

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 PROCEDES

Spécialité : Génie de l'Environnement

Thème

**Etude paramétrique de l'extraction et transport de la vitamine B₃
à travers une Membrane Liquide Plastifiée**

Réalisé par :

- AHMED HEDJALA Hafsa
- BENAMGHAR Baya

Encadré par :

M^{eme} N. TOUALIT

2021/2022

REMERCIEMENTS

Ce mémoire a été réalisé au niveau du département de Génie des Procédés de la Faculté de Technologie à l'Université de Blida 1.

Nous remercions en premier lieu, Dieu le tout puissant de nous avoir accordé la patience et la volonté pour terminer ce travail.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à Madame TOUALIT NADJET, Maître de Conférences « A », à l'Université de Blida 1 pour avoir dirigé ce mémoire, pour la confiance qu'elle nous a apporté tout au long de ce travail, pour son soutien et son aide dans les difficultés rencontrées dans ce mémoire malgré sa charge académique, et aussi surtout pour ses qualités humaines.

Nous sommes très reconnaissantes à Monsieur DAHMOUCHE RACHID pour nous avoir accueillies dans son laboratoire et son soutien pour la réalisation de nos travaux, pour sa disponibilité et ses conseils.

C'est avec un grand plaisir pour nous de pouvoir exprimer nos chaleureux remerciements et toutes nos reconnaissances à toutes les personnes qui nous ont aidés de près ou de loin à la réalisation de ce travail et surtout les ingénieurs des laboratoires du département de Génie des Procédés de l'Université de Blida 1 et ceux de la Division de SONATRACH.

Dédicaces

*Je dédie ce travail : À ma mère KHADIDJA pour son amour ses encouragements
et ses sacrifices.*

À mon père IKHLEF pour son soutien, son affection et la confiance qu'il m'a accordée.

À mes chères sœurs MAROUA, LINA et IBTIHAL. À mon cher frère

Med EL-AMINE.

À tous les membres de ma famille AHMED HEDJALA, et

BELKOURANE HEDJALA.

À mes amies et tous qui m'aiment et ceux que j'aime ...

*À mon binôme et chère amie BAYA et sa famille à qui je souhaite bonne chance pour
prochain projet.*

HAFSA

*À mes très chers parents AHRAS Nawel et BENAMGHAR Sidali
et mon Mari MENACER Mohamed, qui m'ont soutenu, orienté et encouragé
tout au long de mes études,*

À mon fils Abdellah et mon Binôme Hafsa

À mes chers frères et ma Sœur Arwa et ma Belle Famille,

À toute ma famille maternelle et ma famille paternelle,

À tous mes amis,

À tous qui ont participé dans ce travail de près ou de loin,

Baya

ملخص

خلال هذا العمل درسنا استخلاص ونقل حمض النيكوتين من خلال أغشية MLP البوليميرية الملدنة باستخدام فوسفات ثلاثي بوتيل (TBP) كحامل. سمح لنا استخراج حمض النيكوتين بواسطة MLP بتطوير الظروف المثلى وتحديد كفاءة الغشاء. أظهرت تجارب الاستخراج أنه يتم الحصول على الحد الأقصى من المحصول للتركيز الأولي لحمض النيكوتين يساوي 10 مجم / لتر، الرقم الهيدروجيني = 4، $V_{TBP} = 1.5$ مل. تبلغ حصيللة الاستخراج حوالي 99٪، ولا تتجاوز مردودية النقل 20٪.

الكلمات المفتاحية: حمض النيكوتين، فيتامين B3، TBP، الإطلاق الصيدلاني، غشاء البوليمر الملدن (مع التضمين)، الانتشار، النفاذية.

Résumé

Au cours de ce travail nous avons étudié l'extraction et le transport de l'acide Nicotinique à travers des membranes polymériques plastifiées MLP en utilisant le phosphate de tri butyle (TBP) comme transporteur. L'extraction de l'acide Nicotinique par MLP nous a permis de mettre au point les conditions optimales et de déterminer l'efficacité de la membrane. Les expériences d'extraction ont montré qu'un maximum de rendement est obtenu pour une concentration initiale de l'acide Nicotinique égale à 10 mg/L, pH = 4, $V_{TBP} = 1,5$ mL. Les rendements d'extraction obtenus tournent autour de 99 %, ceux du transport, ne dépassent pas 20%.

Mots clés : Acide Nicotinique, Vitamine B3, TBP, rejet pharmaceutique, membrane polymérique plastifiée (à inclusion), diffusion, perméabilité.

Summary

During this work we studied the extraction and transport of Nicotinic Acid through plasticized polymeric MLP membranes using tributyl phosphate (TBP) as carrier. The extraction of Nicotinic Acid by MLP allowed us to develop the optimal conditions and to determine the efficiency of the membrane.

Extraction experiments have shown that maximum yield is obtained for an initial concentration of Nicotinic Acid equal to 10 mg/L, pH = 4, $V_{TBP} = 1.5$ mL. The extraction yields obtained are around 99%, those of transport do not exceed 20%.

Key words: Nicotinic Acid, Vitamin B3, TBP, pharmaceutical release, plasticized polymeric membrane (with inclusion), diffusion, permeability.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	01
CHAPITRE 1 : les principes de l'extraction par les membranes liquides plastifiées	
1.Introduction	03
1.1. Principes de l'extraction par les membranes polymériques plastifiées	03
1.1.1. Définitions	04
• Loi de distribution	05
• Coefficient de distribution	05
• Efficacité de l'extraction	05
• Facteur de séparation	05
1.1.2. Principaux extractants utilisés	06
1.2. Mécanisme d'extraction par l'extractant neutre Tributyl phosphate (par solvataion)	07
1.3. Calcul du flux de diffusion et du coefficient de perméabilité d'une membrane	09
Chapitre 2 : les membranes liquides plastifiées	
2.1. Généralité sur les procédés d'extraction par membranes	11
2.2. Différents types de membranes	11
2.3. Systèmes de membranes liquides	13
2.3.1. Membranes liquides supportées	13
2.3.2. Membranes liquides épaisses (volumiques)	14
2.3.3. Membranes liquide émulsionnées	14
2.4. Mécanisme de transport à travers les membranes liquides	15
2.4.1. Transport passif (libre)	16
2.5.2. Transport facilité simple	16
2.5.3. Transport actif	17
2.6. Membrane polymérique plastifier MPP ou liquide plastifiée MLP	18
2.6.1. Différents constituants d'une membrane polymérique plastifiée MPP	19
2.6.2. Mécanisme de transport à travers les membranes liquides plastifiées	20
2.7. Quelques travaux réalisés sur le transport et l'extraction par les MLP	21
Chapitre3 : Méthodologie expérimentale	
3.Introduction	22
3.1. Produits Chimiques	22

3.2. Élaboration des membranes Liquides Plastifiées	23
3.3. Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'extraction et le transport de l'acide nicotinique (vitamine B3)	23
3.4. Etude paramétrique du transport et diffusion des espèces de l'acide nicotinique à travers la membrane PVC/TBP	25
3.4.1. Effet de la quantité de TBP sur la diffusion de l'AN	25
3.4.2. Influence du pH de la solution d'alimentation	26
3.4.3. Effet de la concentration initiale de l'Acide Nicotinique dans la phase (I)	26
3.4.4. Transport et diffusion de l'Acide Nicotinique en présence de Zinc en co-courant à travers PVC/TBP	26
3.5. Caractérisation des membranes élaborées par FTIR et MEB	26
3.5.1. Caractérisation de la membrane PVC/TBP par FTIR	26
3.5.2. Caractérisation de la membrane-liquide-plastifiée PVC/TBP par MEB	27
Chapitre 4 : Résultats et discussion	
4.Introduction	28
4.1. Étude paramétrique de l'extraction et du transport d'AN à travers PVC/TBP	28
4.1.1. Effet de la quantité de TBP	28
4.1.2. Effet du pH de la solution d'alimentation	33
4.1.3. Effet de concentration initial de l'Acide Nicotinique	34
4.1.4. Application des conditions optimales dans l'extraction et le transport de l'AN à travers PVC/TBP	42
4.1.5. Extraction et Transport de l'Acide Nicotinique en présence de Zinc en co-courant à travers PVC/TBP : Cas du mélange	43
4.2. Caractérisation des MLP synthétisées	45
4.2.1. Caractérisation des MLP par spectrophotométrie infrarouge	45
4.2.2. Caractérisation des MLP par MEB	48
CONCLUSION GENERALE	51

ANNEXES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

Liste des figures

Figure 1.1	Structure de l'extractant organophosphoré TBP	8
Figure 2.1	Les trois configurations de systèmes "membrane liquide" où S : phase source ou d'alimentation ; M : membrane ; R : phase de réception	13
Figure 2.2	Membrane liquide supportée	14
Figure 2.3	Membrane liquide épaisse	14
Figure 2.4	Membrane liquide émulsionnée	15
Figure 2.5	Schéma du mécanisme du transport membranaire	16
Figure 2.6	Transport passif	16
Figure 2.7	Contre transport	17
Figure 2.8	Co-transport	18
Figure 2.9	Mécanisme de transport à travers une MLP basé sur la coalescence de domaine liquide	20
Figure 3.1	Dispositif expérimental	24
Figure 4.1	Cinétique et rendement d'extraction d'AN dans la phase (I) $V_{TBP}=0,5\text{mL}$	29
Figure 4.2	Diffusion d'AN dans la phase de réception	29
Figure 4.3	Cinétique et rendement d'extraction d'AN dans la phase (I), $V_{TBP} = 1\text{mL}$	30
Figure 4.4	Diffusion d'AN dans la phase de réception	30
Figure 4.5	Cinétique et rendement d'extraction d'AN dans la phase (I) $V_{TBP} = 1.5\text{mL}$	30
Figure 4.6	Diffusion de l'AN dans la phase de réception	31
Figure 4.7	Cinétique et rendement d'extraction de l'AN dans la phase (I) $V_{TBP} = 2\text{mL}$	31
Figure 4.8	Diffusion de l'AN dans la phase de réception	31
Figure 4.9	Profils des concentrations de l'AN dans les deux compartiments	32
Figure 4.10	Variation de la perméabilité de l'AN en fonction du volume de TBP	33
Figure 4.11	Effet de pH sur la perméabilité de l'AN à travers PVC/TBP	34
Figure 4.12	Cinétique et rendement d'extraction d'AN dans la phase (I) : $[\text{AN}] = 5\text{mg/L}$	34
Figure 4.13	Diffusion d'AN dans la phase de réception	35

Figure 4.14	Cinétique et rendement d'extraction d'AN dans la phase (I) [AN] = 10mg/L	35
Figure 4.15	Diffusion d'AN dans la phase de réception	35
Figure 4.16	Cinétique et rendement d'extraction d'AN dans la phase (I) = 20mg/L	[AN] 36
Figure 4.17	Diffusion d'AN dans la phase de réception	36
Figure 4.18	Cinétique et rendement d'extraction d'AN dans la phase (I) [AN] = 30mg/L	37
Figure 4.19	Diffusion d'AN dans la phase de réception	37
Figure 4.20	Cinétique et rendement d'extraction d'AN dans la phase (I) [AN] = 50mg/L	38
Figure 4.21	Diffusion d'AN dans la phase de réception	38
Figure 4.22	Cinétique et rendement d'extraction d'AN dans la phase (I) [AN] = 100mg/L	39
Figure 4.23	Diffusion d'AN dans la phase de réception	39
Figure 4.24	Cinétique et rendement d'extraction d'AN dans la phase (I) [AN] = 150mg/L	40
Figure 4.25	Diffusion d'AN dans la phase de réception	40
Figure 4.26	Cinétique et rendement d'extraction d'AN dans la phase (I) [AN] = 200mg/L	41
Figure 4.27	Diffusion d'AN dans la phase de réception	41
Figure 4.28	Effet de la concentration initiale de l'AN sur le flux de diffusion	42
Figure 4.29	Profils de concentration de l'AN et du zinc dans les deux compartiments	43
Figure 4.30	Cinétique d'extraction de l'acide nicotinique et du zinc dans le mélange	44
Figure 4.31	Diffusion de l'acide nicotinique et du zinc dans le mélange	44
Figure 4.32	Spectre IR de PVC seul (+THF)	45
Figure 4.33	Spectre IR de PVC/TBP (Compartiment I)	47
Figure 4.34	Spectre IR de PVC/TBP (Compartiment II)	47
Figure 4.35	Spectre FTIR des trois membranes synthétisées	48
Figure 4.36	Image MEB de PVC/TBP	49
Figure 4.37	Analyse par MEB-EDX	50

Liste des tableaux

Tableau 1.1	Quelques exemples d'extractions utilisés	7
Tableau 1.2	Quelques propriétés physico-chimiques du TBP	8
Tableau 3.1	Produits chimiques utilisés	22
Tableau 4.1	Les rendements d'extraction et de diffusion, le flux, le coefficient de diffusion et de perméabilité ainsi que le facteur de concentration.	42
Tableau 4.2	Bandes caractéristiques de la membrane en PVC + THF	46

Liste abrégations

AN : Acide Nicotinique

PVC : Polychlorure devinyle

THF : Tétra hydrofurare

TBP : Tributyl phosphate

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est la principale substance qui permet toute vie animale et végétale et constitue 60 à 70% de notre organisme. C'est un solvant qui est facilement contaminé par les composés chimiques, les dérivés aromatiques ou encore les métaux lourds à cause de son pouvoir élevé de solvatation. Il existe plusieurs types de pollution environnementale qui entourent l'environnement : la pollution de l'air, l'eau, le sol ...

La pollution engendrée par les eaux usées industrielles est devenue un sérieux problème pour de nombreux pays.

La contamination environnementale par les résidus de médicaments est aujourd'hui clairement démontrée par de nombreuses études de terrain et font des rejets médicamenteux un problème environnemental émergent [1,2]. Des résidus médicamenteux ont été retrouvés dans les eaux superficielles, eaux souterraines, eau résiduaires, boues de station d'épuration.

Les conséquences sanitaires de la pollution environnementale par les rejets de médicaments présentent encore de nombreuses inconnues [3,4] et les méthodes pour mettre en évidence sont difficiles, non standardisées et peu développées.

Les rejets de médicament non utilisés par les patients qui, au lieu de rapporter ceux-ci en officine, les jettent soit dans leur toilettes ou les dissolvent avec de l'eau du robinet.

Parmi toutes les méthodes de décontamination envisageables, les procédés d'extraction par les membranes liquides basées sur les mêmes principes que ceux de l'extraction liquide-liquide.

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

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés au traitement des eaux usées pharmaceutiques du post COVID-19 chargées en produits pharmaceutiques tels que la vitamine B3 (Acide Nicotinique) en utilisant une membrane liquide plastifiée constituée du polymère de base PVC et l'extractant solvant tributyl phosphate TBP.

Ce manuscrit expose ce travail en quatre chapitres :

- le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique sur les principes de l'extraction par les membranes liquides plastifiées,
- un rappel théorique sur les membranes liquides plastifiées ainsi que leur constitution est détaillé dans le chapitre 2,
- 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 :

- ✓ L'extraction-concentration et le transport de l'acide nicotinique à travers la MLP
- ✓ L'optimisation des conditions du transfert des espèces extraites de la phase d'alimentation vers la phase de réception
- ✓ La caractérisation des membranes élaborées 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.

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

CHAPITRE 1 :

LES PRINCIPES DE L'EXTRACTION PAR LES MEMBRANES LIQUIDES PLASTIFIÉES

1.Introduction

L'extraction par solvant ou l'extraction liquide-liquide est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles.

L'une des phases est en générale une solution aqueuse, l'autre une solution organique non soluble (ou peu soluble) dans l'eau. Le principe est relativement simple et consiste en fait à rendre soluble un sel ou un acide minéral dans un solvant organique en les complexant avec un composé 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) de 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 [5].

1.1. 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 [5]. 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.

1.1.1. 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
$$E\% = \frac{D}{D + \frac{v}{\bar{v}}} \times 100 \quad 1.11$$

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 α_{AB} 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.

1.1.2. Principaux extractants utilisés

La classification des extractants se fait en considérant à la fois leurs propriétés physico-chimiques, ainsi que les mécanismes d'extraction qu'ils induisent [6,7].

Ils sont groupés selon quatre types de réactions :

- Un échange de cations (extractants acides),
- Une réaction de chélation (extractants acides - agents chélatants),
- Un échange d'anions (extractants basiques),
- Une réaction de solvation (extractants neutres).

Dans le tableau 1.1 sont consignés quelques exemples d'extractants utilisés.

