complexes par solvatation avec les espèces chimiques grâce à son doublet libre d'électrons.

Cette étude nous a permis d'optimiser les paramètres influençant sur l'efficacité d'extraction par la MPP à savoir : la quantité du transporteur, la concentration initiale de bleu de méthylène (BM) dans la solution d'alimentation, le pH de celle-ci ainsi que la nature et la concentration de la phase de réception (H_2SO_4) et la température.

Les expériences ont indiqué que presque 100 % d'une solution synthétique de 35 ppm de bleu de méthylène peuvent être efficacement complexés par le TOPO avec un coefficient de perméabilité de $600 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ pendant une durée de transport de 30 secondes sous 600 tours par minute en utilisant 0,02 g de TOPO, $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_2SO_4 comme phase de réception, un pH de la solution d'alimentation égal à 2 et une température de 22°C.

Les données expérimentales ont permis l'évaluation des paramètres diffusionnels comme le flux et le coefficient de perméabilité...

Le coefficient de diffusion du complexe \overline{BMTOPO} à travers la membrane est de $7,82 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Le rendement de diffusion du BM par la PVC/TOPO/DOP ne dépassant pas 0,13 %.

La spéciation des espèces extraites et complexées dans la phase membranaire organique a été étudiée en utilisant les équations théoriques dérivées pour déterminer la stœchiométrie et les mécanismes de la complexation des espèces extraites et transportés à travers la membrane PVC/TOPO/DOP.

Les espèces de BM extraites par l'extractant neutre (solvant) sont du type : \overline{BMTOPO} .

L'étude de l'influence de la température nous a permis d'étudier la thermodynamique de l'extraction et de diffusion de BM à travers la MPP, PVC/TOPO/DOP.

Les résultats obtenus ont révélé des valeurs négatives pour ΔH et ΔG , par contre une valeur positive pour ΔS reflétant ainsi une nature exothermique et spontanée de l'extraction de BM en solution aqueuse.

La spectroscopie MEB de la PVC/TOPO/DOP a montré que l'ajout du transporteur (TOPO) crée à l'intérieur de la membrane un certain type de chemins, qui facilite le transport des entités complexes, par diffusion.

La caractérisation de la PVC/TOPO/DOP par FTIR a montré que les principales bandes observées sont celles qui caractérisent les constituants individuels de la membrane. Les différents composants de cette dernière sont liés par des interactions assez faibles.

Les résultats obtenus lors de ce travail de recherche établissent que la technique des membranes liquides MLP est appropriée pour la décoloration de BM.

En perspectives, des études complémentaires sont nécessaires pour mieux maîtriser le système de diffusion en faisant varier d'autres paramètres opératoires aussi importants que ceux cités plus haut tel que la nature du transporteur (acide, basique ou neutre), nature de supports polymériques, la nature du plastifiant et l'utilisation des bio-plastifiants ou encore augmenter le nombre d'étage dans la cellule du transport dans le but d'augmenter et d'améliorer l'efficacité de ce type de membranes.

Annexe A

Protocole de la préparation des solutions synthétiques

1. Préparation d'une solution de bleu de méthylène à 25ppm :

- Dans une fiole jaugée de 1000mL, on introduit 0,025g du bleu de méthylène $C_{16}H_{18}ClN_3S$, puis on ajoute un minimum d'eau distillée pour dissoudre et compléter jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.
- A partir d'une solution mère de bleu de méthylène de 1000 ml, nous avons préparé les solutions suivantes par dilution comme montré dans le tableau A.1 à un pH connu.

Tableau A.1 : Préparation des échantillons pour la courbe d'étalonnage.

Concentration (ppm)	0.1	0.3	0.5	1	2	4	6	8	10
Volume de la solution à prélever (ml)	0.08	0.24	0.4	0.8	1.6	3.2	4.8	6.4	8

