

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

T h è m e

**Etude Paramétrique de l'Extraction et le Transport du Diclofénac à
travers une Membrane Liquide Plastifiée MLP**

Réalisé par :

- LATRECHE AMINA
- FERADJI SAIDA

Encadré par :

M^{eme} N. TOUALIT

2022/2023

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, Maitre 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.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

À ma mère Ghania pour son amour ses encouragements et ses sacrifices.

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

À mes chères sœurs Aya et Salsabila.

À mon cher frère Bilal, Ayoub, Fethanour.

Amina

Je dédie ce travail :

À ma mère pour son amour ses encouragements et ses sacrifices.

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

À mes chères sœurs.

À mes neveux

Saida

ملخص

خلال هذا العمل درسنا استخلاص ونقل دكلوفيناك من خلال اغشية MLP البوليميرية الملدنة باستخدام فوسفات ثلاثي بوتيل (TBP) كحامل. سمح لنا استخراج دكلوفيناك بواسطة MLP بتطوير الظروف المثالية وتحديد كفاءة الغشاء. اظهرت تجارب الاستخراج انه يتم الحصول على الحد الأقصى من المحصول التركيز الاولي دكلوفيناك يساوي 10مجم/لتر. الرقم الهيدروجيني =6.08. $V_{TBP}=0.5$ ملم. تبلغ حصيللة الاستخراج حوالي 100% ولا تتجاوز مردودية النقل 20% .

الكلمات المفتاحية: دكلوفيناك TBP. غشاء البوليمر الملدن. الانتشار. النفاذية.

Résumé

L'extraction et le transport du Diclofénac à travers une membrane polymérique plastifiée MPP en utilisant le phosphate de tri butyle (TBP) comme transporteur et le PVC comme polymère de base a été étudié dans le présent travail.

L'extraction du Diclofénac par PVC/TBP nous a permis de mettre au point les conditions optimales et déterminer l'efficacité de la membrane. Les expériences d'extraction ont montré qu'un maximum de rendement est obtenu pour une concentration initiale en Diclofénac de 10 mg. L^{-1} , $\text{pH} = 6,08$ et $V_{TBP} = 0,5 \text{ mL}$.

Les rendements obtenus d'extraction tournent autour de 100 % et ceux du transport, ne dépassent pas 20%.

Mots clés : Diclofénac, TBP, Membrane Polymérique Plastifiée, Transport, Perméabilité.

Abstract

Extraction and transport of Diclofenac through plasticized polymeric membrane PPM using tributyl phosphate (TBP) as carrier and PVC as basic polymer has been studied in the present work.

The extraction of Diclofenac by PVC/TBP allowed us to develop the optimal conditions and to determine the membrane efficiency.

Extraction experiments have shown that the maximum yield is obtained for an initial concentration of Diclofenac equal to 10 mg. L^{-1} , $\text{pH} = 6.08$, and $V_{TBP} = 0.5 \text{ mL}$.

The obtained yields of extraction are around 100% and those of transport do not exceed 20%.

Keywords: Diclofenac, TBP, Plasticized Polymeric Membrane, Transport, Permeability

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	01
Chapitre 1 : Principe d'extraction par les membranes liquides	03
1.Introduction	03
1.1.Principes de l'extraction par les membranes polymériques plastifiées	03
1.1. 1Définitions	03
1.1.2Principaux extractant et mécanismes d'extraction	06
1.2.Principe d'extraction par solvatation -Extractant neutres	07
1.3. Calcul du flux de diffusion et du coefficient de perméabilité d'une membrane	09
Chapitre 2 : Membranes liquides plastifiées	
2. Introduction	11
2.1 Définition	11
2.2 Différents types de membranes	12
• Membranes asymétriques ou anisotropes	12
• Membranes en céramique et en métal	12
• Membranes chargées électriquement	12
• Membranes non poreuses-denses	13
• Membranes liquides	13
2.3. Systèmes de membranes liquides	14
2.3.1 Membranes liquides supportées (MLS)	14
2.3.2 Membranes liquides émulsionnées (MLE)	14
2.3.3 Membranes liquides épaisses(volumiques) (MLV)	15
2.4 Mécanisme de transport à travers les membranes liquides	16
2.4.1 Transport passif (libre)	16
2.4.2 transport facilité simple	17
2.4.3 transport actif	18
2.5 Membrane polymériques plastifier MPP ou liquide plastifiées MLP	19
2.5.1. Différents constituants d'une membrane polymérique plastifié MPP	20
2.5.2 Transporteur et extractant utilisé dans ce travail	21

2.5.3 Mécanisme de transport à travers les membranes-liquides-plastifiées	21
Chapitre 3 : Matériel et méthodes	
3.Introduction :	23
3.1. Produits chimiques utilisés :	23
3.2. Préparation des membranes polymériques plastifiées	24
3.3. Application des MPP élaborées dans le traitement d'une solution synthétique du Diclofénac	24
3.3.1. Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'extraction et transport du Diclofénac :	25
3.4. Etude paramétrique du transport et diffusion des espèces de Diclofénac à travers le membrane PVC / TBP	27
3.4.1. Effet du volume de TBP sur la diffusion du Diclofénac	27
3.4.2. Effet de la nature de la phase de réception sur la perméabilité du Diclofénac	28
3.4.3. Influence du pH de la solution d'alimentation sur le transport du Diclofénac	28
3.5. Caractérisation des membranes liquides plastifiées élaborées par FTIR	28
Chapitre 4 : Résultats et discussion	
4.Introduction	29
4.1. Étude paramétrique de l'extraction et du transport Diclofénac à travers PVC/TBP	29
4.1.1. Effet de la nature de la phase de réception	29
4.1.2 Effet de la quantité de TBP	32
4.1.3 Effet de concentration initial de Diclofénac	37
4.1.4 Effet de pH initial de solution d'alimentation :	41
4.1.5. Application des conditions optimales dans l'extraction et le transport de Diclofénac à travers PVC/TBP	46
4.2. Caractérisation des MLP synthétisées	47
4.2.1. Caractérisation des MLP par spectrophotométrie infrarouge	47
CONCLUSION GENERALE	50
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	
ANNEXES	

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Quelques exemple d'extractants utilisés	7
Tableau 1.2: Quelques propriétés physico-chimiques de TBP	8
Tableau 2.1 : Les caractéristiques du (TBP).	21
Tableau 3.1 : produits chimique utilisée	23
Tableau 4.1 : Les rendements d'extraction et de diffusion, le flux, et de perméabilité ainsi que le facteur de concentration.	47
Tableau 4.2: Bandes caractéristiques de la membrane en PVC seul (+THF)	49