Tableau 1.1. Quelques exemples d'extractants utilisés

Extractant	Espèce à extraire
Aliquat 336 (Trioctyl méthyl ammonium Chlorure) et D2EHPA (Acide di-2-éthylhexyl phosphorique)	Cd (II)
DEHPA (Acide di (éthyle-2hexyl) phosphorique)	Cr (III)
Ethers couronnes	Pb (II)
Kelex 100 (7-(4-éthyl-1-méthyl-octyl)-8-hydroxyquinoline)	Au (III)
Calixarènes	Cs(I) Au (III) ,Pb(II), Pt(IV) Zn(II), Cd(II),Pb(II)
Aliquat 336 (tri-octyl méthyl ammonium chloride)	Pd (II) Cd (II)
TOPO (Oxyde de tri-n-octyl phosphine)	Pb (II) Acides humiques, Phénol.
DBBP (Di-butyl butyl phosphonate)	As(V)
TOA (Tri-n-Octylamine)	Zn (II), Cd (II), Cr (VI) Cr (VI)
TBP (Tri-n-butyl phosphate)	Cu (II), Zn (II) Cd (II)

1.2. Mécanisme d'extraction par l'extractant neutre Tributyl phosphate (par solvatation)

Ce caractère "solvatant" des atomes d'oxygène confère à la molécule organique TBP qui les porte des propriétés extractives vis-à-vis des acides et des sels métalliques électriquement neutre (figure 1.1).

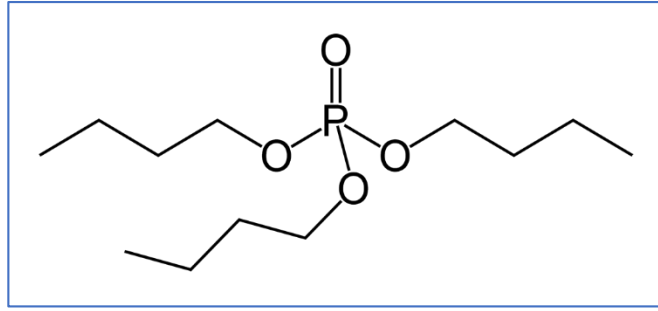


Figure 1.1: Structure de l'extractant organophosphoré TBP

Le tableau 1.2 regroupe quelques propriétés physiques du TBP. 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 TBP

Formule chimique	$C_{12} H_{27} O_4 P$
Masse molaire	266.314
Température de fusion	- 79 C°
Température d'ébullition	293 C°
Densité	0.976

L'extraction par TBP 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

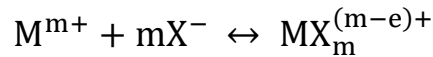
$$K_{eq.} = \frac{[\overline{MX_mTBP_e}]}{[M^{m+}].[X^-]^m.[TBP]^e} \quad 1.14$$

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

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

Nous apercevons que tout accroissement de la concentration de l'extractant TBP 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'écrira :

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

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

1.3. Calcul du flux de diffusion et du coefficient de perméabilité d'une membrane

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 :

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

CHAPITRE 2 :

LES MEMBRANES LIQUIDES PLASTIFIÉES

2.1. Généralité sur les procédés d'extraction par membranes

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.

2.2. 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 permets 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 [8].

➤ 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 chargée 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 [9].

➤ **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 20µm 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 [8].

➤ **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 [8].

➤ **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).

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.

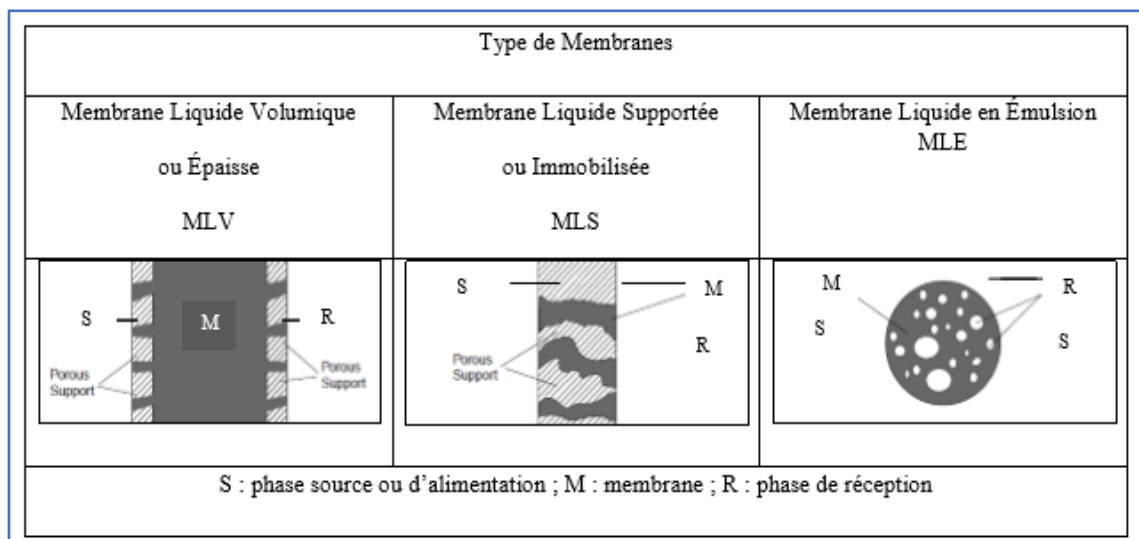
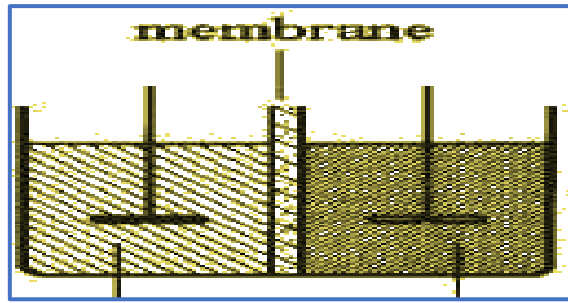


Figure 2.1 : Les trois configurations de systèmes “membrane liquide” où S : phase source ou d'alimentation ; M : membrane ; R : phase de réception

2.3. Systèmes de membranes liquides

2.3.1. Membranes liquides supportées

La membrane est obtenue par imprégnation d'un support poreux, solide et inerte, fixé entre les deux solutions aqueuses : phase d'alimentation et phase de réception) comme illustré sur la figure 2.2 [9, 10].



Phase d'alimentation Phase réception

Figure 2.2 : Membrane liquide supportée

2.3.2. Membranes liquides épaisses (volumiques)

La membrane liquide est placée au-dessus des deux solutions aqueuses (d'alimentation et de réception) séparées par une barrière solide [10,11].

La figure 2.3 illustre une membrane liquide épaisse dans le cas où la phase organique est moins dense que la phase aqueuse.

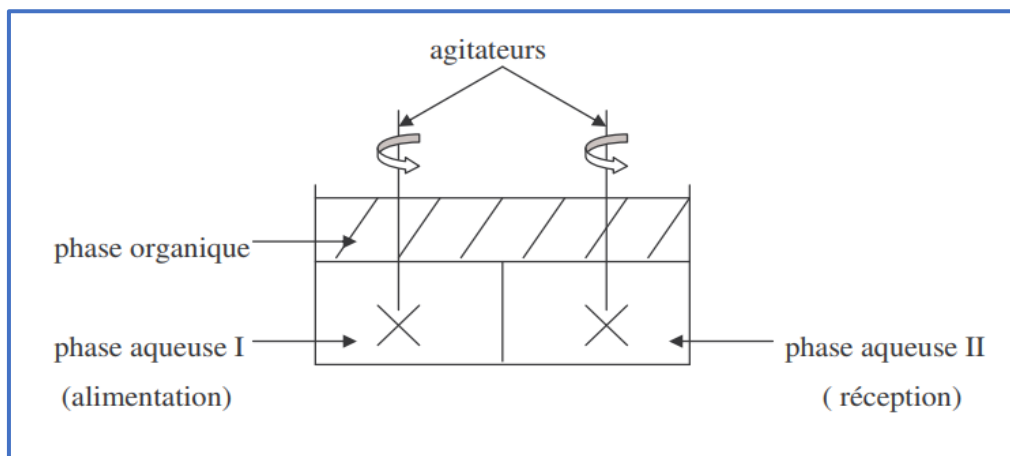


Figure 2.3 : Membrane liquide épaisse.

2.3.3. Membranes liquide émulsionnées

Généralement, ce sont des émulsions multiples de type eau/huile/eau. Pour obtenir cette membrane, une fine émulsion de la phase réceptrice dans la membrane est produite et stabilisé par un surfactant. L'émulsion eau /huile obtenue est ensuite dispersée par agitation dans la phase d'alimentation pour créer

une double émulsion (Figure 2.4).

Ainsi, la phase de réception se trouve entourée par l'émulsion, et le transfert se fera de l'extérieur de la membrane vers l'intérieur [12,13].

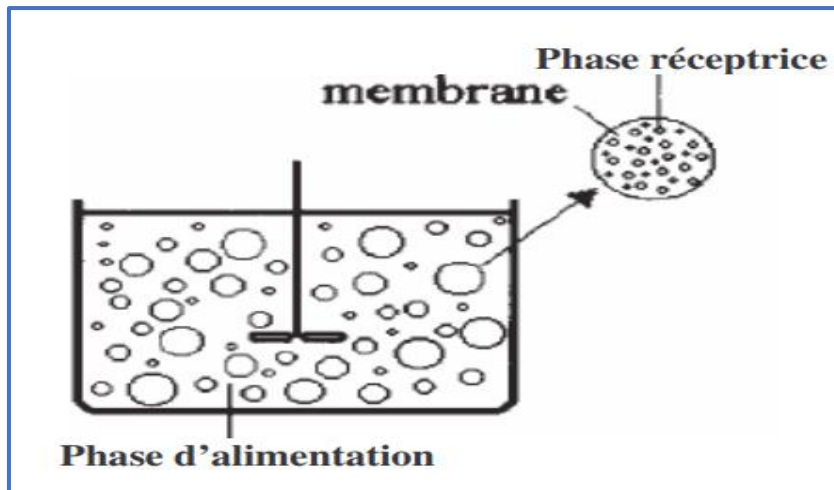


Figure 2.4 : Membrane liquide émulsionnée

2.4. Mécanisme de transport à travers les membranes liquides

Le mécanisme de transport est décrit par un modèle simple (Figure 2.5).

- Complexion du côté de la solution d'alimentation épurée.
- Formation de paires d'ions.
- Diffusion à travers la membrane.
- Décomplexation du côté de la solution de désextraction [10].

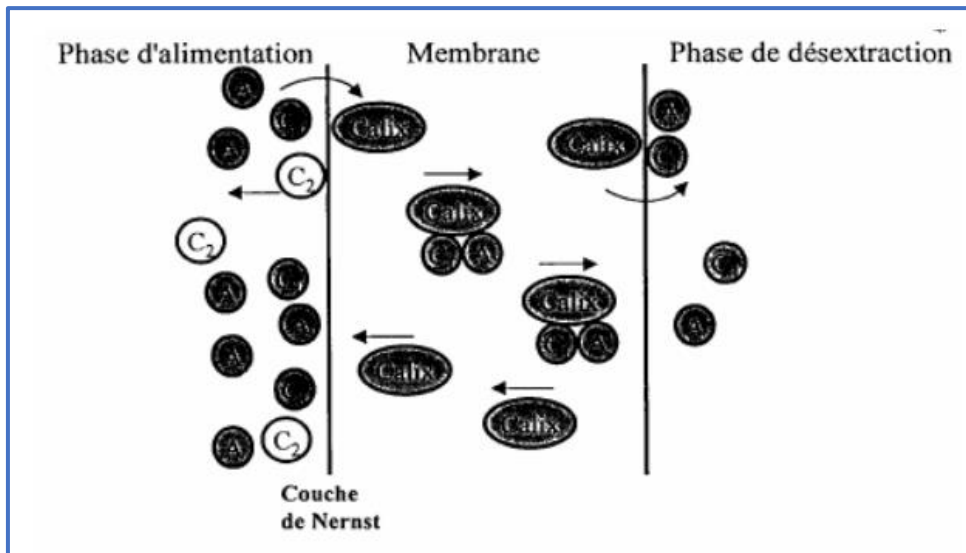


Figure 2.5 : Schéma du mécanisme du transport membranaire

2.4.1. Transport passif (libre)

Le transport passif correspond au passage d'un soluté à travers la membrane de façon spontanée dans le sens du gradient de potentiel chimique ou électrochimique, $\Delta G < 0$. C'est-à-dire, l'espèce M diffuse à travers la membrane du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré jusqu'à l'équilibre des concentrations [14].

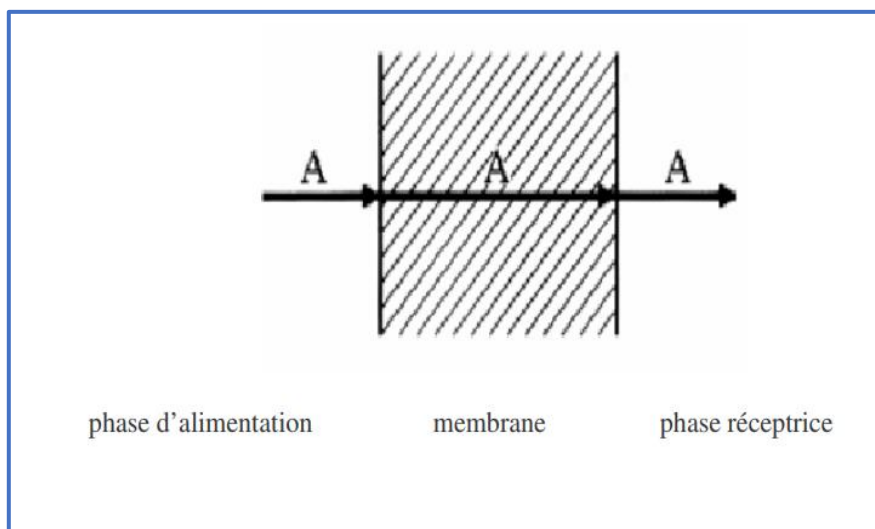


Figure 2.6 : Transport passif

2.5.2. Transport facilité simple

Comme le transport passif, il s'agit d'un processus de type passif. Autrement dit,

le transport facilité ne requiert aucun apport d'énergie, le soluté étant déplacé dans le sens voulu par la différence de potentiel chimique ou électrochimique. Ce type de transport implique l'intervention d'un constituant de la membrane, qui interagit de façon spécifique avec un soluté et accroît fortement son taux de transfert.

L'intervention de ce constituant, dit médiateur, confère au transport facilité un certain nombre de traits distinctifs, dont les principaux sont :

- La spécificité et la sélectivité.
- La coopérativité.
- La sensibilité vis-à-vis du facteur température [14].

2.5.3. Transport actif

Le transport actif dépend de la présence d'un transporteur dans la membrane et met en jeu plusieurs espèces chimiques dans les phases aqueuses. Le transport actif peut se faire soit par le Co-transport, soit par le contre transport afin de maintenir l'électro neutralité dans la membrane [14].

a. Contre transport

Ce type de transport est basé sur le processus d'échange ionique qui se produit aux interfaces de la membrane, le transport de l'espèce A est couplé avec le transport du contre ion D en sens opposé (figure II-6).

L'espèce A est transportée dans le sens opposé de son gradient de concentration [14].

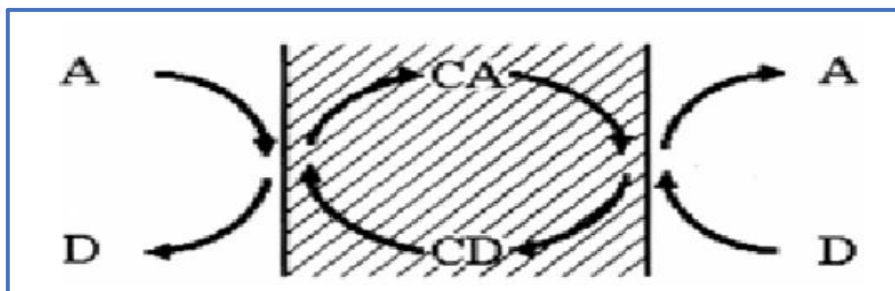
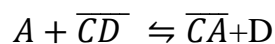


Figure 2.7-Contre transport.

b. Co-transport

La vitesse de transport de l'espèce A est déterminée par la différence de concentration du Co- ion D, entre la phase d'alimentation et la phase réceptrice (figure II-7).

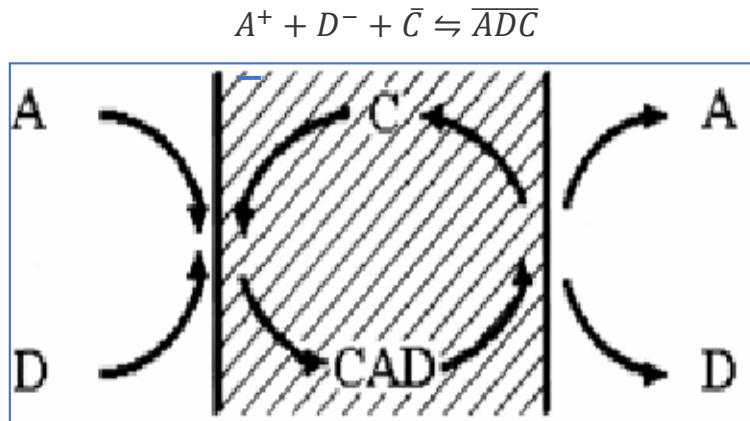


Figure 2.8 Co –transport

Si la concentration du Co-ion est assez grande par rapport à la concentration de l'espèce A, cette dernière peut être transférée en sens opposé de son gradient de concentration [14].