La courbe d'étalonnage est illustrée sur la figure A.1

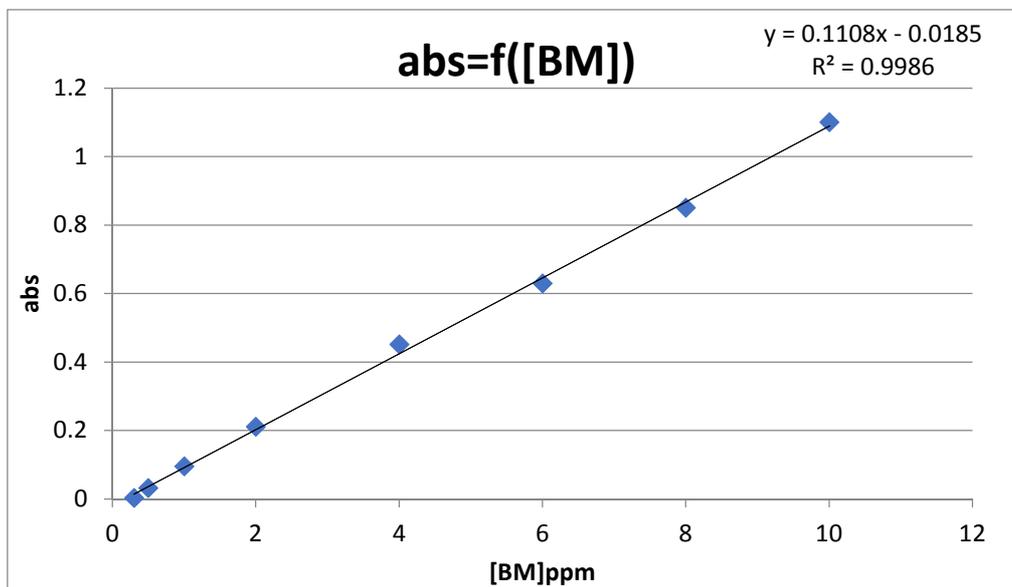


Figure A.1 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

Annexe B

1. Spectre infrarouge de DOP

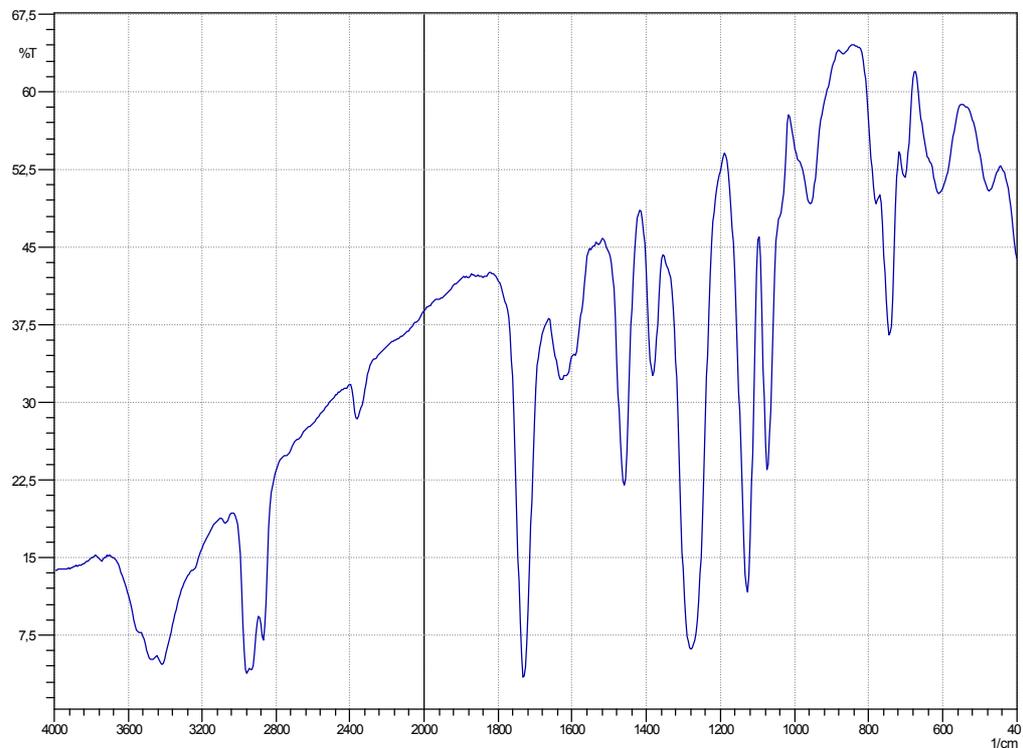


Figure B.1: Spectre infrarouge de DOP.