Liste des figures

Figure 1.1 : Structure de l'Extractant organophosphoré TBP	8
Figure 2.1 : Schéma d'une membrane sélective	11
Figure 2.2. : Schéma représentatif d'un procédé utilisant une membrane liquide	14
Figure 2.3 : Membrane liquide supportée	14
Figure 2.4 : Système de membrane liquide émulsionnée	15
Figure 2.5 : Schéma général d'une membrane liquide volumique.	15
Figure 2.6 : Schéma du mécanisme du transport membranaire	16
Figure 2.7 : transport passif	17
Figure 2.8 : transport facilité simple	
Figure 2.9 : Contre transport	18
Figure 2.10 : Schéma du Co-transport	19
Figure 2.11 : Mécanisme de transport à travers une MLP basé sur la coalescence de domaine liquide	22
Figure 3.1 : Schéma de la cellule de transport utilisée	26
Figure 4.1 : Variation de la concentration de Diclofénac dans les deux compartiments (I) et (II)	32
Figure 4.2 : Cinétique et rendement d'extraction de Diclofénac dans la phase (1)	33
Figure 4.3 : Diffusion d'Diclofénac dans la phase de réception	33
Figure 4.4 : Cinétique et rendement d'extraction de Diclofénac dans la phase (1)	34
Figure 4.5 : Diffusion d'Diclofénac dans la phase de réception	34
Figure 4.6 : Cinétique et rendement d'extraction de Diclofénac dans la phase (1)	35
Figure 4.7 : Diffusion d'Diclofénac dans la phase de réception	35

Figure 4.8 : Profils des concentrations de Diclofénac dans les deux compartiments	36
Figure 4.9 : variation de la perméabilité de Diclofénac en fonctions du volume de TBP	37
Figure 4.10 : Cinétique et rendement d'extraction de Diclofénac dans la phase (1)	38
Figure 4.11 : Diffusion d'Diclofénac dans la phase de réception	38
Figure 4.12 : Cinétique et rendement d'extraction de Diclofénac dans la phase (1)	39
Figure 4.13 : Diffusion d'Diclofénac dans la phase de réception	39
Figure 4.14 : Cinétique et rendement d'extraction de Diclofénac dans la phase (1)	40
Figure 4.15 : Diffusion d'Diclofénac dans la phase de réception	40
Figure 4.16 : Effet de la concentration initiale de Diclofénac sur le flux de diffusion.	41
Figure 4.17 : Cinétique et rendement d'extraction de Diclofénac dans la phase (1)	42
Figure 4.18 : Diffusion d'Diclofénac dans la phase de réception	42
Figure 4.19 : Cinétique et rendement d'extraction de Diclofénac dans la phase (1)	43
Figure 4.20 : Diffusion d'Diclofénac dans la phase de réception	43
Figure 4.21 : Cinétique et rendement d'extraction de Diclofénac dans la phase (1)	44
Figure 4.22 : Diffusion d'Diclofénac dans la phase de réception.	44

Figure 4.23: Cinétique et rendement d'extraction de Diclofénac dans la phase (1)	45
Figure 4.24: Diffusion d'Diclofénac dans la phase de réception	45
Figure 4.25 : effet de PH sur la perméabilité de Diclofénac à travers PVC/TBP	46
Figure 4.26: Cinétique et rendement d'extraction de Diclofénac dans la phase (1)	48
Figure 4.27: Diffusion d'Diclofénac dans la phase de réception	48
Figure 4.28 : spectre IR de PVC seul (+THF)	49
Figure 4.29 : Spectre IR de PVC/TBP (compartiment I)	50
Figure 4.30 : Spectre IR de PVC/TBP (compartiment II)	51

Introduction générale

La pollution de l'eau par les substances pharmaceutiques est une grande menace pour la sécurité mondiale. Plusieurs études scientifiques ont révélé la présence des traces de produits pharmaceutiques dans l'eau. Une étude sur 139 cours d'eau dans 30 États menée par l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (EPA) et par U.S. Geological Survey a montré la présence de traces des médicaments d'ont 80 % des échantillons ainsi été retrouvées sont des traces de somnifères, d'antidépresseurs, de contraceptifs, d'aspirine et de la paracétamol, d'anti-inflammatoires, d'antiépileptiques, d'anticancéreux, de médicaments contre la tension artérielle et autres substances [1].

Parmi ces substances pharmaceutiques polluantes, il existe le Diclofénac connu comme un composé nocif de l'environnement et fréquemment détecté dans les rejets d'eau. De ce fait, il est considéré comme un micropolluant organique qui forme un grand risque aux populations aquatiques et d'oiseaux. Le rejet de ce médicament sous forme d'urine ou déchet pharmaceutique par le consommateur ou l'industrie pharmaceutique respectivement, nécessite le développement des techniques analytiques simples et moins coûteuses pour faciliter la détection et la lutte contre la pollution de l'environnement.

Malheureusement, la majorité des rejets de médicament non utilisés par les patients, au lieu de rapporter ceux-ci en pharmacie, les jettent soit dans leur toilette 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 chargées en produits pharmaceutiques tels que Diclofénac en utilisant une membrane liquide plastifiée constituée du polymère de base polyvinyle PVC et l'extractant solvant le 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,

Introduction générale

- ❖ 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 du Diclofénac à travers la MPP
 - 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 la technique d'analyse FTIR et par le calcul du 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.

1.Introduction

L'extraction par les membranes liquides plastifiées est une méthode de séparation qui utilise une substance liquide pour extraire des composés spécifiques d'un mélange. Cette technique est largement utilisée dans diverses industries, telles que la chimie, la pharmacie et la production alimentaire

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 [2]. 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

- **Lois de distribution**

La distribution du soluté entre les deux phases est régie par la variation de leurs potentiels chimiques. Le potentiel chimique en phase aqueuse est représenté par cette équation :

On note

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a \quad \text{Eq 1.1}$$

$$\bar{u} = \bar{u}^\circ + RT \ln \bar{a} \quad \text{Eq 1.2}$$

Avec :

μ : potentiel chimique en phase aqueuse,

μ° : potentiel chimique à l'état standard en phase aqueuse,

\bar{U} : potentiel chimique en phase organique,

\bar{U}° : potentiel chimique standard en phase organique,

a : activité thermodynamique du métal en phase aqueuse.