2.6. Membrane polymériques plastifier MPP ou liquide plastifiée MLP

Récemment, les membranes MPP ont attiré une attention considérable du à la leurs avantage par rapport aux membranes MLS (membrane liquide supportées) et MLE (membrane liquide émulsion) pour le transport des ions métalliques [15,16] Le système est constitué essentiellement d'un transporteur piégé dans une matrice polymérique plastifiée à l'aide d'un plastifiant approprié, Dans ce cas la phase membranaire est composée d'un transporteur et d'un plastifiant mélangé avec le polymère de base déjà solubilisé dans un solvant approprié. Elle est utilisée pour maintenir la séparation des phases aqueuses (source et réception) en contrôlant le transport des constituants d'une manière spécifique.

Ces MPP offrent une stabilité à long terme, un transport rapide d'ions métalliques, une sélectivité élevée et une facilité de mise en œuvre [16,17]. Elles sont appliquées à l'extraction d'ions métalliques et de petites molécules organiques [15].

Une MPP est composée, généralement, 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 [16].

2.6.1. Différents constituants d'une membrane polymérique plastifiée MPP

a) Polymère de base

Les polymères de base jouent un rôle important en fournissant de la force mécanique aux membranes.

Malgré le nombre de polymères actuellement utilisés dans de nombreux usages industriels, Le chlorure de polyvinyle (PVC) [16, 18,19] et le tri acétate de cellulose (TAC) [16, 20,21] Sont les deux polymères majeurs utilisés dans la plupart des études concernant les membranes MPP Menées jusqu'à présent.

b) Plastifiant

Les plastifiants sont des composés généralement organiques contenant un squelette hydrophobe alkyle avec un ou plusieurs solvants polaires, souvent utilisés pour augmenter le flux des espèces métalliques, ainsi que la douceur et la souplesse de la membrane.

Le plastifiant est introduit dans la matrice du polymère de base afin d'augmenter la distance entre les molécules du polymère et réduire ainsi l'intensité des forces intermoléculaires qui existent entre les chaînes du polymère.

Diverses propriétés physico-chimiques du plastifiant, telles que la viscosité et la constante diélectrique qui sont des paramètres importants pour déterminer la stabilité des complexes des ions métalliques formés dans la phase membranaire.

Il est rapporté que l'ajout du plastifiant améliore la compatibilité du support avec le polymère, et améliore son élasticité par la création d'une solution polymère [16,22].

Le résultat de l'addition d'un plastifiant à un polymère est donc une diminution de sa rigidité d'où la possibilité d'obtention de films flexibles.

c) Transporteur

Le transport à travers les MLP 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 et le transporteur est solubilisé dans la membrane, ce qui facilite le transport des espèces considérées [16].

2.6.2. Mécanisme de transport à travers les membranes liquides plastifiées

Malgré le progrès accompli avec les MLP, 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 [23].

Récemment des auteurs travaillant dans ce domaine [24] 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 [25]. 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.

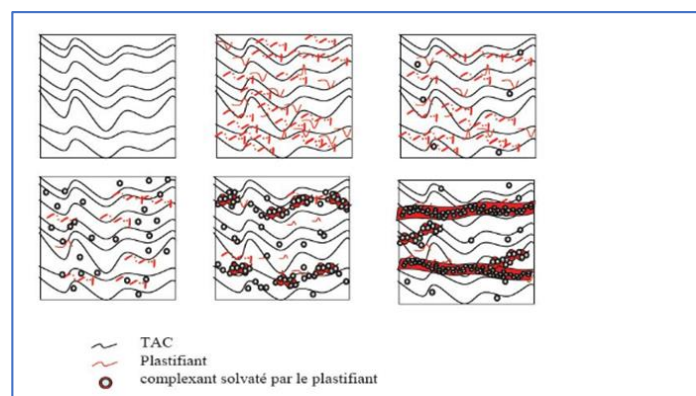


Figure 2.9: Mécanisme de transport à travers une MLP basé sur la coalescence de domaine liquide.

2.7. Quelques travaux réalisés sur le transport et l'extraction par les MLP

De nombreux travaux sur le transport facilité de diverses espèces par les MLP ont été rapportés. O. Arous et al, ont utilisé une membrane de tri acétate de cellulose dopée par les deux extractants organophosphorés de DEHP 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 Pd (II) et de Cd (II) a été observé dans le cas de DEHPA à pH = 1,2 [26].

Le travail de D.E. Akretche et al., [27] qui s'est porté sur l'extraction du plomb (II) par des membranes polymères à inclusion en utilisant le chlorure de tricapryle ammonium (Aliquat 336) comme transporteur, a permis de mettre au point les conditions optimales d'extraction et de déterminer les rendements d'extraction : un temps d'agitation de 8 min est largement suffisant pour effectuer une bonne extraction avec une vitesse d'agitation de 2400 tours par min et les pourcentages d'extraction varient entre 80 à 94% en plomb ont été obtenus. L'extraction augmente pour atteindre un maximum dans une gamme de concentrations en extractant relativement faibles 10^{-5} - 10^{-3} M. Les rendements du transfert du plomb de la phase d'alimentation vers la phase de réception à travers la membrane synthétisée (TAG + TEHP + Aliquat 336) varient entre 20 à 34 % et un bon rendement a été obtenu dans la gamme de pH très acide (1 à 2) au-delà du pH = 3 la concentration du plomb dans le compartiment de réception chute sensiblement.

D. Villemin et al, [28] ont travaillé sur les procédés de dépollution par extractions en utilisant les membranes liquides supportées et liquide-liquide du chrome(III) en milieu chlorure avec l'acide Di-2-éthylhexyl-phosphorique D2EHPA et l'oxyde de trioctylphosphine TOPO basé sur leur mélange synergique. L'extraction du Cr^{+3} avec le D2EHPA et le TOPO dissous dans le dichlorométhane est expliquée par la formation de différents complexes avec les molécules du D2EHP et du TOPO respectivement et l'extraction par MLS donne de meilleurs résultats que l'extraction liquide-liquide et cela en présence et en absence de KCl et quel que soit l'extractant utilisé D2AHPA ou TOPO ou la combinaison D2EHP/TOPO dans ces trois cas.

CHAPITRE 3 :

METHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

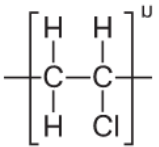
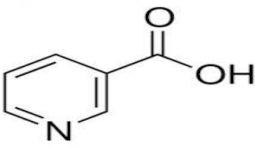
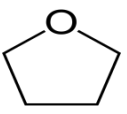
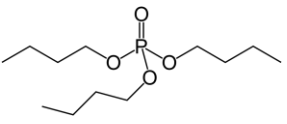
3.Introduction

Dans cette partie d'étude, nous présentons le matériel et les produits chimiques utilisés dans le présent travail. Nous décrirons également les techniques expérimentales utilisées, le mode de préparation des membranes MLP, le protocole des expériences d'extraction et de transport ainsi que les méthodes d'analyse et de caractérisation utilisées.

3.1. Produits Chimiques

Afin d'élaborer les différentes membranes et préparer les diverses solutions aqueuses dans les différentes conditions expérimentales, les produits chimiques avec leurs différentes propriétés regroupés dans le tableau 3.1 ont été utilisés.

Tableau 3.1 : Produits chimiques utilisés

Produit	Formule chimique	Structure	Pureté	Densité	Fournisseur
Polychlorure devinyle (PVC)	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$		99%	1,25	LACOVYL PVC
Acide Nicotinique	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$		> 98%	1,010	SIGMA- ALDRICH
Tétra hydrofurane (THF)	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$		99,9%	0,8833	Biochem Chemopharma
Tributyl phosphate (TBP)	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$		> 97%	0,976	Fluka

3.2. Élaboration des membranes Liquides Plastifiées

Pour élaborer les membranes polymériques plastifiées (MPP), nous avons adopté le protocole de Sugiura et al [29] décrit par White et al, [30,31] 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, $CH_2 = CHCl$, [32].

Le protocole de préparation de la MLP est décrit ci-dessous sachant que les quantités relatives de PVC et du transporteur 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, et 0,1g de TPB :

- 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 TBP est ajoutée ;
- 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. Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'extraction et le transport de l'acide nicotinique (vitamine B3)

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

Le compartiment (I) ou d'alimentation reçoit 40 mL d'une solution aqueuse synthétique de l'acide nicotinique (vitamine B3) dans le cas du transport simple et en présence du zinc dans le cas du transport couplé.

Le compartiment (II) ou de réception reçoit 40 mL d'une solution aqueuse réceptrice, H_2O , afin de faciliter la décomplexation des espèces complexes organiques formées avec l'extractant (transporteur) TBP.

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 et le temps $t = 0$ correspond au démarrage de celle-ci. La surface active et l'épaisseur de la membrane sont respectivement $S = 10,1 \text{ cm}^2$ et $e=199,26\mu\text{m}$.

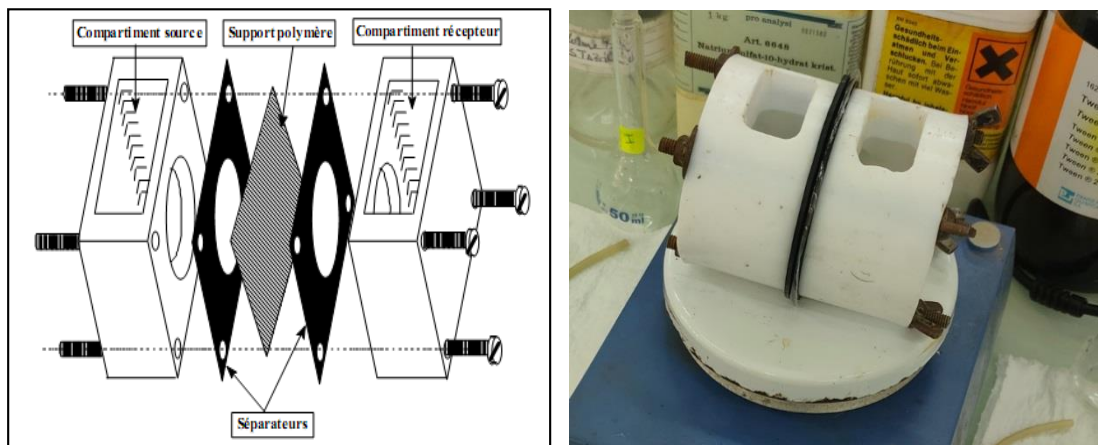


Figure 3.1 : Dispositif expérimental.

Les flux de transport de l'acide nicotinique à travers la MLP 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 0,5mL) 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 et le transport de l'acide nicotinique à travers des membranes liquides plastifiées constituée de TBP comme phase organique extractante en mettant l'accent sur l'étude paramétrique suivante :

- Effet du pH de la solution d'alimentation ;
- Effet de la quantité de TBP dans la phase membranaire ;
- Effet de la concentration initiale de l'acide nicotinique dans la phase d'alimentation ;
- Transport de l'acide nicotinique en présence de zinc (transport couplé).

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

3.4. Etude paramétrique du transport et diffusion des espèces de l'acide nicotinique à travers la membrane PVC/TBP

3.4.1. Effet de la quantité de TBP sur la diffusion de l'AN

Sachant que le transporteur joue un rôle important dans le transport des espèces d'acide Nicotinique à travers la membrane liquide plastifiée. Pour cela, nous avons envisagé de suivre l'évolution de la concentration de l'AN dans le compartiment (I), le compartiment (II) et la phase membranaire organique en fonction de la quantité de l'extractant TBP.

Mode opératoire

La même cellule de transport montrée sur la figure 3.1 a été utilisée dans cette partie d'étude. La membrane PVC/TBP a été préparée comme montré précédemment. La demi-cellule (I) reçoit une solution aqueuse de l'acide nicotinique AN de concentration initiale $C_{ini} = 10 \text{ mg. L}^{-1}$ à pH de 4 alors que le compartiment (II) reçoit une solution d'eau distillée.

Différents échantillons de membranes liquides plastifiées PVC/TBP de différents volumes de TBP (0,5 ; 1 ; 1,5 et 2 mL) ont été préparés selon le protocole déjà évoqué plus haut.

La membrane PVC/TBP, une fois préparée, est directement placée dans la cellule de transport (montrée sur figure 3.1).

Des prélèvements de 0,5mL de chacune des deux phases aqueuses à des intervalles de temps bien déterminés sont effectués et analysés, pour déterminer la concentration de l'AN dans les deux compartiments, par UV-Visible à la longueur d'onde d'absorption appropriée de l'acide nicotinique (Annexe).

3.4.2. Influence du pH de la solution d'alimentation

Le pH de la phase d'alimentation et 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 comme suit : 2, 4, 6, 7, 9 et 11 alors que les autres paramètres ont été maintenus constants. Les mêmes étapes de prélèvement, d'analyse et de calculs ont été adoptées.

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

3.4.3. Effet de la concentration initiale de l'Acide Nicotinique dans la phase (I)

Dans la présente étude, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de la concentration initiale de l'acide nicotinique dans la phase d'alimentation sur son transport à travers la MLP élaborée.

Mode opératoire

Le même mode opératoire a été adopté que le précédent. La phase réceptrice est une solution d'H₂O distillée. La gamme de concentration initiale de l'AN dans la phase d'alimentation choisie est : 05, 20, 30, 50, 100 et 200 mg. L⁻¹. Les mêmes étapes de prélèvement et d'analyse et de calculs ont été effectuées que précédemment.

3.4.4. Transport et diffusion de l'Acide Nicotinique en présence de Zinc en co-courant à travers PVC/TBP

Mode opératoire

Les mêmes étapes de préparation des membranes MLP ainsi que les techniques expérimentales que celles utilisées dans la partie concernant l'acide nicotinique seul, ont été adoptées.

La demi-cellule (I) reçoit une solution aqueuse d'un mélange d'espèces d'AN et de Zn²⁺ avec les mêmes concentrations initiales de 10 mg. L⁻¹. La deuxième demi-cellule reçoit une solution d'H₂O comme solution de réception. Les conditions opératoires correspondantes à l'AN sont maintenues aux valeurs optimales.

3.5. Caractérisation des membranes liquides plastifiées élaborées

3.5.1. Caractérisation des membranes par FTIR

Des échantillons de fines feuilles de PVC, de PVC/TBP et PVC/TBP chargée en AN à partir d'une solution aqueuse d'AN à 10 mg. L⁻¹, ont été caractérisées par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en utilisant un spectrophotomètre infrarouge de marque SHIMADZU de type FTIR 8900. Les spectres ont été enregistrés entre 400 et 4000 cm⁻¹.

3.5.2. Caractérisation des membranes par MEB

La technique de microscopie à balayage électronique MEB est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

La technique MEB offre plusieurs avantages par rapport aux microscopes optiques, notamment un plus grand grossissement, une plus grande profondeur de champ et un contrôle plus fin du grossissement.

Les analyses micrographiques de nos échantillons ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique de marque QUANTA 650.

CHAPITRE 4 :
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

4.Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des différents résultats obtenus relatifs à la préparation des MLP, leur application dans le traitement d'une solution aqueuse synthétique ayant les mêmes caractéristiques que celle des eaux usées pharmaceutiques du post COVID-19 chargée en vitamine B3 (acide nicotinique) ainsi que les résultats de l'étude paramétrique de l'extraction et le transport de la vitamine B3 seule ensuite en présence d'autres espèces telles que le zinc à travers la MLP PVC/TBP.

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 d'AN à travers PVC/TBP

Durant tout ce présent travail :

Nous avons remarqué que les espèces chimiques diffusent du compartiment (I) vers le compartiment (II) en quelques minutes 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 l'équilibre, 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 $\ln \frac{[AN]_{ini}}{[AN]_t}$ en fonction du temps reste constante à partir de 10 min environ. Ceci implique qu'un état stationnaire ou pseudo-stationnaire est atteint. Nous pouvons alors définir un flux de transfert (Equation 1.17).

4.1.1. Effet de la quantité de TBP

Rappelons-nous que la gamme du volume de TBP est : 0,5 ; 1 ; 1,5 et 2 mL et le pH de la solution d'alimentation est celui de la solution aqueuse synthétique d'AN préparée et qui est au voisinage de 4 avec une concentration initiale en AN $C_{ini} = 10 \text{ mg. L}^{-1}$.

Les résultats obtenus (Figure 4.1 jusqu'à 4.8) montrent que la cinétique d'extraction et du

transport de l'AN de la phase (I) vers la phase (II) à travers PVC/TBP est rapide. L'équilibre est atteint au bout d'environ 10 min seulement. Les rendements d'extraction tournent au tour de 100% quel que soit la quantité du transporteur TBP dans la phase organique. Ceux du transport des espèces formées avec le TBP vers le deuxième compartiment ne dépassent pas 20%.