2. Spectre infrarouge de THF.

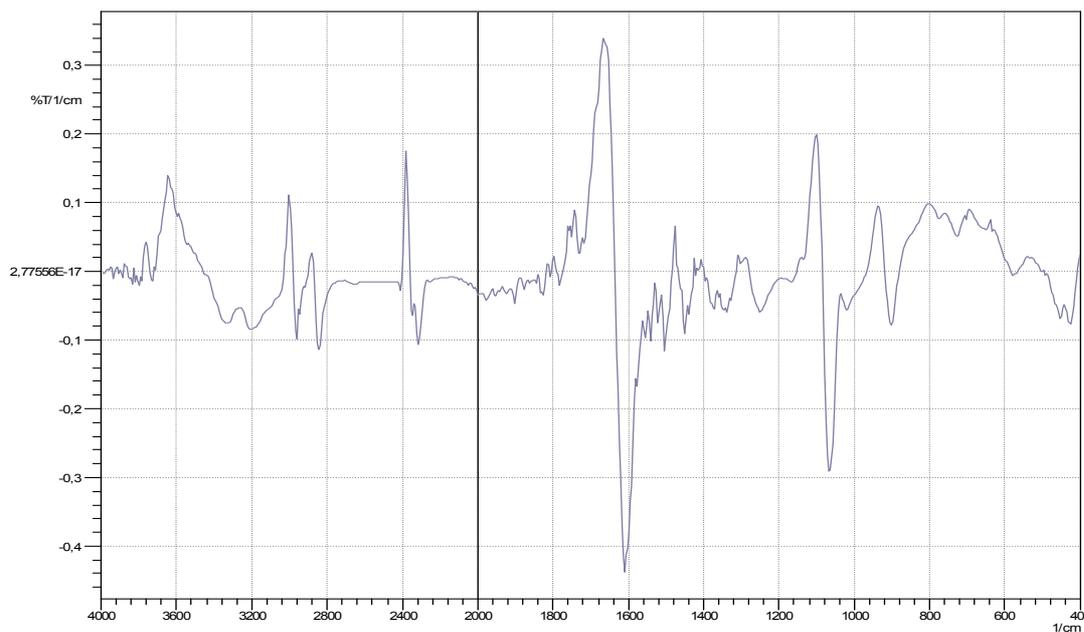


Figure B.2: Spectre infrarouge de THF.

REFERENCES

- [1] N. Boukaous, « Extraction du Colorant Noir Bleu Naphtol et du médicament Ibuprofène en milieu Aqueux par Membrane Liquide Emulsionnée » mémoire de magister. (2014) Algérie.
- [2] K. Kümmerer, « Sustainable from the very beginning: rational design of molecules by life cycle engineering as an important approach for green pharmacy and green chemistry» *Green Chemistry* 9 (2007) 899–907
- [3] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *environ. Int.* 30 (2004) 953–971.
- [4] H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P. Vats, U.C. Banerjee, «Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment»? *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 35 (2005) 219–238.
- [5] S.H. Yalkowski, Y. He, P. Jain; *Handbook of aqueous solubility data*, 2nd edn; CRC Press, Boca Raton (2010).
- [6] M. Djenouhat, F. Bendebane, L. Bahloul, Meh. Samer, F. Ismail, R. Soc. *Opensci.* 5(2018)171220
- [7] L. dali Youcef, « purification et caractérisation de l'attapulgite algérienne. Application à l'adsorption du bleu de méthylène », thèse de magister, (2012) Algérie.
- [8] Wsw, Ho, Sirka, KK, Eds., *Membrane Handbook*, Chapman & Hall, New York (1992).
- [9] C. Karima, « récupération du chrome hexavalent par de nouveaux procédés chimiques », thèse doctorat, (2017).
- [10] G. Akhtar, « extraction of metal ions by coupled transport mechanism using supported liquid membranes », thèse de doctorat, (2012) université de peshawar pakistan.
- [11] A. M. Neplebroek, D. Bargeman, C. A. Smolders, *journal of membrane science*, 67 (1992) 149-165.
- [12] D. Nghiem, Patrick Mornane, Ian D. Potter, Jilka M. Perera, Robert W. Cattrall., Spas D. Kolev, *journal of membrane science*, 281 (2006) 7-41.
- [13] S. Hallinee iadaden « extraction microfluidique de cations métalliques divalents par membranes d'affinité », mémoire de magister, (2010) Algérie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [14] J. S. Gardner, O. J. J. Walker, J. D. Lamb, *Journal of Membrane Science*, 229 (2004) 87-93