À l'équilibre d'extraction :

$$u = \bar{U} \quad \text{Eq 1.3}$$

D'où

$$\frac{\bar{a}}{a} = \exp\left[-\frac{\Delta\mu^\circ}{RT}\right] \quad \text{Eq 1.4}$$

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

Ainsi

$$\frac{\bar{a}}{a} = K_d \quad \text{Eq 1.5.}$$

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 :

$$a = c \times f_a \quad \text{Eq 1.6}$$

avec f_a : facteur d'activité

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

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

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

- **Coefficient de distribution**

L'équation 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 :

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

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 :

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

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

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

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

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

- **Facteur de séparation**

Solent 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 :

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

La séparation est d'autant plus efficace que le rapport $\alpha_{A,B}$ est différent de l'unité. La proportion d'un constituant **A** qui peut être extraite d'une phase aqueuse par un seul équilibrage 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 équilibrage 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 extractant et mécanismes d'extraction

La classification des extractant se fait en considérant à la fois leurs propriétés physico-chimiques, ainsi que les mécanismes d'extraction qu'ils induisent [3-4].

Ils sont groupés selon quatre types de réactions

1. Un échange de cations (extractant acides),
2. Une réaction de chélation (extractant acides - agents chélatants)
3. Un échange d'anions (extractant basiques),
4. Une réaction de solvation (extractant neutres)

Tableau 1.1 : Quelques exemple 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-éthyle -1-méthyle) -8-hydroxyquinoline)	Au (III)
Calixarènes	Cs(I), Au (III), Pb (II), Pb(V), Zn (II) ; Cd (II), Pb (II)
Aliquat 336 (tri-octyl méthyle ammonium chloride)	Pd (II), Cd (II)
TOPO (oxyde de tri -n-octyl phosphine)	Pb (II), Acides humiques, Phénol.
DBBP (DI-butyl butyle phosphonate)	As (V)
TOA (tri-n-cyclamine)	Zn (II), Cd (II), Cr (V)
TBP (tri-n-butyl phosphate)	Cu (II), Zn (II), Cd (II)

1.2.Principe d'extraction par solvation -Extractant neutres

Comme l'extraction par solvation -Extractant neutres c'est la bute de notre travail, donc on va détailler cette méthode.

Les atomes d'oxygène liés directement ou par l'intermédiaire d'atomes de phosphore où de soufre au squelette carboné d'un composé organique ont la faculté d'engager un doublet électronique dans une liaison de coordination avec les protons et certains atomes métalliques [5] Ce caractère "solvant" des atomes d'oxygène confère à la molécule organique qui les porte des propriétés extractives vis-à-vis des acides et des sels métalliques électriquement neutre (**Figure 1.1**).

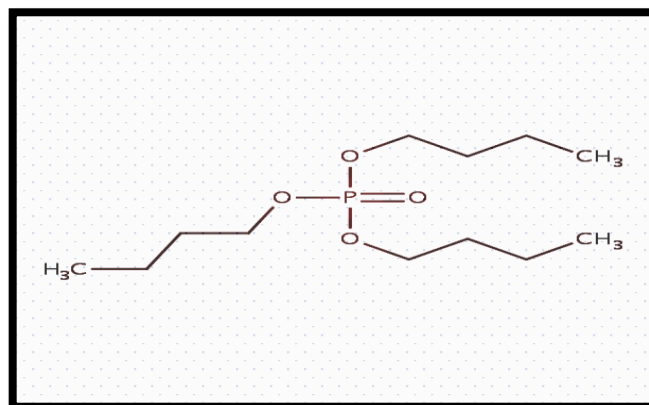


Figure 1.1 : Structure de l'Extractant organophosphoré TBP

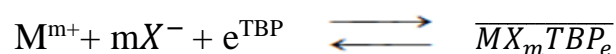
Le tableau 1.2 regroupe quelques propriétés physiques du TBP. L'extractant agit donc par son pouvoir donneur. C'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur - donneur avec des espèces chimiques neutres de la phase aqueuse

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 solvants et possèdent des propriétés extractives comparables

Tableau 1.2: Quelques propriétés physico-chimiques de TBP

Formule chimique	$C_{12}H_{27}O_4P$
Masse molaire (g/mol)	226,314
Température de fusion	$-79C^{\circ}$
Température d'ébullition	$293C^{\circ}$
Densité	0,976

L'extraction par TBP d'un cation métallique M et d'anion X, est décrite alors par l'équilibre suivant :



De cet équilibre découle l'expression de la constante

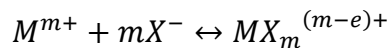
$$K_{eq} = \frac{[MX_m TBP_e]}{[M^{m+}] \times [X^-]^m [TBP]^e} \quad \text{Eq 1.14}$$

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

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

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 sol nos extractible de l'anion minéral X^- favorise aussi l'extraction.

Ci no tenons compte des équilibres successifs :



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

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

L'équation de log D permet de construire le droite log D=f (log [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 flux de diffusant à travers une membrane est généralement décrit par la loi de Fick, qui est donnée par :

$$J_M = \frac{\Delta n_m}{s \times \Delta t} = \frac{D_{Dif} \Delta C}{e} = P \times \Delta C \quad \text{Eq 1.17}$$

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

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

Cependant, si la membrane a une certaine perméabilité, cela peut affecter le flux de diffusant. Dans ce cas, le flux est décrit par la loi de Fick avec une correction de perméabilité, donnée par :

$$J_M = P \times c_{ini} \quad \text{Eq 1.18}$$

$$\ln \frac{c_{ini}}{c_t} = P \cdot \frac{s.t}{v_A} \quad \text{Eq 1.19}$$

Avec :

V_A : volume de la demi-cellule (1) de la phase d'alimentation,

C_t : concentration d'espèce diffusante au temps t ,

t : Temps.

Où P est la perméabilité de la membrane, qui est définie comme la constante de proportionnalité entre le flux de diffusant et la différence de concentration à travers la membrane. La perméabilité est souvent exprimée en unité de cm/s . Le calcul de la perméabilité d'une membrane peut être effectué en mesurant le flux de diffusant à travers la membrane pour une différence de concentration donnée et en utilisant la loi de Fick avec correction de perméabilité pour calculer la valeur de P . Il est important de noter que la perméabilité dépend de plusieurs facteurs, tels que la taille des molécules diffusantes, la structure de la membrane et la température. Par conséquent, des conditions expérimentales bien définies doivent être utilisées pour mesurer la perméabilité avec précision.