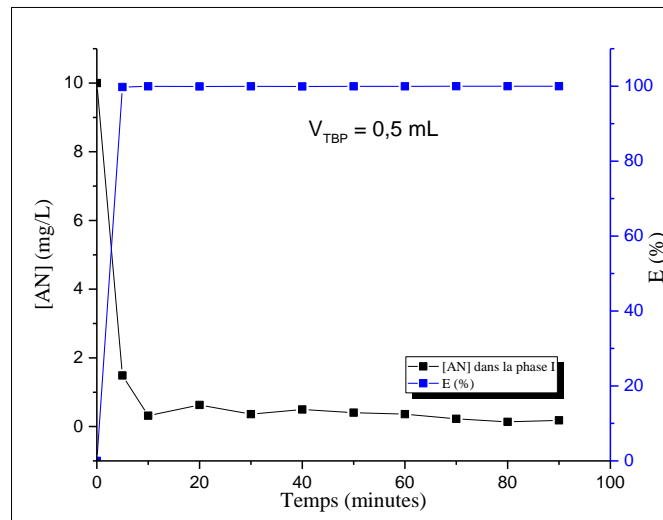


Figure 4.1: Cinétique et rendement d'extraction d'AN dans la phase (I) $V_{TBP} = 0,5 \text{ mL}$

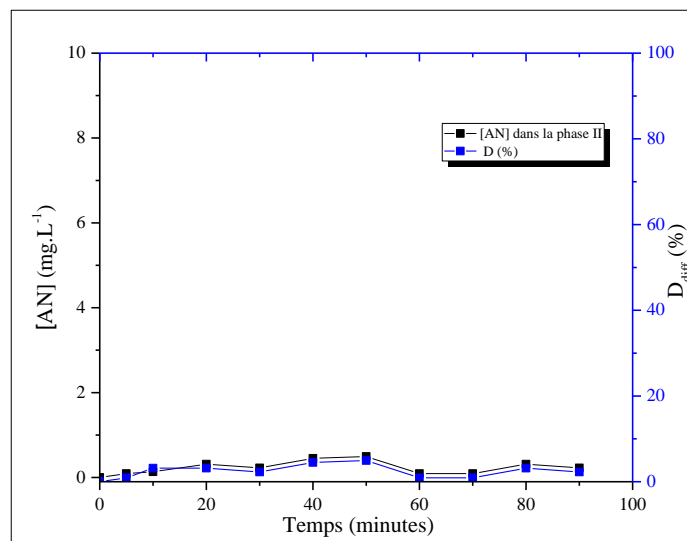


Figure 4.2 : Diffusion d'AN dans la phase de réception

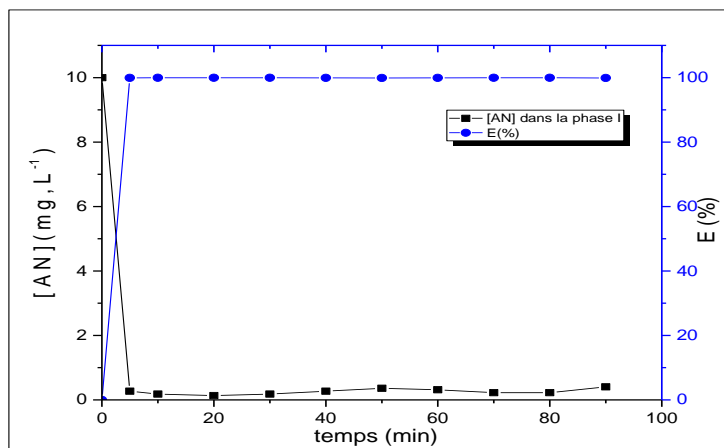


Figure 4.3 : Cinétique et rendement d'extraction d'AN dans la phase (I), $V_{TBP} = 1\text{MI}$

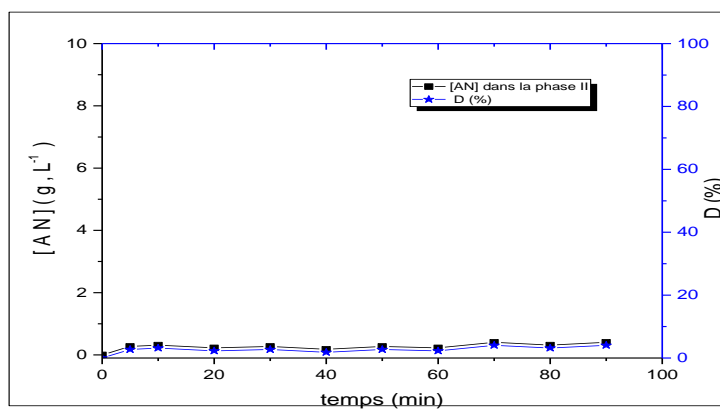


Figure 4.4 : Diffusion d'AN dans la phase de réception

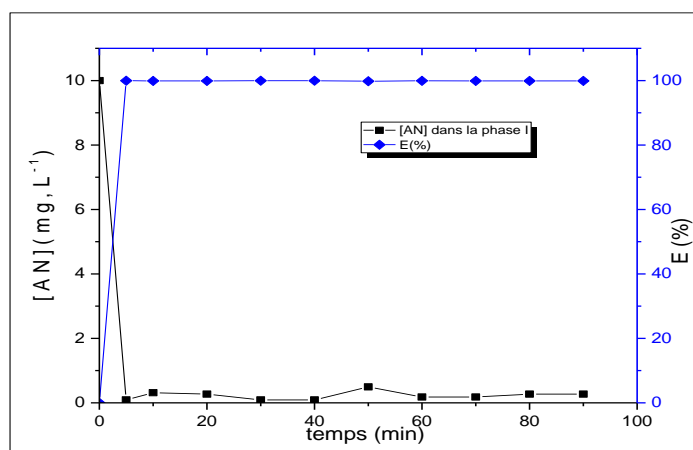


Figure 4.5 : Cinétique et rendement d'extraction d'AN dans la phase (I) $V_{TBP} = 1.5\text{mL}$

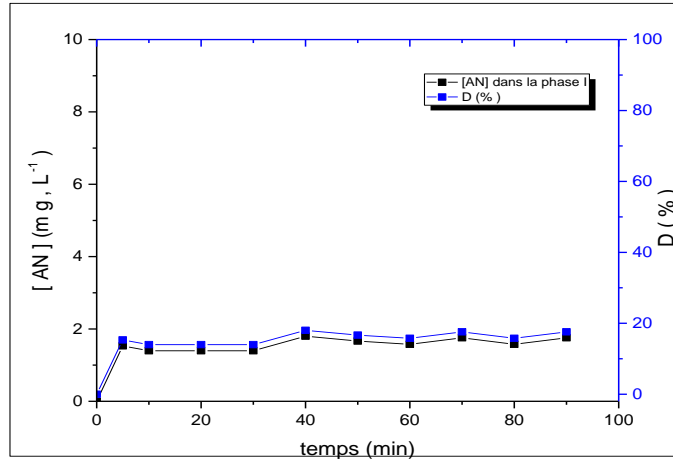


Figure 4.6: Diffusion de l'AN dans la phase de réception

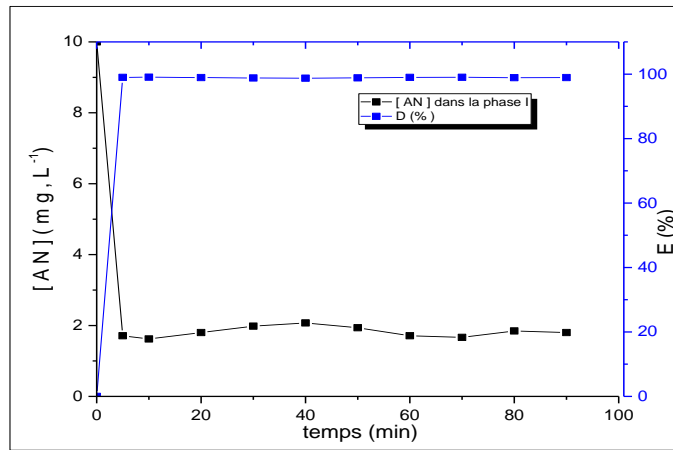


Figure 4.7 : Cinétique et rendement d'extraction de l'AN dans la phase (I) $V_{TBP} = 2\text{mL}$

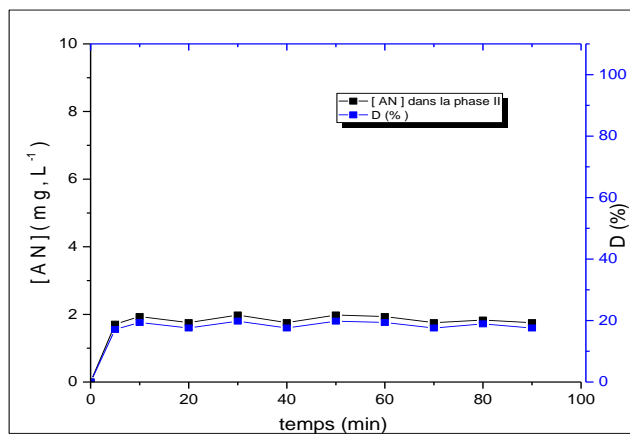


Figure 4.8 : Diffusion de l'AN dans la phase de réception

Les résultats illustrés sur la figure 4.9 confirment bien les propriétés du transporteur TBP puisque la concentration de l'AN diminue dans la phase d'alimentation et augmente dans la phase réceptrice.

Nous observons sur chaque représentation a, b, c et d de la figure 4.9 que les deux courbes ne tendent pas vers zéro après un temps de 10 minutes de transport et un état stationnaire est atteint au bout de quelques minutes seulement. L'écart entre ces deux courbes représente la quantité de l'AN accumulée dans la membrane. La symétrie des deux courbes montre qu'une quantité importante de l'AN complexée par TBP sous forme d'un complexe de AN-TBP reste accumulée dans la membrane.

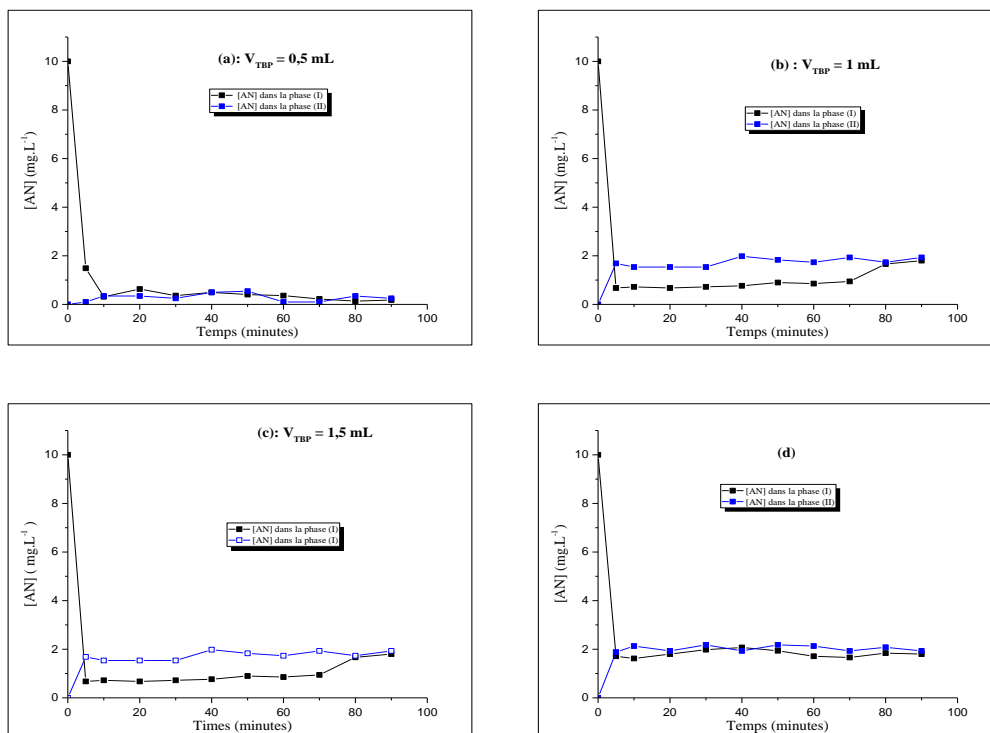


Figure 4.9: Profils des concentrations de l'AN dans les deux compartiments

Pour évaluer la perméabilité de la membrane vis-à-vis de l'AN, nous avons calculé puis tracé le coefficient de perméabilité en fonction du volume de TBP. La figure 4.10 illustre les résultats obtenus.

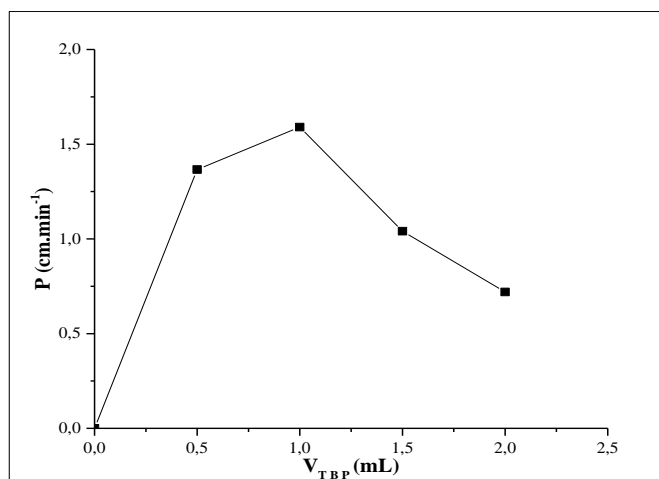


Figure 4.10 : Variation de la perméabilité de l'AN en fonction du volume de TBP

Nous observons que le coefficient de perméabilité augmente jusqu'à atteindre une valeur de 1,6 cm.min⁻¹ dans la gamme du volume de TBP de 0 jusqu'à 1 mL. Au-delà de cette valeur, la perméabilité de la membrane diminue lorsque le volume de TBP augmente.

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. Ou bien en raison de la dimérisation possible du TBP à des concentrations élevées en phase organique, ce qui pourrait rendre difficile la complexation de l'AN par le TBP à la première interface [33, 34].

Un volume de 1,5 mL de TBP est maintenu alors comme valeur optimale pour la suite de notre travail.

4.1.2. Effet du pH de la solution d'alimentation

La figure 4.11 illustre la variation du coefficient de perméabilité de l'AN à travers PVC/TBP à 1,5 mL pour différentes valeurs de pH : 2, 4, 6, 9 et 11.

L'analyse de la courbe montre que le coefficient de perméabilité est quasiment constant dans la gamme de pH choisie et un palier est observé avec une légère augmentation au pH de 11.

Pour la suite du travail, nous avons jugé de fixer le pH à la valeur de la solution synthétique d'AN préparée et qui est égale à 4 comme valeur optimale où le coefficient de perméabilité atteint la valeur de 1,041 cm. min⁻¹.

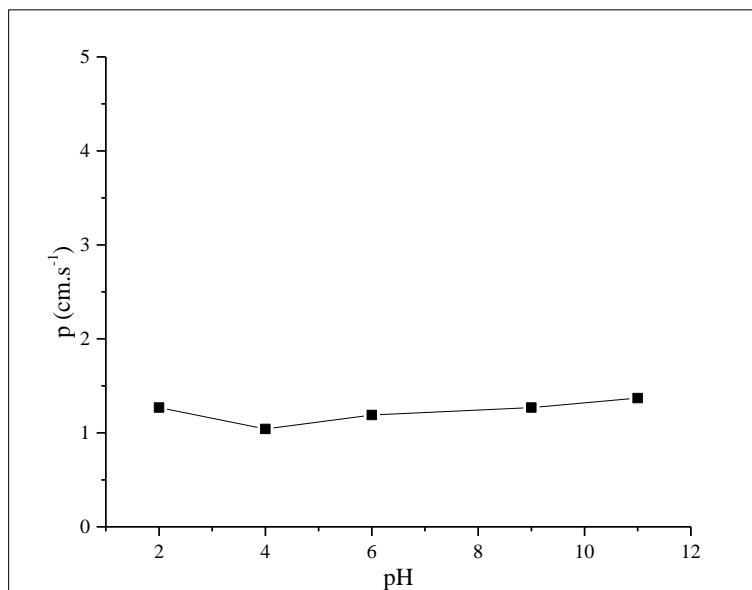


Figure 4.11 : Effet de pH sur la perméabilité de l'AN à travers PVC/TBP

4.1.3. Effet de la concentration initiale de l'Acide Nicotinique

Les résultats représentés sur les figures allant de 4.12 jusqu'à 4.27 montrent que la cinétique d'extraction et de diffusion de l'AN à travers PVC/TBP pour différentes valeurs de concentrations initiales en AN est rapide. L'équilibre est atteint au bout de quelques minutes seulement (10-15min). Les rendements d'extraction tournent autour de 100%. Ceux de la diffusion ne dépassent pas 20% quelque soit la concentration initiale de l'AN.