- [15] K. Annane, « Extraction et transport des ions de Cadmium(II) par membranes d'affinité dans des dispositifs microfluidiques », Thèse de doctorat, Tizi-Ouzou (2015).
- [16] J. K. Sears, J. R. Darby, *Technology of Plasticizers*, John Wiley & Sons, New York, (1982) 1174.
- [17] O. Kebiche-Senhadj, L. Mansouri, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor, « facilitated Cd(II) transport across a polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (D2EHPA) metal carriers », *J. Mem. Sci.*, 310(1-2), (2008), 438-445
- [18] A. Tor, G. Arslan, H. Muslu, A. Celiktas, Y. Cengeloglu, M. Erso « facilitated transport of Cr(III) through polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) », *J. Mem. Sci.*, 329(1-2), (2009), 169-174.
- [19] E. R. San Miguel, A. V. Garduno-Garcia, J. C. Aguilar, J. Gyves « gold (III) transport through polymer inclusion membranes efficiency factors and extraction mechanism using Kelex 100 as carrier », *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, (2007), 2861-2869.
- [20] J. Gyves, A. M. Hernandez-Andaluz, E. R. San Miguel, « lix-loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport 2. Optimization of the efficiency factors (permeability, selectivity and stability) for lix 84-i », *J. Mem. Sci.*, 268(2), (2006), 142-149
- [21] T. G. Leviskaia, J. D. Lamb, K. L. Fox et B. A. Moyer, « selective carrier-mediated cesium transport through polymer inclusion membranes by calix[4]arene crown-6 carriers from complex aqueous mixtures », *Radiochim. Acta.*, 90, (2002), 43-52.
- [22] C. Fondas, E. Antico, F. Vocanson, R. Lamartine, P. Seta, « efficient thiacalix arenes for the extraction and separation of Au(III), Pb(II) and Pt(IV) metal ions from acidic media incorporated in membranes and solid phases », *Sep. Purif. Technol.*, 54, (2007), 322-328.
- [23] M. U. Lesinska, M. Bochenska et W. Walkowlak, « facilitated transport of Zn(II), Cd(II), Pb(II) ions through polymer inclusion membranes with calyx crown-6 derivatives ». *Sep. Prof. Technol.*, 54(3), (2007), 299-305. 75
- [24] C. A. Kozlowski, W. Walkowiak, « applicability of liquid membranes in chromium (VI) transport with amines as ion carriers », *J. Mem. Sci.*, 266(1-2), (2005), 143-150