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

$$\ln \frac{c_{ini}}{c_t} = f(t) \quad \text{Eq 1.20}$$

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

$$E_{diff} (\%) = \frac{c_{diff}}{c_{ini}} \quad \text{Eq1.21}$$

2. Introduction :

Est appelé membrane tout matériau qui mis sous la forme de films minces (0,05 mm à 2 mm) à la propriété d'opposer une résistance sélective au transfert des différents constituants d'un fluide liquide ou gazeux et donc de permettre la séparation de certains des éléments (particules, solutés ou solvants) composant ce fluide. Et elle économique en énergie et respectueuse de l'environnement

2.1 Définition :

Une membrane est une couche mince de la matière condensée ayant des propriétés physiques et mécaniques propres. Elle permet le passage sélectif de certains composés sous l'action d'une force agissante. Ces forces de transfert peuvent être :

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

La partie du mélange retenue par la membrane est appelée retentat et ce qui traverse cette dernière est appelée perméat.

Une membrane peut avoir une structure homogène ou hétérogène, symétrique ou asymétrique. Elle peut être solide ou liquide et composée de matière organique ou inorganique. Elle peut aussi être neutre ou peut porter des charges positive ou négatives, ou des groupements fonctionnels avec des liaisons spécifiques ou des capacités de complexation [6].

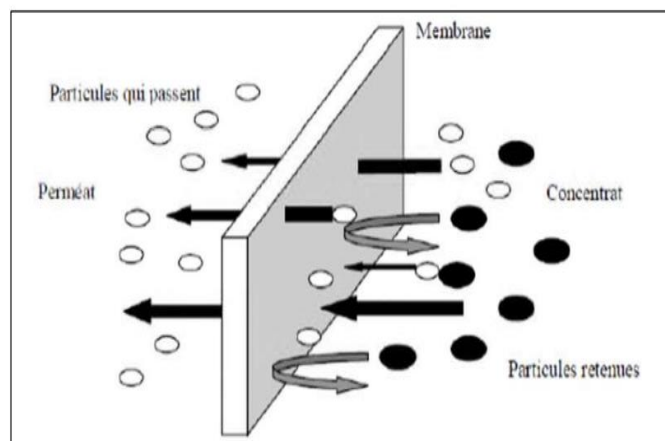


Figure 2.1 : Schéma d'une membrane sélective

2.2 Différents types de membranes :

Le transport membranaire est un flux de molécules chimiques qui va être mesurer en termes de flux de matériel à travers une unité de surface par unité de temps. Selon la composition de la membrane et des deux phases (source et réceptrice) on distingue différents types de transport :

➤ Membranes asymétriques ou anisotropes :

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

Les techniques de fabrication de ces membranes limitent l'épaisseur des films jusqu'à 20 μm 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 [7].

➤ 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 [7].

➤ 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 [8].

➤ **Membranes non poreuses-denses :**

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, qu'est contrôlée par la diffusion et la solubilité à l'intérieur de la membrane.

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

De telles membranes sont principalement utilisées dans la séparation des gaz, la pervaporation et la séparation par osmose inverse. Généralement, ce type de membranes possède une morphologie anisotrope afin d'améliorer le flux [7].

➤ **Membranes liquides :**

Une membrane liquide (ML) se définit comme une phase organique non miscible à l'eau, séparant deux milieux aqueux et permettent le passage de certaines espèces chimiques d'une phase d'alimentation vers une phase réceptrice.

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

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

- ❖ La diffusion du soluté dans le film aqueux (de phase1).
- ❖ 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 2.2) :

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

Tous les autres types de membranes liquides peuvent être classés dans ces catégories.

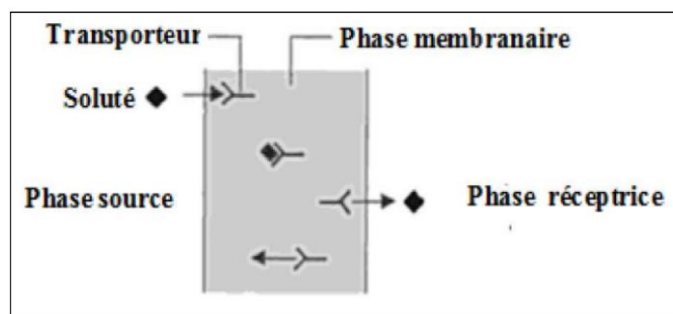


Figure 2.2.: Schéma représentatif d'un procédé utilisant une membrane liquide

2.3. Systèmes de membranes liquides :

2.3.1 Membranes liquides supportées (MLS) :

Une membrane liquide supportée est un système constitué d'un support polymère microporeux inerte où les pores sont imprégnés avec un solvant organique immiscible à l'eau et contenant un ligand hydrophobe adéquat comme transporteur des espèces chimiques à séparer **Figure 2.3**

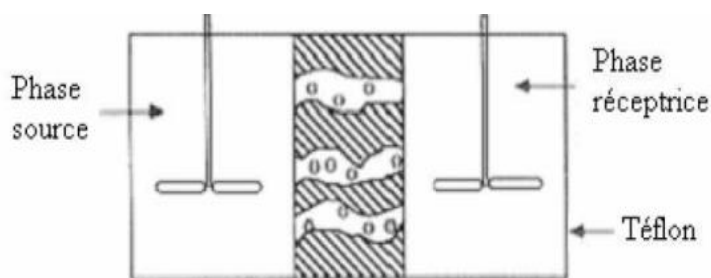


Figure 2.3 : Membrane liquide supportée

Elles sont applicables à la séparation et à la concentration de métaux toxiques à partir de solutions aqueuses diluées. Dans la littérature beaucoup de travaux de séparation et de récupération de métaux contenus dans des solutions aqueuses de compositions différentes, ont été réalisés avec ce type de membrane. Comme exemples, nous citerons l'extraction des ions métalliques [9-10] et de métaux précieux [11-12]

2.3.2 Membranes liquides émulsionnées (MLE) :

Elles sont élaborées en mettant en contact une première phase aqueuse (phase réceptrice) avec une solution organique constituée d'un solvant dans lequel sont dissous un tensioactif et un extractant. Le tensioactif est utilisé pour obtenir une émulsion qui assure l'encapsulation de la phase aqueuse dans la phase organique. L'émulsion ainsi obtenue est mise en contact avec une deuxième phase aqueuse (phase d'alimentation). Le transfert des constituants se fait de l'extérieur de l'émulsion vers l'intérieur. Cette technique fait l'objet de notre étude [13].