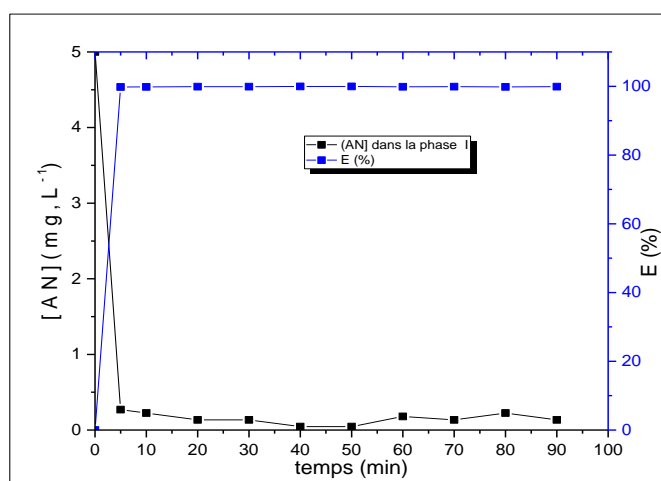


Figure 4.12 : Cinétique et rendement d'extraction d'AN dans la phase (I) : $[AN]_{ini} = 5\text{mg/L}$

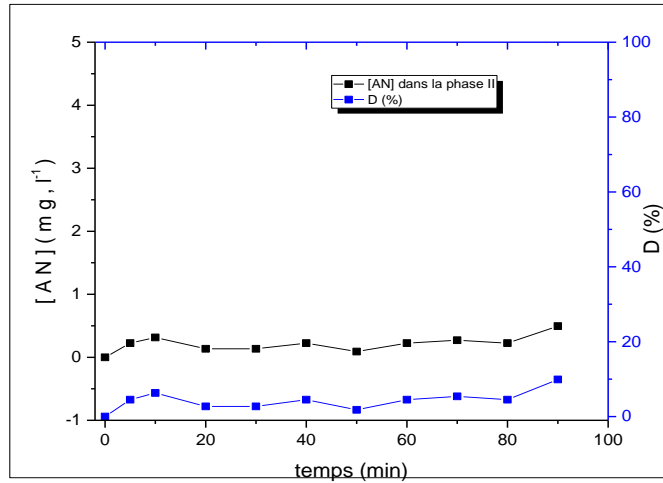


Figure 4.13 : Diffusion d'AN dans la phase de réception ; $[AN]_{ini} = 5 \text{ mg/L}$

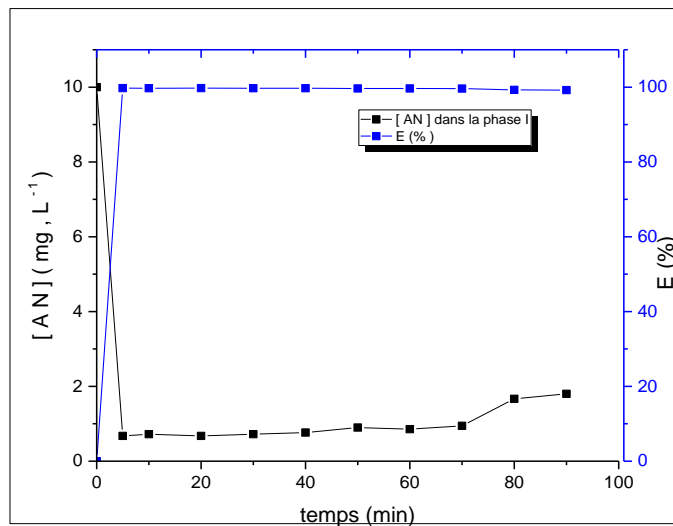


Figure 4.14 : Cinétique et rendement d'extraction d'AN dans la phase (I) : $[AN]_{ini} = 10\text{mg/L}$

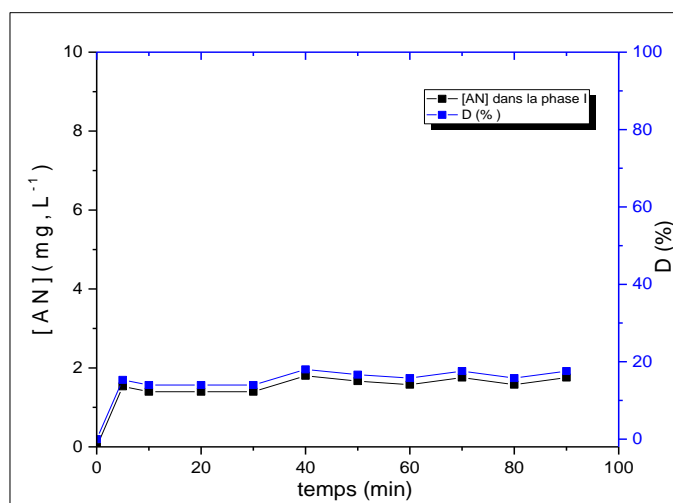


Figure 4.15 : Diffusion de l'AN dans la phase de réception

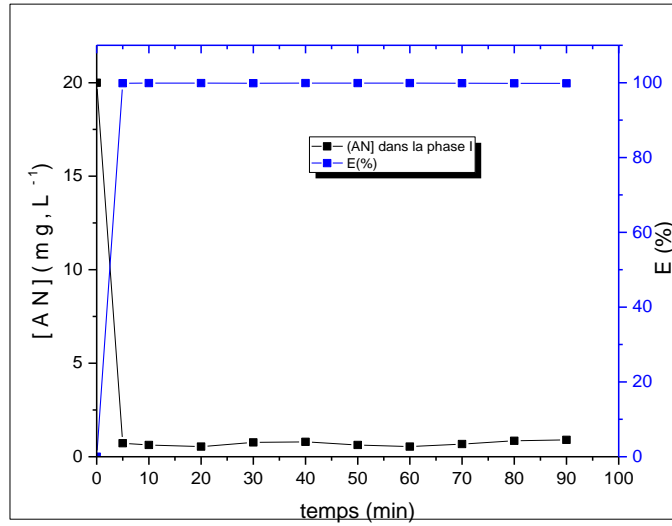


Figure 4.16 : Cinétique et rendement d'extraction d'AN dans la phase (I) : $[AN]_{ini} = 20\text{mg/L}$

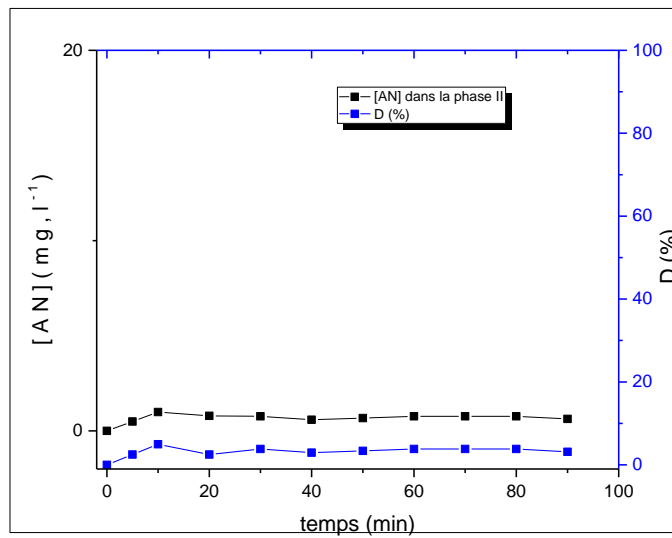


Figure 4.17 : Diffusion d'AN dans la phase de réception

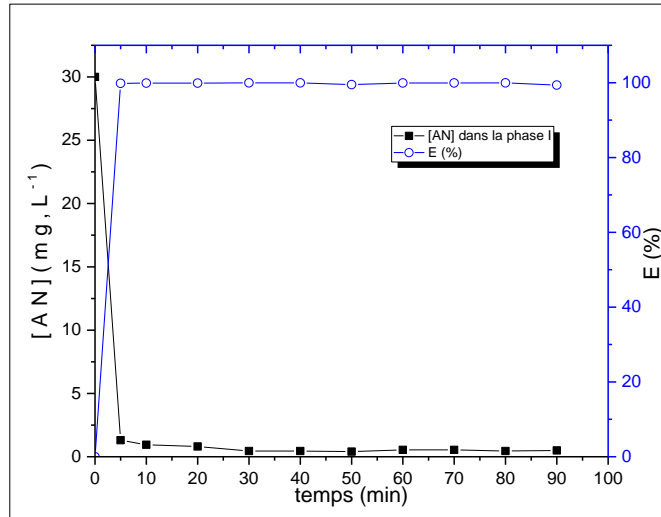


Figure 4.18 : Cinétique et rendement d'extraction d'AN dans la phase (I) : $[AN]_{ini} = 30\text{mg/L}$

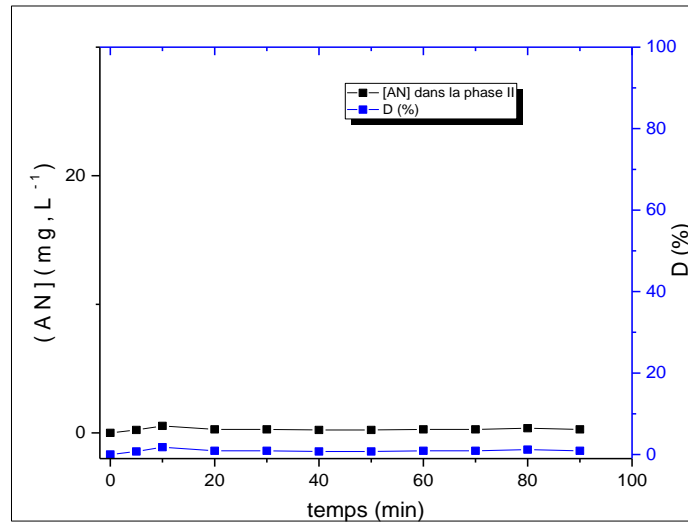


Figure 4.19 : Diffusion d'acide Nicotinique dans la phase de réception

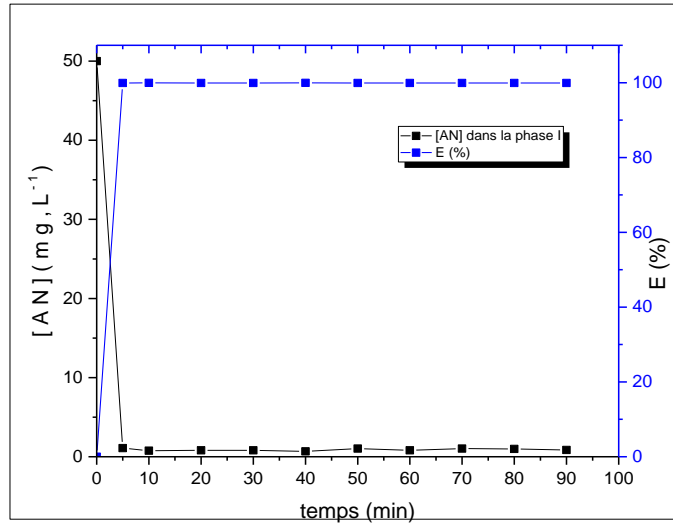


Figure 4.20 : Cinétique et rendement d'extraction d'AN dans la phase (I) : $[AN]_{ini} = 50\text{mg/L}$

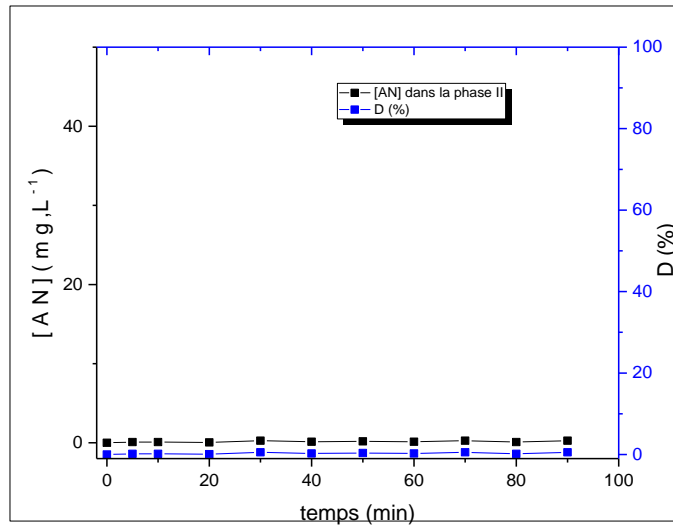


Figure 4.21 : Diffusion d'AN dans la phase de réception

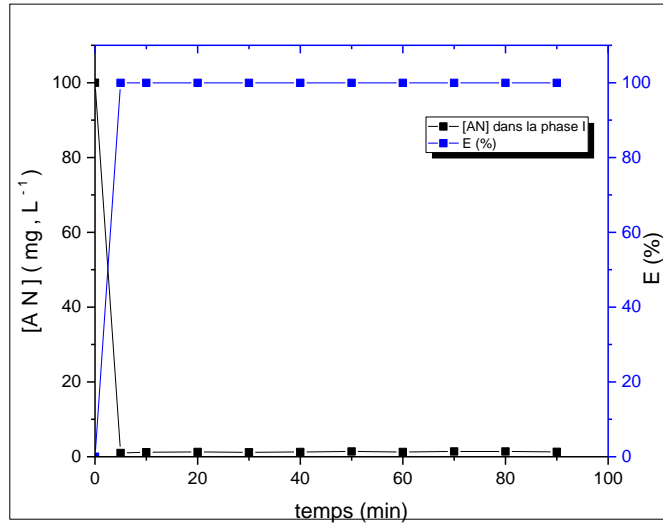


Figure 4.22 : Cinétique et rendement d'extraction d'AN dans la phase (I) : $[AN]_{ini} = 100\text{mg/L}$

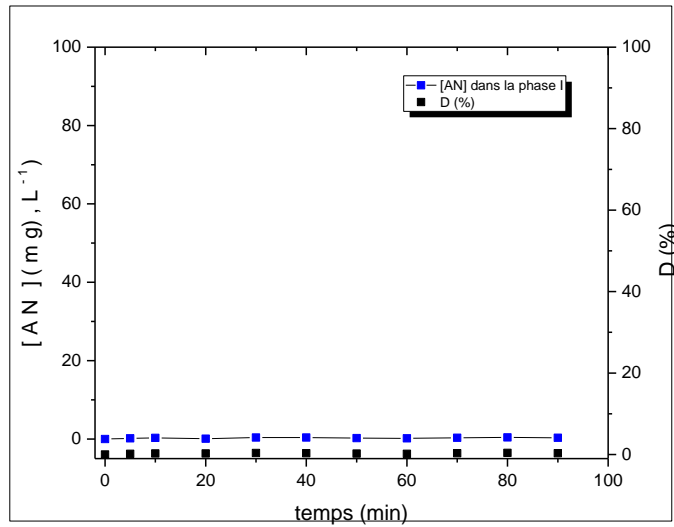


Figure 4.23 : Diffusion d'AN dans la phase de réception

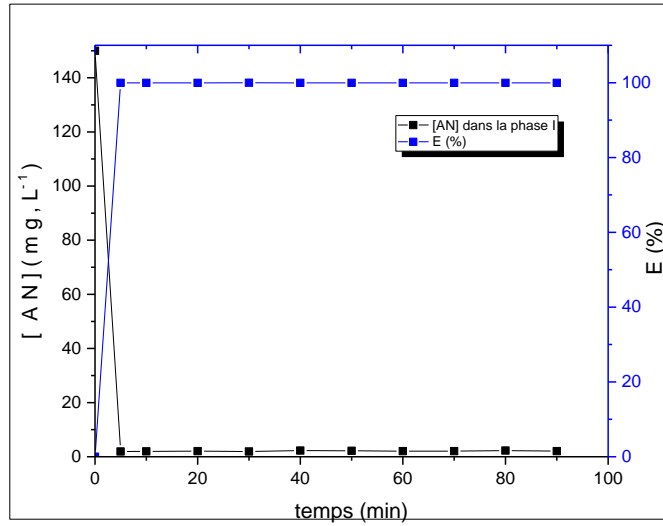


Figure 4.24 : Cinétique et rendement d'extraction d'AN dans la phase (I) : $[AN]_{ini} = 150\text{mg/L}$

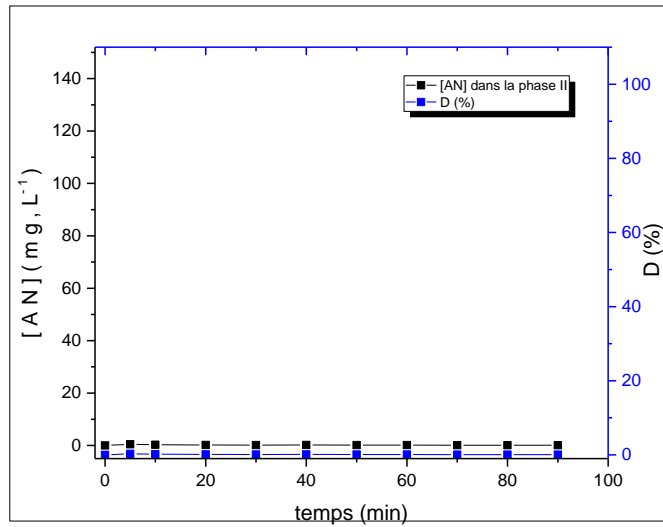


Figure 4.25 : Diffusion d'AN dans la phase de réception

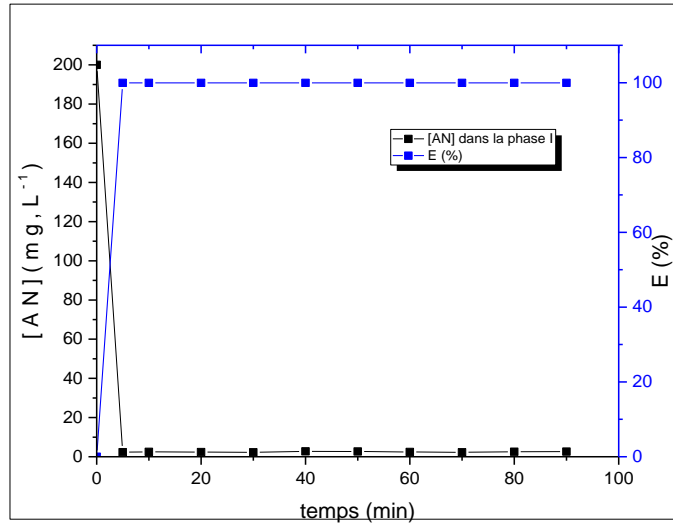


Figure 4.26 : Cinétique et rendement d'extraction d'AN dans la phase (I) : $[AN]_{ini} = 200\text{mg/L}$

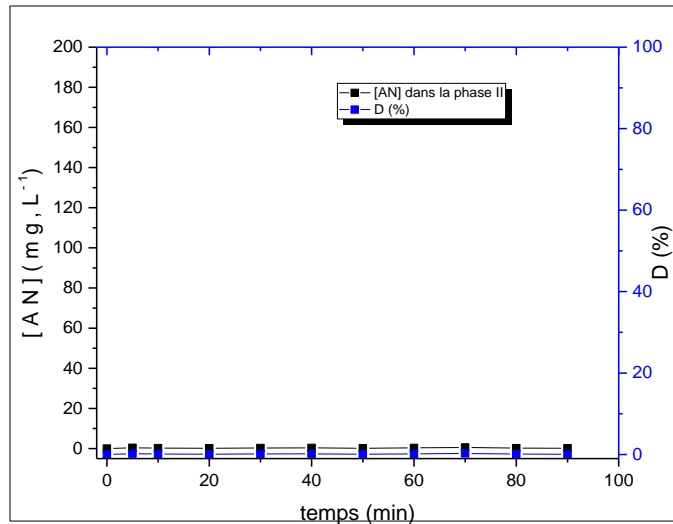


Figure 4.27: Diffusion d'AN dans la phase de réception

Pour mieux rendre compte de l'influence de la concentration initiale de l'AN sur la perméabilité de la membrane, nous avons examiné la variation du flux de diffusion en fonction de la concentration initiale de l'AN dans la phase d'alimentation (Figure 4.28).