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [25] N. Pont, v. Salvadó, c. Fontàs, «selective transport and removal of cd from chloride solutions by polymer inclusion membranes», j. Mem. Sci., 3 18(1-2), (2008), 340-345
- [26] P. Lamb, A.Y.nazarenko, « lead (ii) ion sorption and transport using polymer inclusion membranes containing tri-octylphosphine oxide », j. Mem. Sci.,134 (2), (1997), 255-259
- [27] N.Taoualit, « techniques membranaires de l'extraction–concentration–récupération des espèces métalliques et organiques. Application aux traitements des eaux » thèse de doctorat (2018) Algérie.
- [28] H. Kondo, M. Nishida et I. Yoshida, «Highly selective transport of a uranyl ion through a liquid membrane containing a lipophilic ion-associate of methyl trioctylammonium and hydroxycalix[n]arene-p-sulfonates (n = 6, 8) as metal carriers », Anal. Sci., 18, (2002), 113118.
- [29] A. Sahmoune et L. Mitiche, «Extraction and transport of chromium (VI) through a bulk liquid membrane containing triphenylphosphine»,Annalidi Chimica, 94(12), (2004),929938.144
- [30] M. D. Ballinas, e. R. San miguel, m.t.d.rodriguez, o. Silva, m. Munoz, j.de gyves, « arsenic (v) removal with polymer inclusion membranes from sulfuric acid media using dbbp as carrier», environ. Sci. Technol., 38(3), (2004), 886-891
- [31] C. A. Kozlowski, w. Walkowiak, w. Pellowski, j. Koziol, «competitive transport of toxic metal ions by polymer inclusion membranes», j. Radio. Nucl. Chem., 253(3), (2002), 389-394
- [32] L. Mitiche, A. Sahmoune, M. Lounaci «Extraction de l'acide chromique par des extractants organophosphorés, effet des diluants chlorés», J. Soc. Alger. Chim., 14(2),(2004), 171-179.
- [33] K. Annane, « extraction et transport des ions de cadmium(ii) par membranes d'affinité dans des dispositifs microfluidiques», thèse de doctorat (2015) Algérie
- [34] A. El Bachiri, A. Hagège, M. Burgard, «Recovery of silver nitrate by transport across a liquid membrane containing dicyclohexano 18 crown 6 as a carrier», J. Mem. Sci.,121(2), (1996), 159-168.
- [35] W.F. Blatt, A. David, A.S. Mikael and L. Nelsen, in Membrane science and Technology 47-97 J.E. Flinn (ed) plenum press, (1970) New York.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [36] C. Fontas, r. Tayeb, m. Dhahbi, e. Gaudichet, f. Thominette, p. Roy, k. Steenkeste, M. P. Fontaine-aupart, s. Tingry, e. Tronel-peyroz, p. Seta, «polymer inclusion Membranes: the concept of fixed sites membrane revised», j. Mem. Sci., 290(1-2), (2007), 62-72.
- [37] Nghiem, L.D., Mornane, P., Potter, I.D., Perera, J.M., Cattrall, R.W., Kolev, S.D., «Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs) », J. Membr. Sci. 281(2006) 7-41.
- [38] O. Kebiche senhadji, s. Sahi, n. Kahloul, s. Tingry, m. Benamor, p. Sera. « Extraction du cr (vi) par membrane polymère à inclusion ». Sciences et technologie, (2008) 43-50.
- [39] M. Baczynska, m. Regel-rosocka, m. Nowicki et m. Wisniewski. «Effect of the structure of polymer inclusion membranes on zn (ii) transport from chloride aqueous solutions». Journal of applied polymer science,(2015).
- [40] O. Arous, f. Saad saoud, m. Amara, h. Kerdjoudj. «Efficient facilitated transport of lead and cadmium across a plasticized triacetate membrane mediated by d2ehpa and TOPO». Materials sciences and applications. 2 (2011) 615-623.
- [41] X. Meng, chen'guang gao, l. Wang, x. Wang, w. Tang, he'nan che. « Transport of phenol through polymer inclusion membrane with n, n-di (1-methylheptyl) acetamide as carriers from aqueous solution. Journal of membrane science». (2015) 615–621
- [42] B. Pospiech. «Synergistic solvent extraction and transport of zn (ii) and cu (ii) across polymer inclusion membranes with a mixture of topo and aliquat 336. Separation science and technology». (2014) 1706-1712.
- [43] KK. Sirkar, «Other new membrane processes. In: Ho WSW, Sirkar KK, Eds., Membrane Handbook, Van Nostrand Reinhold», (1992) New York, 904-908.
- [44] L. Wang, w. Shen, «chemical and morphological stability of aliquat 336/pvc Membranes in membrane extraction: a preliminary study», separation and purification Technology 46 (2005) 51–62.
- [45] Y. Bendahma, « Etude de la diffusion des molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acrylique » , mémoire de magister, (2011) Algérie.
- [46] E. Yilmaza, Sh . Memond, M. Yilmaza, journal of hazardous materials,174(2010)592597.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [47] A. Z. Bouyakoub, S. Kacha, R. Ouhib, S. Bellebia, B. Lartiges « Traitement combiné d'un effluent textile contenant des colorants des réactifs par coagulation-floculation et électroflotation » *Revue des sciences de l'eau* 23 (2010) 89-103.
- [48] M.E.H. Samar, D. Pareau, A. Chesne, G. Durand « Membranes liquides échangeuses de cations », application à l'extraction du nickel; *Bulletin de la Société Chimique de France* 129 (1992) 259-264.
- [49] Y. Park, A.H.P. Skelland, L. J. Forney, J.H. Kim; « Removal of phenol and substituted phenols by newly developed emulsion liquid membrane process»; *Water Research* 40 (2006) 1763 – 1772.
- [50] B.S. Chanukya, N. K. Rastogi; « Extraction of alcohol from wine and color extracts using liquid emulsion membrane»; *Separation and Purification Technology* 105 (2013) 41–47.