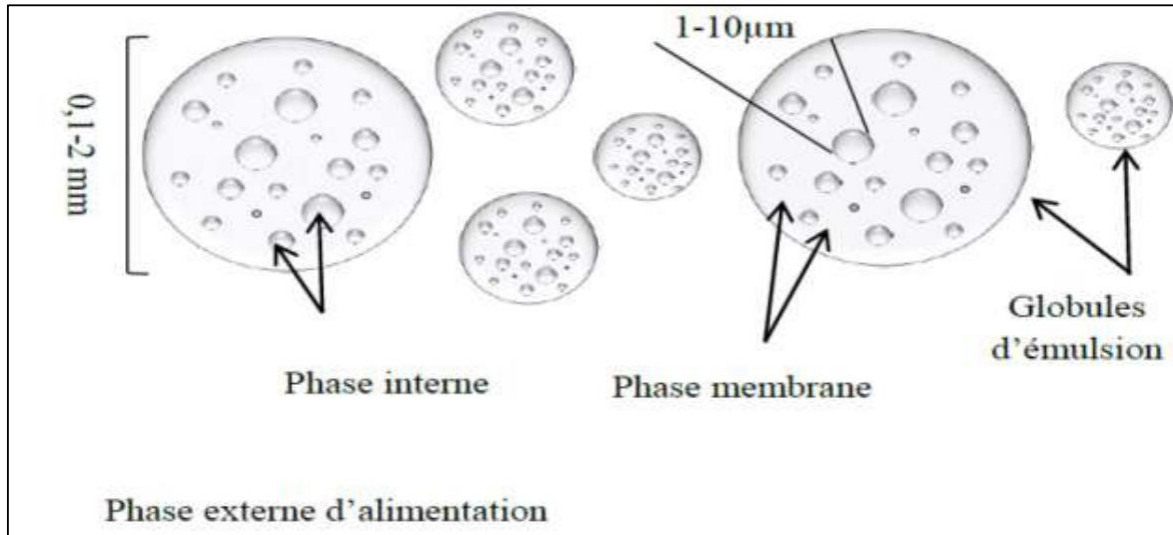


Figure 2.4 : Système de membrane liquide émulsionnée

2.3.3 Membranes liquides épaisses(volumiques) (MLV) :

Ce type de membrane liquide est le plus utilisé à l'échelle du laboratoire dont le but de tester de nouveaux procédés séparatifs ou bien améliorer l'efficacité des systèmes déjà existant. Elles consistent en un volume d'une phase liquide organique homogène mise en contact avec deux solutions aqueuses. Selon que la phase organique est plus ou moins dense que la phase aqueuse, on distingue deux montages représentés respectivement par

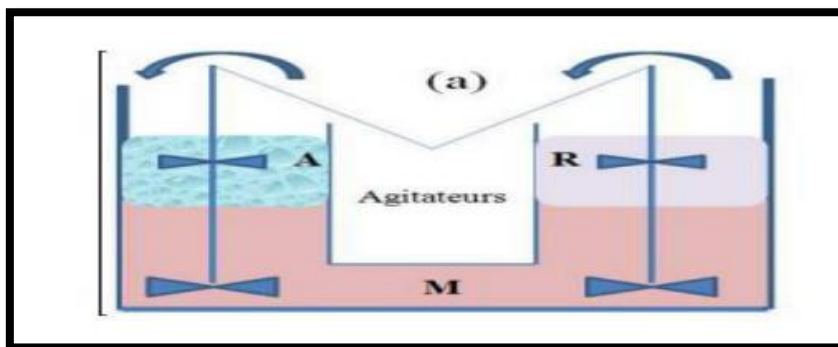


Figure 2.5 : Schéma général d'une membrane liquide volumique.

A : phase d'alimentation

R : phase réceptrie

M : membrane

Les phases aqueuses et organiques sont agitées séparément pour éviter leur mélange. Un nombre important de travaux mettant en œuvre ce type de membranes à été réalisé. Ils sont consacrés à l'étude de la séparation et de la récupération des ions métalliques contenus dans des solutions aqueuses de natures différentes en utilisant différents extractants. Parmi ces travaux on peut citer : la récupération du chrome (VI) et de l'uranium avec des calixarènes comme transporteur [14-13], extraction et transport du chrome (VI) par le triphénylphosphine (TPP) [13-15], la récupération du bismuth [13].

Dans ce type de système, le volume de la phase membranaire est important par rapport aux phases aqueuses, ce qui nécessite l'utilisation d'une quantité importante d'agents transporteurs

2.4 Mécanisme de transport à travers les membranes liquides :

Le mécanisme de transport est décrit par un modèle simple (**Figure 2.6**).

- ✓ Complexion du côté de la solution d'alimentation épurée.
- ✓ Formation de paires d'ions.
- ✓ Diffusion à travers la membrane.
- ✓ Dé complexation du côté de la solution de dés extraction [8]

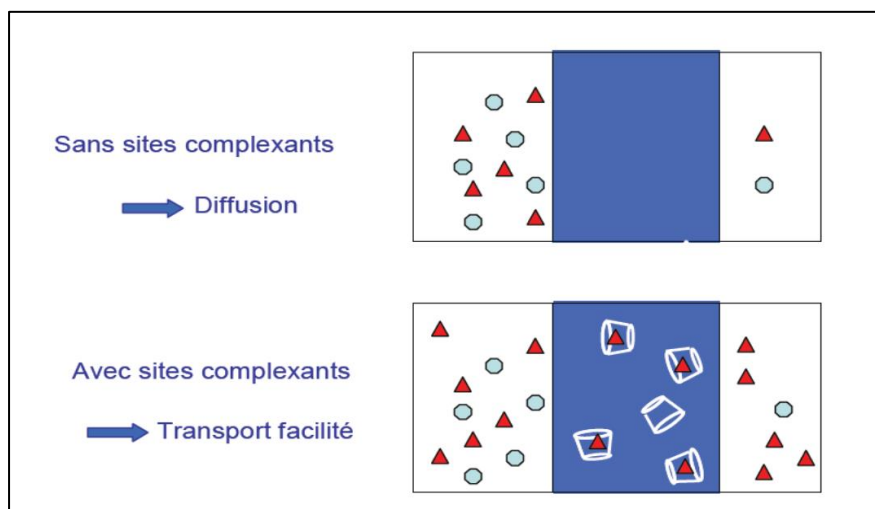


Figure 2.6 : Schéma du mécanisme du transport membranaire

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, $DG < 0$. 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 [8]