Nous remarquons que le flux augmente avec la concentration initiale de l'AN.

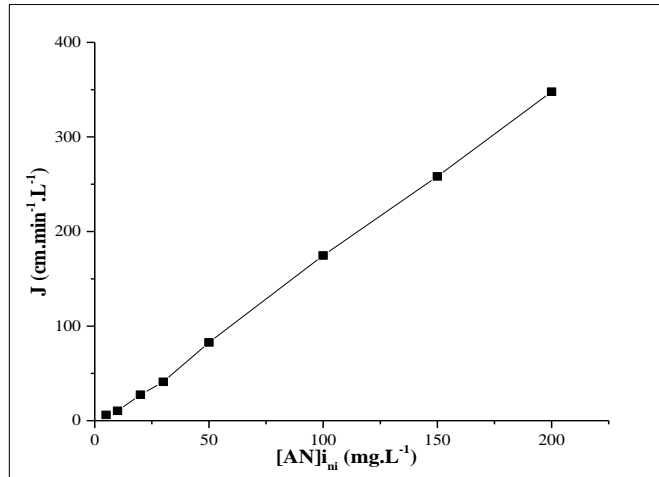


Figure 4.28: Effet de la concentration initiale de l'AN sur le flux de diffusion

4.1.4. Application des conditions optimales dans l'extraction et le transport de l'AN à travers PVC/TBP

Les résultats de cette partie d'étude ont été obtenus en appliquant les conditions optimales obtenues suivantes : $[AN]_{ini} = 10 \text{ mg/L}$; $\text{pH}=4$; $V_{TBP}=1,5\text{mL}$.

Les rendements d'extraction et de diffusion, le flux, le coefficient de diffusion et de perméabilité ainsi que le facteur de concentration sont regroupés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Les rendements d'extraction et de diffusion, le flux, le coefficient de diffusion et de perméabilité ainsi que le facteur de concentration.

pH	La pent a	Perméabilité (cm.min ⁻¹)	Le flux de diffusion J (mg.L ⁻¹ .cm ⁻² . min ⁻¹)	Coefficient de diffusion D _{iff} (cm ² .min ⁻¹).10 ⁻²
2	0,3206	1,269	12,69	2,528
4	0,263	1,041	10,41	2,074
6	0,3005	1,190	11,90	2,371
9	0,3206	1,269	12,69	2,528
11	0,3457	1,369	13,69	2,727

4.1.5. Extraction et Transport de l'Acide Nicotinique en présence de Zinc (II) en co-courant à travers PVC/TBP : Cas du mélange

Les conditions opératoires choisies sont maintenues aux valeurs optimales obtenues lors de l'étude paramétrique de l'extraction-concentration et diffusion simple de l'AN à savoir :

- le pH de la solution source est celui de la solution synthétique telle que préparée égal à 4,
- la phase de réception est une solution d'H₂O distillée,
- le volume de TBP est de 1,5 mL,
- $[AN]_{ini} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ et $[Zn^{2+}]_{ini} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4.29.

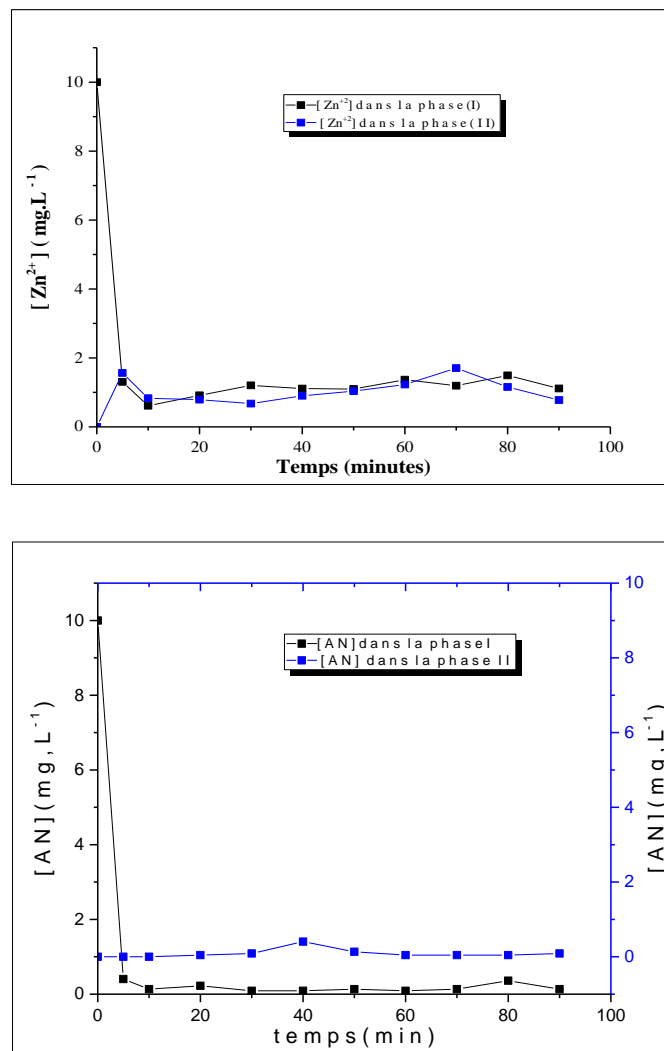


Figure 4.29 : Profils de concentration de l'AN et du zinc dans les deux compartiments

Nous remarquons bien que la propriété extractante de TBP est toujours (vérifiée) valable même s'il s'agit d'une solution multi-composée.

La concentration de l'acide nicotinique et des ions de zinc diminue en fonction du temps dans la phase d'alimentation. Par contre un transfert assez faible de ces espèces a été observé dans le deuxième compartiment de l'ordre de 1% et 15% respectivement d'AN et Zn(II).

Une extraction presque totale de l'AN (99 %) et du zinc (99 %) a été obtenue au bout de 5 min seulement (Figure 4.30 et 4.31).

Ceci présente une possibilité intéressante pour l'utilisation de ce type de membranes (MLP) dans l'extraction et la concentration d'un ou de plusieurs espèces présentes dans les solutions aqueuses chargées de plusieurs espèces notamment les eaux usées chargées en substances pharmaceutiques.

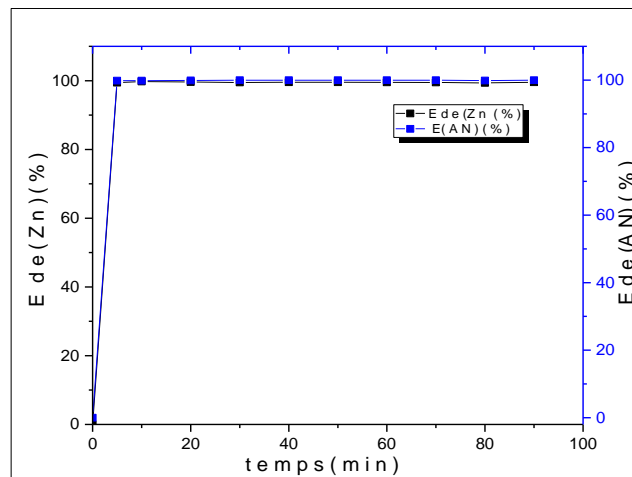


Figure 4.30 : Cinétique d'extraction de l'acide nicotinique et du zinc dans le mélange

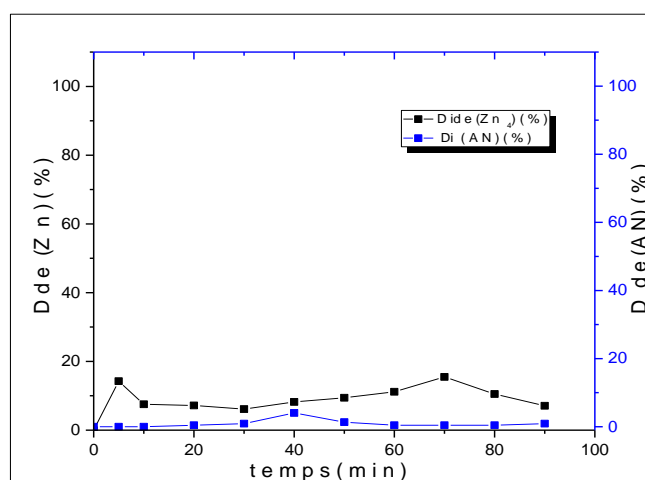


Figure 4.31 : Diffusion de l'acide nicotinique et du zinc dans le mélange

Les rendements d'extraction et de diffusion correspondants sont regroupés dans le tableau 4.1. Nous observons clairement que le transport de l'AN vers le deuxième compartiment a diminué en présence des ions de zinc. Les rendements sont respectivement 1% et 15% pour l'AN et Zn^{2+} . Par contre ceux de l'extraction, ils n'ont guère changés.

Ceci présente une possibilité intéressante pour la séparation d'un mélange de plusieurs espèces en utilisant ce type de membranes.

4.2. Caractérisation des MLP synthétisées

4.2.1. Caractérisation des MLP par spectrophotométrie infrarouge

Les spectres d'analyse par IR enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} obtenus sur les échantillons successivement PVC seul de référence (en présence de THF), PVC/TBP chargé en AN (surface du côté compartiment I) et PVC/TBP chargé en AN (surface du côté compartiment II) sont illustrés sur les figures 4.32 jusqu'à la figure 4.35.

Cas de PVC seul (+ THF)

Les différentes bandes caractéristiques de la membrane référence PVC repérées à partir de la figure 4.32 sont regroupées dans le tableau 4.2.

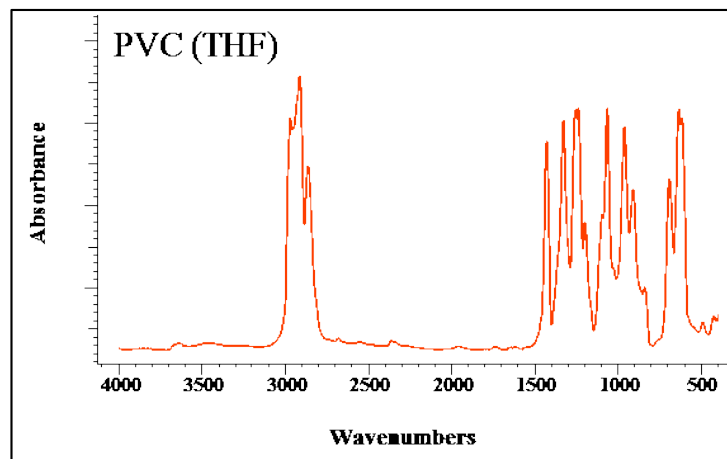


Figure 4.32: Spectre IR de PVC seul (+THF)

Tableau 4.2: Bandes caractéristiques de la membrane en PVC seul (+THF)

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Liaison	Vibration	Intensité
2952,6095	C-H	Valence	Forte
2925,5915	-CH ₂ -	Elongation asymétrique	Forte
2868,2537	Aldéhyde C-H	Elongation	Faible
1723,7280	Aldéhyde aliphatique C=O	Elongation	Forte
1451,7557	Aromatique C=C	Elongation, 4 bandes	Variable
1260,9154	C-O acide ou ester	Élongation ou 2 bandes	Forte
1129,0492	Alcool tertiaire C-O	Elongation	Variable
1073,3185	Alcool primaire C-O	Elongation	Variable

Cas de PVC/TBP chargé en AN (surface du côté compartiment I)

La membrane choisie est celle qui était utilisée dans la cellule de l'extraction et du transport de l'acide nicotinique à 10 mg. L⁻¹.

Dans le premier cas, nous avons analysé par IR la surface de la membrane qui était au contact avec le compartiment (I). Le spectre IR représenté sur la figure 4.33 révèle les bandes caractéristiques du TBP en plus celles de l'acide nicotinique.

Les bandes caractéristiques du TBP sont celles des allongements P-O-C observées au voisinage de 1030 cm⁻¹ et celles de P=O à 1280 cm⁻¹ qui recèlent un intérêt important dans la caractérisation des ligands phosphoryles. La position exacte de ces bandes varie avec la somme des effets électronégatifs et de la masse du groupement attaché à la molécule du ligand phosphoryle [35,36].

Les bandes de vibrations identifiées à 1465,80 ; 1153,35 ; et 732,9 cm⁻¹ sont associées au TBP. La vibration d'élongation du groupement phosphoryle $\nu(\text{P}=\text{O})$ est particulièrement intéressante car celle-ci est généralement située entre 1300 et 1200 cm⁻¹. Nous observons également d'autres bandes caractéristiques du TBP telles que : allongement C-H (CH₃ et CH₂), déformation asymétrique CH₃ et CH₂ ...

En plus, les bandes caractéristiques de l'acide nicotinique : la bande du groupement OH à 3662,57 cm⁻¹.

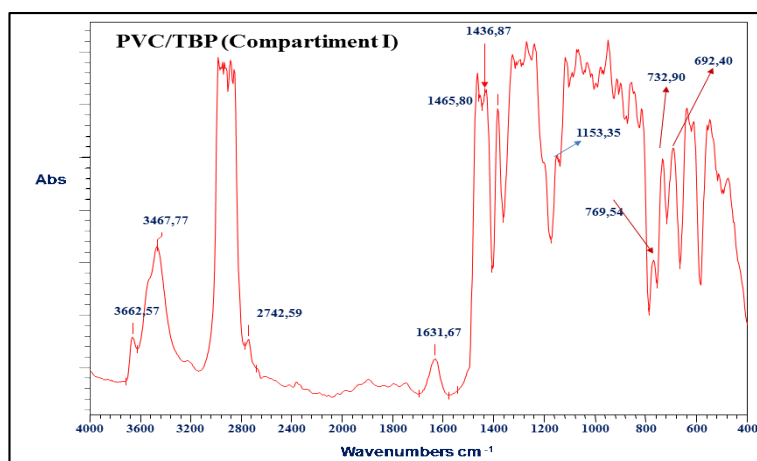


Figure 4.33: Spectre IR de PVC/TBP (Compartment I)

Cas de PVC/TBP chargé en AN (surface du côté compartiment II)

Dans le deuxième cas, nous avons analysé par IR la surface de la membrane qui était au contact avec le compartiment (II). Le spectre IR représenté sur la figure 4.34 révèle les mêmes bandes caractéristiques du TBP que précédemment en plus celles de l'acide nicotinique.