- [51] F Z Saidi Mémoire de magister ;(2013) Algérie.
- [52] S. Bendou, « Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture », mémoire de magister, (2009) Algérie.
- [53] N. Barka, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté », thèse de doctorat, (2008) Algérie.
- [54] RW, Cusack, DJGlatz, « Apply liquid-liquid Extraction to Today's Problems », *Chem. Eng.* (July 1996) 94-103.
- [55] T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera, John M. D. Storeyb, « The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 8074–8082.
- [56] R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa: « Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue ». Thieme (2006)
- [57] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan: « Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 250–256.
- [58] K. Dutta, S. Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri: « Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction ». *Journal of Hazardous Materials B* 84 (2001) 57–71.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [59] M.B,Rao, S Sirkar, «Nanoporous Carbon Membranes for Separation of Gas Mixtures by Selective Surface Flow», J. Membr. Sci. 85, 253 (1993).
- [60] Mohd. Rafatullaha, O. Sulaimana, R. Hashima, A.Ahmad: « Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents»: A review; Journal of Hazardous Materials 177 (2010) 70–80.
- [61] T. Uddin, Md. A.Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman: « Adsorptive removal of methylene blue by tea waste». Journal of Hazardous Materials 164 (2009) 53–60.
- [62] V. S. Sukumaran, A. «Ramalingam: Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue». Journal of Quantum Information Science 1 (2011) 69-72.
- [63] P. Barriot,V. Danel : «Intoxications aiguës en réanimation»; Groupe liaisons S.A. 2ème édition (1999)
- [64] J.J. Lefrère; «Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire». Jhon Libbey Eurotext (2000)
- [65] S. BEY, «Extraction de zinc(II)par membrane liquide supportées »,mémoire de magister, (2004) Algérie .
- [66] L. W.Low, T. T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari: «Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials. Separation Science and Technology», 48 (2013) 1688-1698.
- [67] M.S.U. Rahman, J.I. Han: «biosorption of methylene blue from aqueous solution by typha angustata phytomass» Int. J.Environ.Sci.Technol. (2012) .
- [68] R., Elbouhali H., Eshaimi M., Khouhaddo « Caractérisation d'un Colorant Naturel » Université Cadi Ayyad ; (2006) Marrakech, Maroc.
- [69] M. Suguira ,M. Kikkawa, S. Urita «effect of plasticizer on carrier-mediated transport of zinc ions through cellulose triacetate membrane»,Sep.SciTechnol.22.(1987).2263-2268.
- [70] M. Suguira, «effect of quaternary ammonium salts on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membrane»,Sep.Sci.Tchnol,28,(1993),1153-1463.
- [71] F. Azazi, « Extraction et Transfert des acides humiques à travers une membrane liquide-supportée», Mémoire de master, (2015) Algérie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [72] K. M. White, B. D. Smith, P. J. Duggan, S. L. Sheahan, E. M. Tyndall. «Mechanism of facilitated saccharide transport through plasticized cellulose triacetate membranes». *J. Membr. Sci.* 194 (2) (2001) 165-175.
- [73] V. Kislik, A Eyal, « Hybrid liquid membrane (HLM) and supported liquid membrane (SLM) based transport of titanium (IV) », *J. Membr. Sci.* (1996) 111: 273-281.
- [74] I. Ait-Khaldoun, « Optimisation du transport des cations Cu (II), Zn (II) et Cd (II) par le tri-n-butylphosphate (TBP) à travers les membranes d'affinité », Mémoire de magister, (2011) Algérie.
- [75] K. Annane, « Extraction et transport des ions de Cadmium(II) par membranes d'affinité dans des dispositifs microfluidiques », Thèse de doctorat, (2015)Algérie .
- [76] O, Kebiche Senhadji, S,Sahi,., N,Kahloul,S, Tingry.,M Benamor,P Sera.« Extraction du Cr (VI) par membrane polymère à inclusion », *Sciences et Technologie*, (2008), 43-50.
- [77] S. Rajendran., Ramesh Prabhu, M., Usha Rani, M, «Characterization of PVC/PEMA Based Polymer Blend Electrolytes», *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3, (2008), 282 – 290.
- [78] H. J .Rho,., Kim, H.T., Park, J.K., Hwang, T.S., *Electrochim, Acta* 42 (1997) 15.
- [79] A. H Nurul Syazana, «Polymeric properties and metal extraction performance of poly (vinyl chloride) /Aliquat 336 polymer inclusion membranes and electrospun fibres», Thèse de doctorat, University of Wollongong, (2015), Australie.
- [80] M. Baczynska, M.Regel-Rosocka, M. Nowick, Wisniewski, «Effect of the structure of polymer inclusion membranes on Zn (II) transport from chloride aqueous solutions», *Journal of Applied Polymer Science*, (2015). DOI: 10.1002/app.42319.
- [81] V.V.T Doan-Nguyen, Caroll, P.J., Murray, C.B., «Structure determination and modeling of monoclinic trioctylphosphine oxide», *Acta Cryst.*, C71, (2015), 239-241.
- [82] C, Paris, « Méthodologies spectroscopiques pour l'étude de matériaux « objets du patrimoine de la fin du 19ème au début du 20ème siècle », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2004), France.