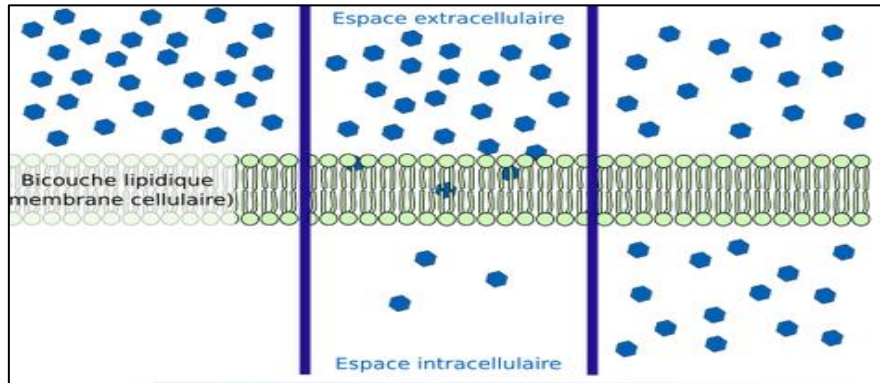


Figure 2.7 : transport passif

2.4.2 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 [8].

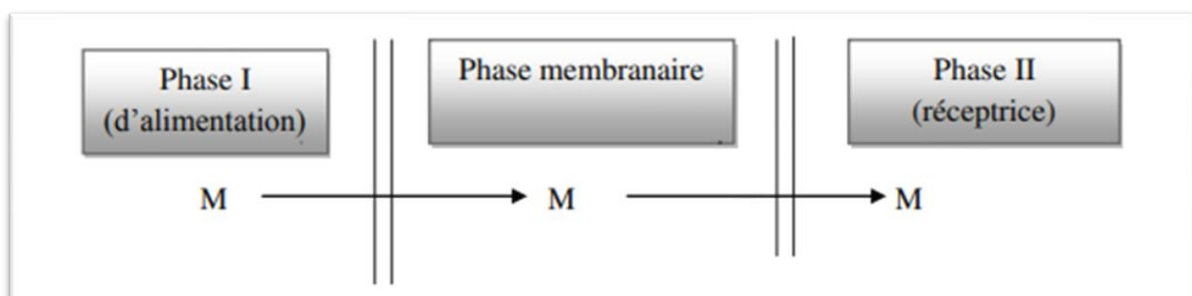


Figure 2.8 : facilité simple

2.4.3 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 cotransport, soit par le contre transport afin de maintenir l'électro neutralité dans la membrane [8].

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 2.8).

L'espèce A est transportée dans le sens opposé de son gradient de concentration [8].

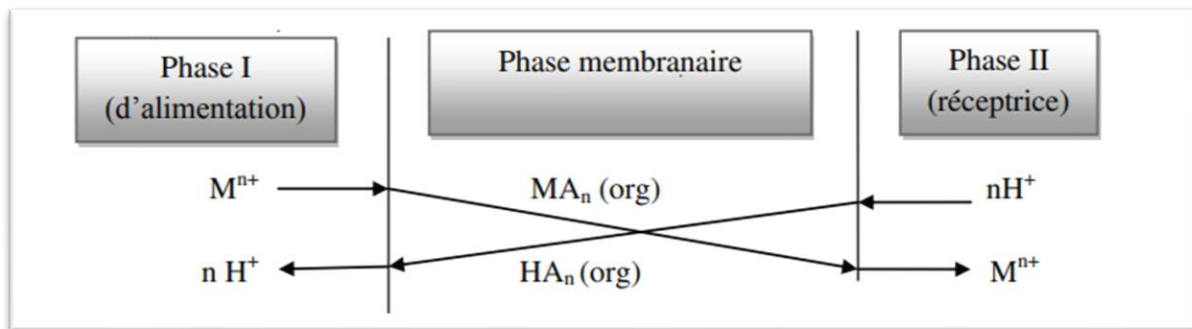


Figure 2.9 : Contre transport

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 (Figure2.10).

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 [8].

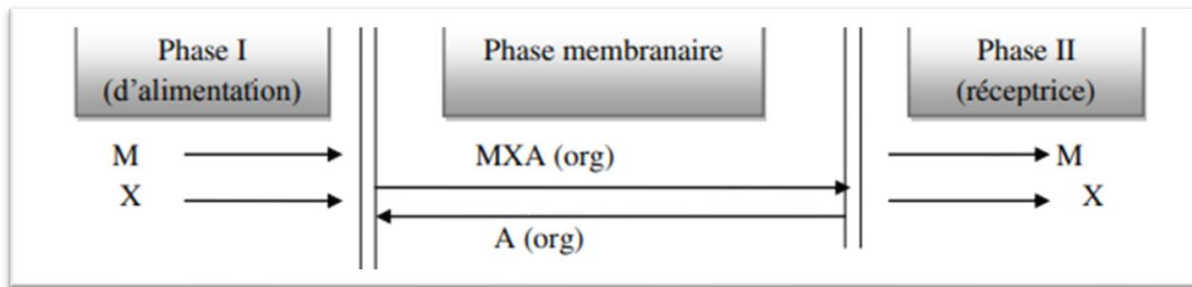


Figure 2.10 : Schéma du Co-transport.

2.5 Membrane polymériques plastifier MPP ou liquide plastifiées MLP :

Récemment, les membranes MPP ont attiré une attention considérable dû à la leurs Avantage par rapport aux membranes MLS (membrane liquide supportées) et MLE (Membrane liquide émulsion) pour le transport des ions métalliques [16,17] 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 [17,18]. Elles sont appliquées à L'extraction d'ions métalliques et de petites molécules organiques [16].

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 [17].

2.5.1. Différents constituants d'une membrane polymérique plastifié 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) [17,2] et le tri acétate de cellulose (TAC) [17, 17,20] sont les deux polymères majeurs utilisés dans la plupart des études concernant les membranes MPP menées jusqu'à présent.

KOZLOWSKI et *WALKOWAK* [21] ont comparé les flux de transport du chrome (VI) obtenus par les MPP à base de PVC et de TAC contenant le trioctylamine (TOA) comme Extractant, ils ont observé une efficacité plus faible de transport à travers les MPP de Chlorure de polyvinyle (PVC) poudre faible concentration en TOA. La meilleure efficacité de transport qui a été enregistrée pour la membrane à base de TAC a été attribuée au caractère plus hydrophile du TAC.