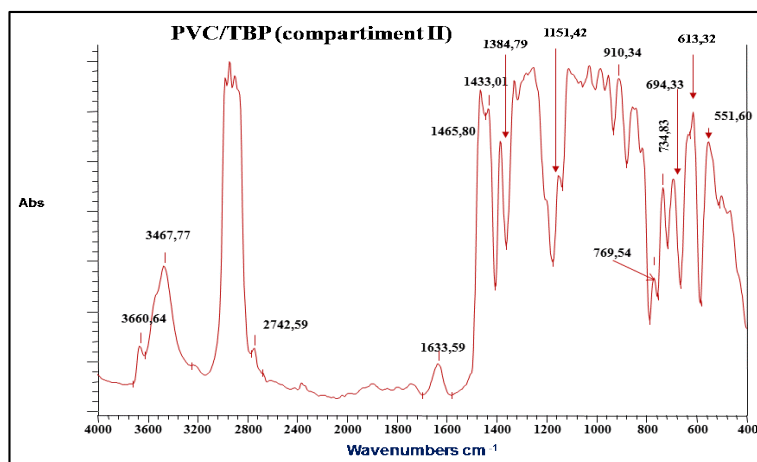


Figure 4.34: Spectre IR de PVC/TBP (Compartment II)

Récapitulatifs

Afin de comparer entre les bandes caractéristiques des trois membranes synthétisées et d'observer leurs différents constituants, les trois spectres d'IR respectifs sont rassemblés sur la figure 4.35.

Les résultats obtenus montrent que toutes les valeurs maximales extraites du spectre de la membrane de référence PVC, c'est-à-dire sans le support TBP, sont présentes dans les spectres

des membranes modifiées. Ce résultat confirme la présence du transporteur dans la matrice polymérique.

Les spectres IR obtenus montrent bien que les principales bandes observées sont celles qui caractérisent les constituants individuels de la membrane. Cela suggère l'existence d'interactions faibles entre les différents constituants de la MLP. 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 MLP constituées par d'autres transporteurs [37,38].

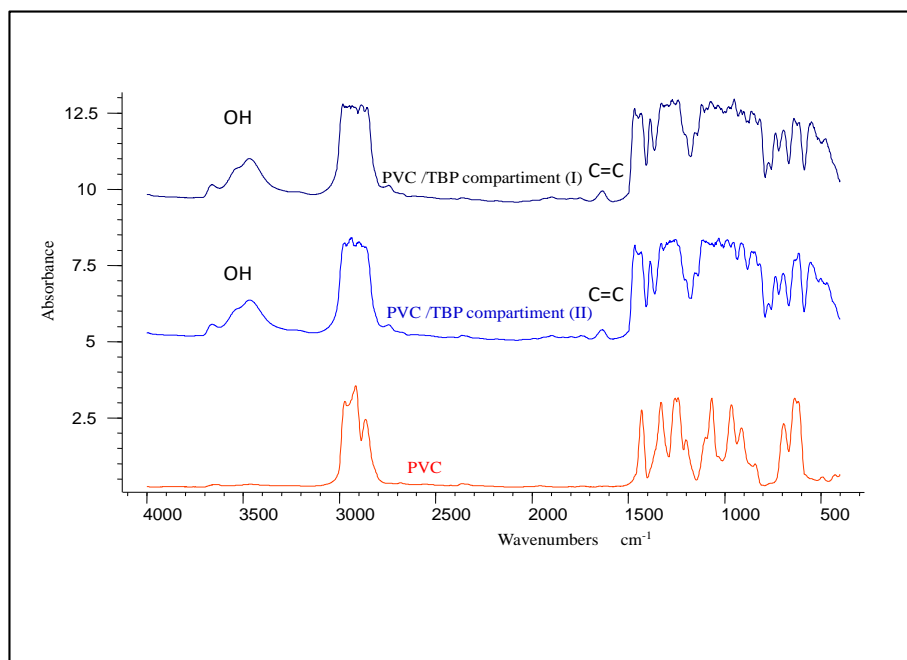


Figure 4.35 : Spectre FTIR des trois membranes synthétisées

4.2.2. Caractérisation des MLP par MEB

La microscopie à balayage électronique nous renseigne sur la morphologie et la topographie de la surface de la membrane.

La figure 4. 36 représente l'image de la surface de la membrane PVC/TBP. Rappelons-nous que le PVC pur possède une surface uniforme, dense et sans porosité [38].

Cependant la figures 4.36 nous montre bien que l'ajout du transporteur TPB au PVC, confère à la membrane un aspect fritté avec des rides (Figure 4.36a). Les mêmes observations ont été déjà soulevées par d'autres chercheurs avec des MLP à base de PVC et triacétate de cellulose TAC et d'autres transporteurs [38,39].

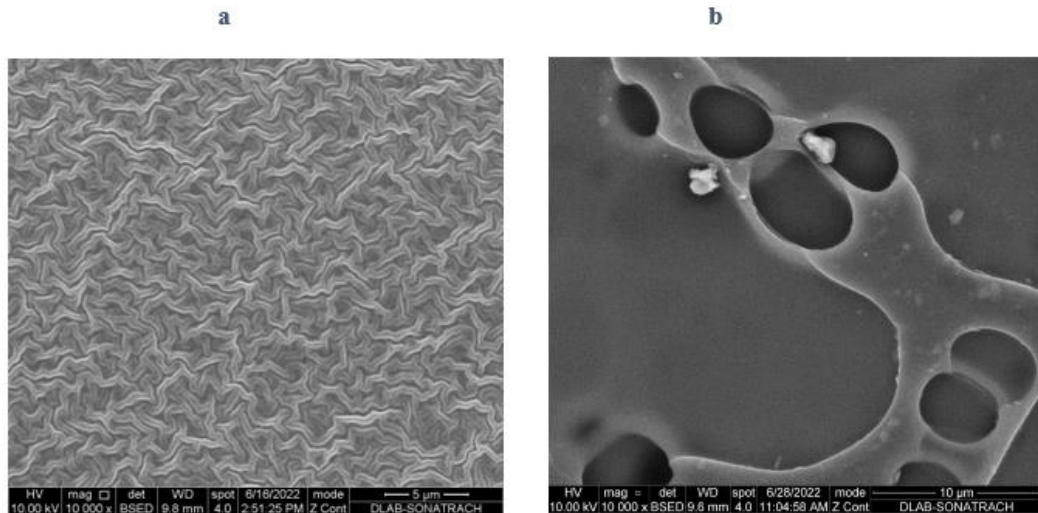


Figure 4.36 : Image MEB de PVC/TBP

L'image de la figure 4.36b montre l'apparition de nombreux pores ou cratères irréguliers (micropores ou micro-canaux) de différentes tailles.

Nurul Syazana, A., H. [40] et Xu et al. [41] ont étudié la morphologie des membranes MLP de PVC/Aliquat 336 à différentes concentrations d'Aliquat 336. Les membranes en PVC ayant une faible concentration du support Aliquat 336 ont été caractérisées comme des films minces denses sans porosité apparente.

Lorsque la concentration d'Aliquat 336 a augmenté à partir de 40% en poids, les membranes obtenues ont donné une structure poreuse claire avec des pores de forme irrégulière et des tailles de pores de quelques micromètres ou moins [40].

Résultats de l'analyse par MEB-EDX-Composition atomique

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 4.37 (a) et (b), respectives à PVC/TBP et PVC/TBP chargée en AN.

Nous observons clairement la présence des différents éléments atomiques constituant la membrane PVC/TBP et ceux de la membrane PVC/TBP chargée en AN tels que : le carbone, l'oxygène, l'azote, le phosphore et le chlore, en quantités différentes.

En plus des atomes de soufre, un des constituants atomiques de la molécule de l'AN (déjà montrée dans le tableau 3.1).

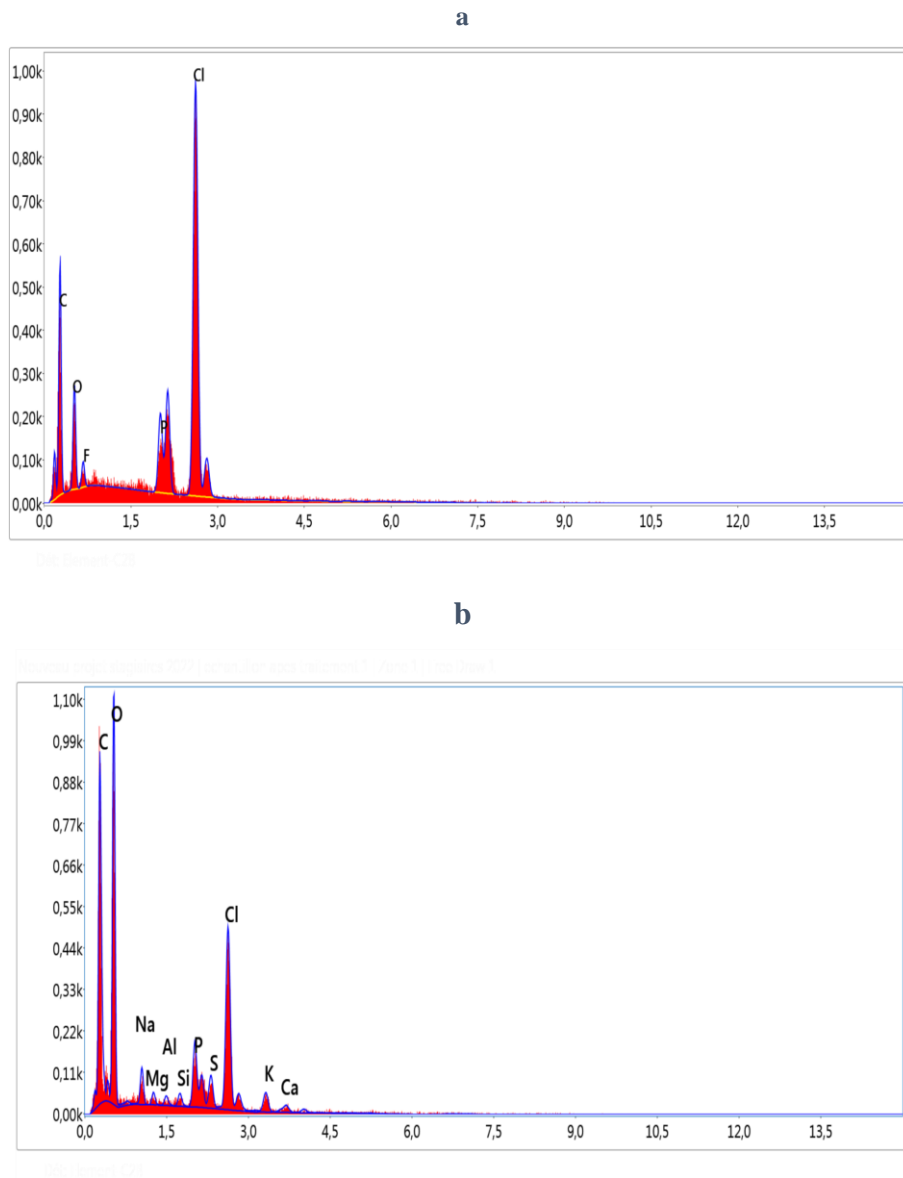


Figure 4.37: Analyse par MEB-EDX

CONCLUSION GENERALE

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 pharmaceutiques chargés en vitamine B3 (acide nicotinique).

La mise en œuvre de ces membranes se fait à partir d'un support polymérique (PVC), et d'un complexant spécifique le tributyl phosphate TBP qui joue le rôle du plastifiant et du transporteur (ligand) en même temps dans le système MLP en formant des complexes par solvataion avec les espèces chimiques grâce à son doublet libre d'électrons.

Cette étude nous a permis d'optimiser les paramètres influençant sur l'efficacité De l'extraction de l'AN par la MLP à savoir : la quantité du transporteur, la concentration initiale de l'acide nicotinique (AN) dans la solution d'alimentation et le pH de celle-ci.

Les expériences ont indiqué que presque 100 % d'une solution synthétique de 10 mg. L^{-1} d'acide nicotinique peuvent être efficacement complexés par le TBP, dans le cas du transport simple, pendant une durée de transport de 10 minutes en utilisant 1,5 mL de TBP à pH de la solution d'alimentation égal à 4. Par contre seulement 20% d'AN qui ont pu traverser la membrane vers le deuxième compartiment.

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

Les ions Zn^{2+} n'affectent en rien l'extraction de l'AN dans le cas du transport couplé en co-courant. Les rendements d'extraction correspondant tournent autour de 100%. Un abattement total du zinc a été obtenu. Par contre une diminution du transfert de l'AN vers la phase (II) a été observée. Il s'agit probablement d'un transport compétitif entre l'AN et Zn (II).

La spectroscopie MEB de la PVC/TBP a montré que l'ajout du transporteur (TBP) 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/TBP 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 le traitement des eaux usées et notamment celles des rejets pharmaceutiques.

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),
- la nature des supports polymériques,
- la nature et la composition de la phase de réception en ajoutant des sels pour faciliter le relargage des entités complexes dans la phase de réception dans le but de les récupérer.

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 reste envisageable.

La spéciation des espèces extraites et complexées dans la phase membranaire organique peut être déterminée afin de connaître la stœchiométrie et les mécanismes de la complexation des espèces extraites et transportées à travers la membrane PVC/TBP.

ANNEXES

Annexes

Dosage de l'acide Nicotinique par spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible utilisé est de marque SHIMADZU, de type UV-1280. Les conditions opératoires adoptées sont telles que :

- Domaine de fréquence pour l'UV 200-400 nm et pour le visible 400-800nm.
- Les cuvettes ou cellules d'épaisseur 1cm, doivent être en verre commence à absorber, il est nécessaire d'utiliser des cellules en quartz.

Les étapes de l'analyse par l'UV-visible

- Il faut d'abord étalonner l'appareil par l'auto zéro, pour cela on introduit, dans une cellule en quartz, des proportions bien définies de l'eau distillée, et on lance l'étalonnage.
- Pour la mesure, on introduit dans la cellule de mesure les mêmes proportions mais en remplaçant l'eau distillée par la solution qui on doit être analyser.

Balayage de la solution mère

La longueur d'onde maximale d'absorption a été obtenue par balayage dans le domaine de l'UV de 200 jusqu'à 400 nm. Il montre l'existence d'une bande principale située à 261 nm.

Etablissement de la courbe d'étalonnage

- Dissoudre 0,25g d'acide Nicotinique dans un volume de 250mL de l'eau distillé.
- Couvrir la solution mère d'acide Nicotinique avec du papier Aluminium et placer la sous l'agitateur jusqu'à complète dissolution
- A partir d'une solution mère d'acide Nicotinique 1g/L, nous avons préparé les solutions filles par dilution à des concentrations bien connues pour plusieurs valeurs de pH.

Les solutions filles sont analysées à la même longueur d'onde déjà identifiée par balayage.

Les courbes d'étalonnages sont représentées sur les figures 1 jusqu'à 6.