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 [17, 21].

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.

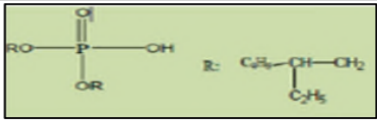
c) Transporteur

Le transport à travers les MPP se fait grâce à un extractant qui joue le rôle d'un complexe 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 formées [17].

2.5.2 Transporteur et extractant utilisé dans ce travail

Comme extractant (plastifiant) nous avons utilisé le (TBP) (Acide di-2-éthylhexyl Phosphorique) est un liquide visqueux incolore. Le (tableau 3.2) résume quelques propriétés physico-chimiques de cet acide [22,23].

Tableau 2.1 : Les caractéristiques du (TBP).

Formule	C ₁₆ H ₃₅ O ₄ P
Structure chimique	
Masse molaire	322,43 g / mol
Densité	0,976
T° fusion	- 50 °C
T° d'ébullition	393 °C
Indice de réfraction à 25 °C	1,4418

C'est un agent très stable à des températures relativement basses (≤ 60 °C).il peut être utilisé ainsi pendant plusieurs mois dans les opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition [24].

Est insoluble dans les solutions aqueuses mais très soluble dans les solvants organiques

2.5.3 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

[35]. Récemment des auteurs travaillant dans ce domaine [26] ont proposé un transport différent des trois mécanismes donnés précédemment et schématisé sur la **figure 2.10**. 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 [27]. 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.

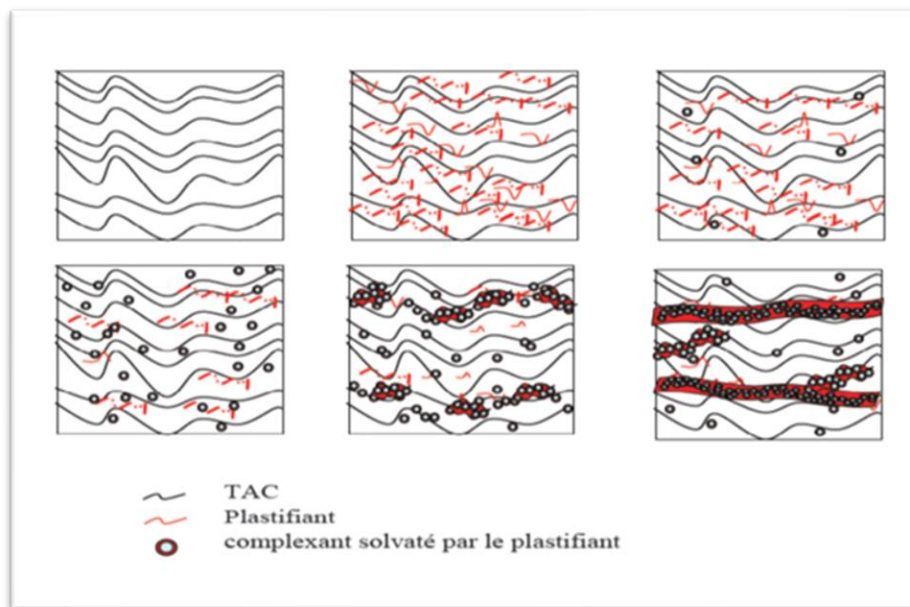


Figure 2.11 : Mécanisme de transport à travers une MLP basé sur la coalescence de domaine liquide

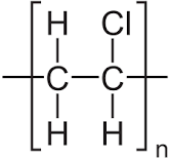
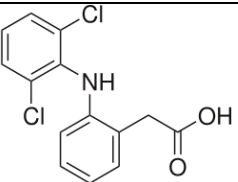

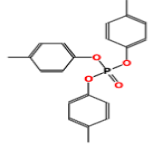
3.Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons le matériel et les produits chimiques utilisés dans cette étude. Nous décrivons également les techniques expérimentales utilisées, le mode de préparation des membranes, le protocole des expériences de transport et les méthodes d'analyse et de caractérisation utilisées.

3.1. Produits chimiques utilisés :

Afin d'élaborer les différentes membranes et préparer les déverser solutions aqueuses dans les différentes conditions expérimentales, les solutions de Diclofénac ont été préparées par la dilution d'un solution mère préparée par la masse de 0.5g Diclofénac dans un volume de 500ml d'eau distillée, les produits chimiques avec leurs différentes propriétés regroupés dans le **tableau 3.1**. Ont été utilisés.

Tableau 3.1 : produits chimique utilisée

Produit	Formule chimique	Structure	Pureté	Densité	Fournisseur
Polychlorure De vinyle (PVC)	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$		99%	1.25	LACOVYL PVC
Diclofénac	Acide 2- éthanoïque $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_2$		99%		Fourni par Saidal
Tétra hydro furane (THF)	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$		99,9%	2.5	SUPLO
Tri butyle phosphate (TBP)	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$		>97%	0.976	Fluka

3.2. Préparation des membranes polymériques plastifiées

Les membranes utilisées dans ce travail ont été élaborées au sein de notre laboratoire selon le protocole rapporté par Sugiura et décrit par White et al., [28,29] comme suit :

- Dissoudre une masse de 1g PVC dans 30 mL de THF et laisser bien mélanger sous agitation (2h-3h) jusqu'à la dissolution totale du PVC.
- Après la dissolution totale, on ajoute sous agitation une quantité donnée de TBP qui joue les deux rôles de transporteur et de plastifiant en même temps.
- Après un temps d'agitation supplémentaire de 1 heure, la solution ainsi obtenue est versée dans une boîte de pétri en verre de 10cm de diamètre couvert 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 pendant 24 heures. La membrane obtenue est enlevée ensuite délicatement de la boîte de pétri, en utilisant un cutter et une pince à membranes.

3.3. Application des MPP élaborées dans le traitement d'une solution synthétique du Diclofénac

Le Diclofénac est un composé chimique organique de la famille des acides phénylacétiques. Sa formule chimique est $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ et son nom IUPAC est acide 2-[(2,6-dichlorophényl) amino] benzoïque.

Le Diclofénac est un dérivé de l'acide carboxylique qui possède un noyau benzénique avec une chaîne latérale phénylacétique. La présence de deux groupes chloro sur le noyau benzénique confère au diclofénac des propriétés anti-inflammatoires, analgésiques et antipyrétiques. Le groupe amine en position para de la chaîne phénylacétique est responsable de l'activité inhibitrice de la cyclo-oxygénase, une enzyme impliquée dans la production de prostaglandines, des substances qui causent l'inflammation, la douleur et douleur et la fièvre.