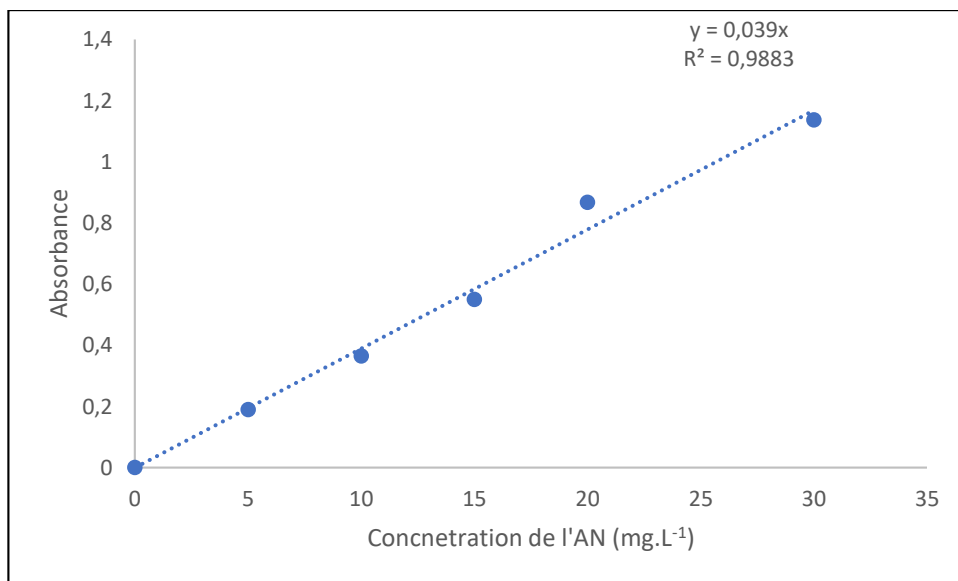


Figure 1. Courbe d'étalonnage de l'Acide Nicotinique à pH=2

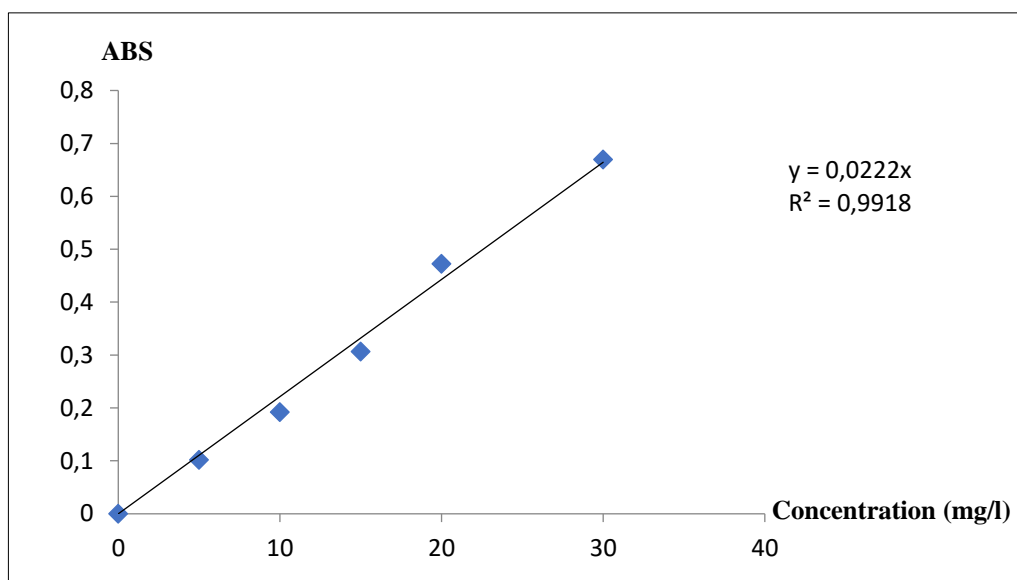


Figure 2. Courbe d'étalonnage de l'Acide nicotinique à pH=4

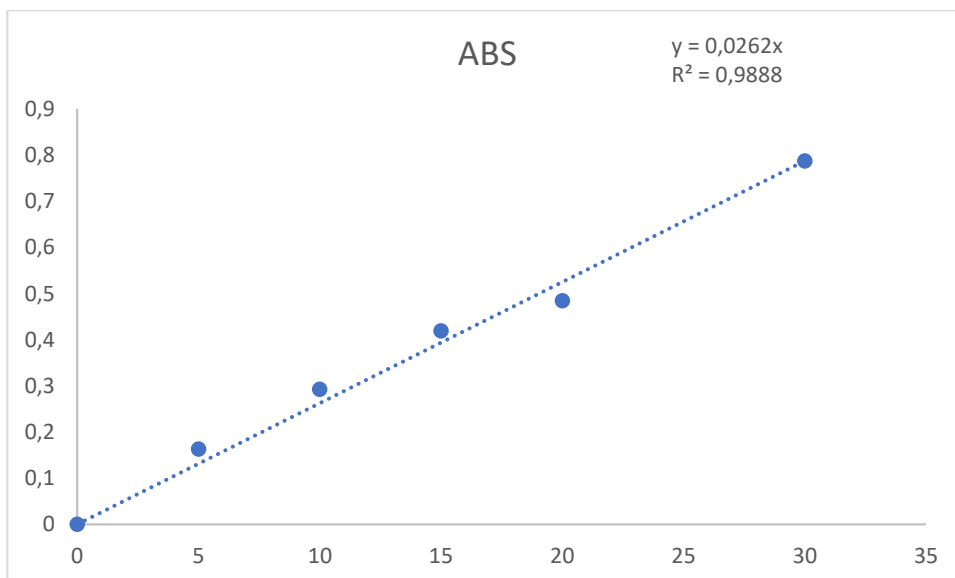


Figure 3. Courbe d'étalonnage de l'Acide Nicotinique à pH=6

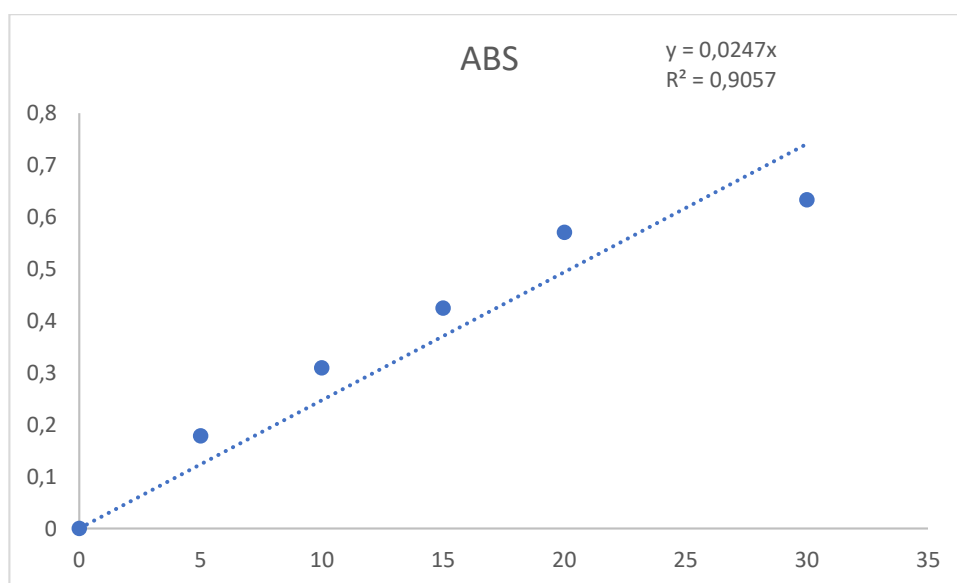


Figure 5. Courbe d'étalonnage de l'acide Nicotinique pH=9

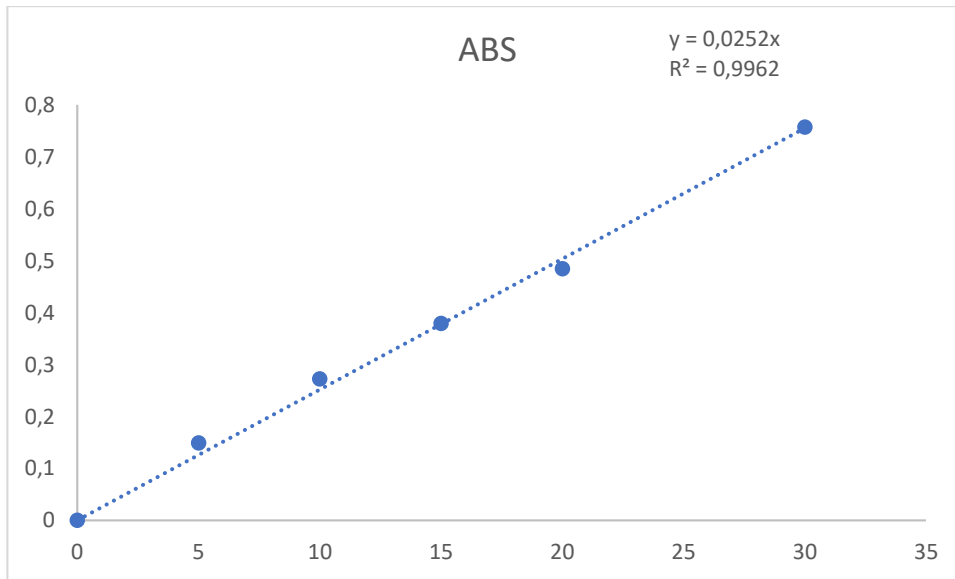


Figure 6. Courbe d'étalonnage de l'Acide Nicotinique à pH=11

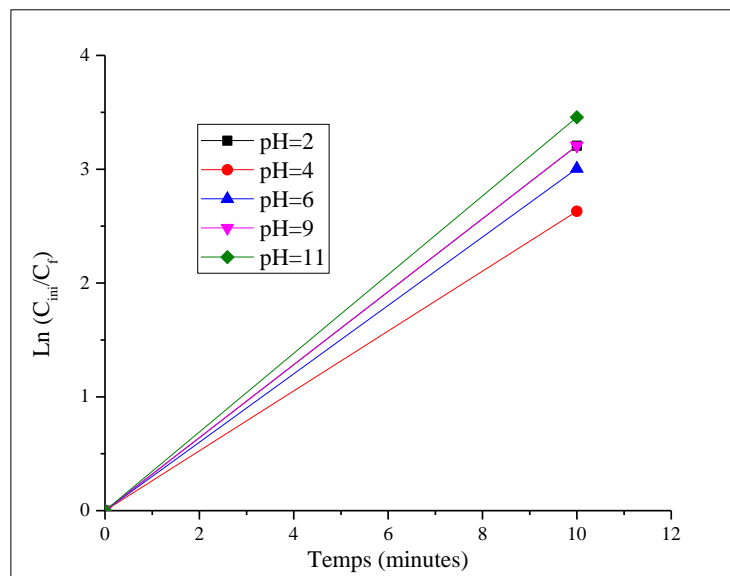


Figure 7 : Variation de $\ln(C_{ini}/C_f)$ en fonction du temps

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES

- [1] Thierru Moreau Degarges, Michel Guerbet, Jacques Massol. Impact des médicaments su l'environnement : état des lieux, évaluation des risques, communication, le 30 mai 2011 Kent K. Weston AA, Caminda D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat Tox* 2006;76:122-59
- [2] Thierru Moreau Degarges, Michel Guerbet, Jacques Massol. Impact des médicaments su l'environnement : état des lieux, évaluation des risques, communication, le 30 mai 2011 ; Pal A, Yew-Hoong Gin K, Yu-Chen Li A, et al. Impact of emerging organic contaminants on freshwater resources : review of recent occurrences, sources, fate and eddects. *Sci Tot Environ* 2010 ;408 :6062-9
- [3] Thierru Moreau Degarges, Michel Guerbet Jacques Massol. Impact des médicaments su l'environnement : état des lieux, évaluation des risques, communication, le 30 mai 2011 ; Garric J, Ferrari B. Les substances pharmaceutiques dans les milieux aquatiques. Niveaux d'exposition et effet biologique. *Rev Sci Eau* 2005 ;18 (3) :307-30
- [4] Thierru Moreau Degarges, Michel Guerbet, Jacques Massol. Impact des médicaments su l'environnement : état des lieux, évaluation des risques, communication, le 30 mai 2011 ; Prescrire. La pollution des eaux par le médicament. *La Revue Prescrire* 2007 ;27(284) :460-4
- [5] TAOUKIT.N Techniques membranaires de l'extraction –concentration-récupération des espèces métalliques et organiques. Thèse de doctorat en chimie industrielle, l'université Saad D'ahleb Blida, Mai 2018
- [6] Lorrain, C., Techniques de l'Ingénieur, 5, J 2755 (1981).
- [7] Danesi, P.R, Chiarizia, R., *Critic. Rev. Anal. Chem.*, 10, 1 (1980).
- [8] Akhtar, G., « Extraction of Metal Ions by Coupled Transport Mechanism using Supported Liquide Membranes », thèse de doctorat, Université de PESHAWAR Pakistan 2012.
- [9] Bouchabou Hafsa. Extraction par solvant et transport par membrane liquide du cadmium en milieu acide ortho phosphoriques. Mémoire de Magister en chimie, l'université des sciences et de la technologie Hourri Boumediene 18/12/2006, L.Brinchi, R.Germani, M.V.Mancini, G.Savelli, N.N.Spreti, J. *Eur. Org.Chem* (2004) 1330-1335.
- [10] Kumbasar. R. A, O. Tutkun. O, *Hydrometallurgy* 75 (2004) 111-121.
- [11] D. He, M. Ma, Z.Zhao, *Journal of Membrane Science* 169 (2000) 53-59
- [12] Brinchi. L.Germani. R, Mancini., Savelli. G.Spretiv. N.N, *Eur. J.. Org.Chem* (2004) 1330-1335v.
- [13] Kumbasar. R. A, Tutkun.O, *Hydrometallurgy* 75 (2004) 111-121
- [14] Bouchabou Hafsa .Extraction par solvant et transport par membrane liquide du cadmium en milieu acide ortho phosphoriques. Mémoire de Magister en chimie, l'université des sciences et de la technologie Hourri Boumediene ,18/12/2006.
- [15] 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.

- [16] Extraction et transport des ions de Cadmium(II) par membranes d'affinité dans des dispositifs microfluidiques”, Thèse de doctorat, Tizi-Ouzou 2015.
- [17] Wang, L., Paimin, R., Cattrall, R.W., Shen, W., Kolev, S.D., “The extraction of cadmium (II) and copper (II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membrane”, *J. Membr. Sci.* 176(2000) 105-111.
- [18] Kolev, S.D., Argiropoulos, G., Cattrall, R.W., Hamilton, I.C., Paimin, R., “Mathematical modelling of membrane extraction of gold (III) from hydrochloric acid solutions”, *J. Membr. Sci.*, 137 (1998), 261-269.
- [19] Kolev, S.D., Cattral, R.W., Paimin, R., Potter, I.D., Sakai, Y., “Theoretical and experimental study of palladium (II) extraction into Aliquat 336/PVC membranes”, *Anal. Chim. Acta.* 413 (2000), 241-246.
- [20] Kim, J.S., Kim, S.K., Cho, M.H., Lee, S.H., Kim, J.Y., Kwon, S.G., Lee, E.H., “Permeation of silver ion through polymeric CTA membrane containing acyclic polyether bearing amide and amine end-group”, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 22(10), (2001), 1076-1080.
- [21] Kusumocahyo, S.P., Kanamori, T., Sumaru, K., Aomatsu, S., Matsuyama, H., Teramoto, M., Shinbo, T., “Development of polymer inclusion membranes based on cellulose triacetate: carrier-mediated transport of cerium (III)”, *J. Membr. Sci.* 244 (2004), 251-257. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.07.013.
- [22] Suvorova, A.I., Demchik, L.Y., Peshekhonova, A.L., Sdobnikova, O.A., “Chemical structure of plasticizers, compatibility of components and phase equilibrium in plasticized cellulose diacetate. *Macromol*”, *Chem. Phys.* 194 (5) (1993), 1315-1321. DOI: 10.1002/macp.1993.021940506.
- [23] Kozłowski.C, Walkowiak.W. Use of cyclodextrin derivatives in membrane separation of organic and inorganic species. *Xxvth ars separatoria –torun, poland* 2010, page 89-94.
- [24] De san miguel.R, Monroy-barreto.M, Aguilar. J. C,Ocampo.A.L, De gyves.J, Structural effects on metal ion migration across” polymer inclusion membranes: dependence Of membrane properties and transport profiles on the weight and volume fractions of the Components, *journal of membrane science* 379 (2011) 416– 425.
- [25] .Fontas.C,Tayeb.R,Dhahbi.M,Gaudichet.E, ThomINETTE.F, Roy.P, SteenKeste.K, fontaine-aupart.M-P,Tingry.S,Tronel-peyroz.E,Seta.P, polymer inclusion membranes: The concept of fixed sites membrane revised. *Journal of membrane science* 290(2007) 62-72.
- [26] Arous Omar,Saad Fairouz,SaoudMourad,Amara Hacène Kerdjoudj.Efficient Facilitates Transport of Lead and Cadmium across a Plasticized Triacetate Membrane Mediated by D2EHPA and TOPO,9 pages,2011.
- [27] Akretche D.E Sabba Nassila, ArousOma,Extraction du plomb (II) par des membranes polymères à inclusion en utilisant l’aliquat 336 comme transporteur,12 pages,2013.
- [28] VilleminD,SekkalAR.DidiA. Sur les procédés de dépollution par extractions sur membranes liquides supportées et liquide –liquide du chrome(II) en milieu chlorure avec l’acide DI -2-ethylhexyl-phosphorique et l’oxyde de trioctyl-phosphine-base sur leur mélange synergique, *Scientific study and Research*, Vol.VII(2),28 juin -2 July.

- [29] Zelikman, A.N., Myakisheva, L.V., L'Nskaya, L.A., Baibekova, E.A. Korovin, Yu.F., Myasnikov, V.K., *Tsvet. Met.* 3 (1990), 74-78, Moscow.
- [30] Shakir, K., Aziz, M., Beheir, S.G., *Hydrometallurgy*, 31 (1-2) (1992) 41-54.
- [31] Braun, T., Farag, A.B., *Talanta*, 22, 699 (1975).
- [32] Torok, S., Braun, T., Van Dyck, P., Van Grieken, R., *X-Ray Spectrometry*, 15, 7 (1986)
- [33] Braun, T., Farag, A.B., *Anal. Chem. Acta*, 76, 107 (1975)
- [34] Braun, T., Palagyi, S., *Anal. Chem.*, 51, 1697 (1979).
- [35] Thèse de magister de Mme Benselama Nacéra (2010)],
- [36] Rydberg I., Musihias C., Chopion G.R., « Principles and practices of solvent extraction », Dekker (1992).
- [37] Arous.O,Kerdjoudj.H, Seta.P, Comparison of carrier-facilitated silver(I) and copper(II) ions transport mechanism in supported liquid membrane and in plasticized cellulose triacetate membrane. *J. Membr. Sci.*, 241 (2004) 177-185
- [38] Kebiche.O Senhadji.S, Sahi.N, Kahloul.S, Tingry.M, Benamor.P, Sera. Extraction du Cr (VI) par membrane polymère à inclusion. *Sciences et Technologie A. N° 27. Volume B, (Juin 2008) 43-50.*
- [39] Annane, K., “Extraction et transport des ions de Cadmium (II) par membranes d’affinité dans des dispositifs microfluidiquesY”, Thèse de doctorat, Tizi-Ouzou 2015.
- [40] Nurul Syazana, A., H., “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, Australia.
- [41] Xu, J.Y., Wang, L.J., Shen, W., Paimin, R., Wang, X.G., “The influence of the interior structure of Aliquat 336/PVC membranes to their extraction behavior”, *Sep. Sci. Technol.*, 39(15), (2004), 3527-3539.