Le diclofénac est disponible sous forme de sels, tels que Diclofénac de sodium ou le diclofénac de potassium, qui sont plus solubles dans l'eau que le composé parent. Ces sels sont souvent utilisés dans les formulations médicamenteuses pour faciliter la dissolutions et l'absorption du Diclofénac dans l'organisme.

Il est important de suivre les instructions de dosage et les recommandations de votre médecin de votre pharmacien pour minimiser le risque d'effets secondaires indésirables. Les effets secondaires courants du diclofénac peuvent inclure des maux d'estomac, des nausées, des vomissements, des étourdissements, des maux de tête et des éruptions cutanées.

Le diclofénac peut également interagir avec d'autres médicaments et peut ne pas convenir à certaines personnes, en particulier celles qui ont des antécédents de maladie cardiaque d'ulcères d'estomac ou d'autres problèmes de santé. Il est donc important de discuter de l'utilisation de diclofénac avec votre médecin ou votre pharmacien si vous avez des préoccupations ou si vous prenez d'autres médicaments.

Le diclofénac est un médicament qui peut causer des effets néfastes sur l'environnement lorsqu'il est rejeté dans les égouts ou dans l'environnement naturel. En particulier, le diclofénac peut avoir un impact sur les écosystèmes aquatiques, tels que les rivières et les lacs, où il peut se retrouver suite à l'élimination des déchets humains.

Les animaux aquatiques tels que les poissons peuvent être affectés par la présence de diclofénac dans leur environnement, car il peut altérer leur comportement, leur croissance et leur reproduction. Il peut également être absorbé par les plantes et les algues, entraînant une bioaccumulation dans la chaîne alimentaire.

Il est donc important de ne pas jeter les médicaments non utilisés ou périmés dans les toilettes ou les éviers, mais de les rapporter à une pharmacie ou à un centre de collecte de médicaments. Les fabricants de médicaments peuvent également mettre en place des programmes de retour ou de recyclage pour éviter la libération de Diclofénac dans l'environnement

3.3.1. Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'extraction et transport du Diclofénac :

Les expériences d'extraction et 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 40ml d'une solution aqueuse synthétique de Diclofénac dans le cas du transport simple.

Le compartiment (II) ou de réception reçoit 40ml d'une solution aqueuse réceptrice, afin de faciliter la décomplexation des espèces complexes organique formées avec l'extraction (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 temps $t=0$ correspond au démarrage de celle-ci. La surface active et l'épaisseur de la membrane sont respectivement $s=10\text{cm}^2$ et $e=199\ \mu\text{m}$.

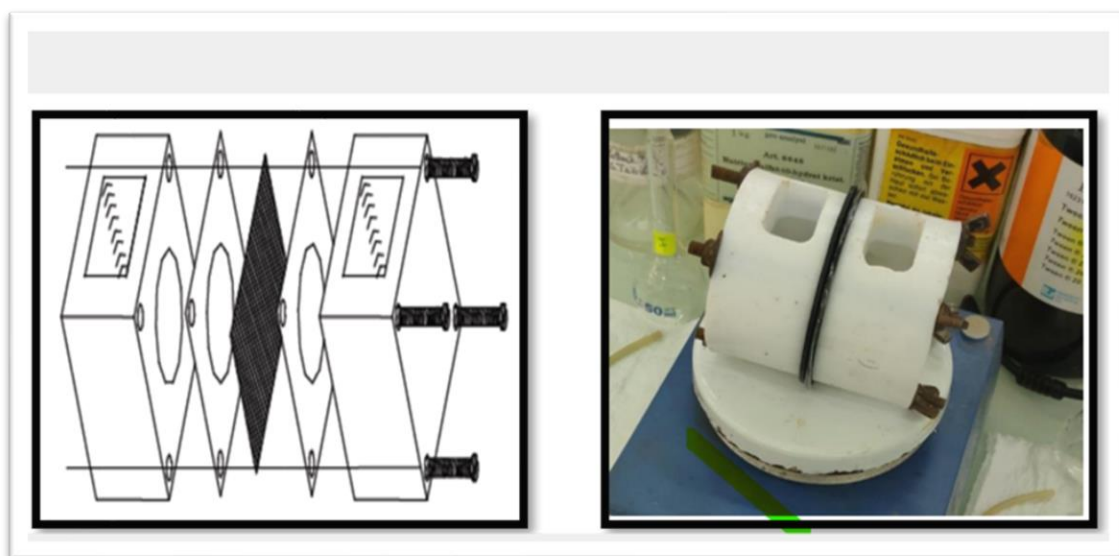


Figure 3.1 : Schéma de la cellule de transport utilisée

Les flux de transport de Diclofénac à travers la MLP sont déterminés en suivant la variation de sa concentration en fonction du temps dans les compartiments source et de réception, en effectuant des prélèvements successifs des deux phases aqueuses à des intervalles de temps bien déterminés pour être analysés (relation 1.6 1.7 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 Diclofénac à travers des membranes liquides plastifiées constituée de TBP comme phase organique extractant 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 initial de diclofénac dans la phase d'alimentation

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 Diclofénac à travers la membrane PVC / TBP

L'objectif de cette étude est transport de Diclofénac à inclusion dans un système batch. Les membranes polymères à inclusions sont à la base de PVC/TBP à différents rapports ont été préparés par la méthode d'évaporation de solvant et caractérisée par différentes méthodes à savoir l'angle de contact et leur épaisseur a été déterminé Une optimisation des différents facteurs pour les deux réponses a été faite.

3.4.1. Effet du volume de TBP sur la diffusion du Diclofénac

Sachant que le transporteur joue un rôle important dans le transport des espèces Diclofénac à travers la membrane liquide plastifie. Pour cela, nous avons envisagé de suivre l'évolution de la concentration de Diclofénac dans le compartiment (I), le compartiment (II) et la phase membranaire organique en fonction de la quantité de l'extraction 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 Diclofénac de concentration initiale

$C_{ini} = 10 \text{mg. L}^{-1}$ à pH de 5 alors que le compartiment (II) reçoit une solution d'eau distillée.

Différents échantillons de membranes liquides plastifiées PVC/TBP de différents volumes de TBP (0.1 :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 0.5 mL de chacune des deux phases aqueuses à des intervalles de temps bien déterminés sont effectués et analysés, pour déterminer la concentration de Diclofénac dans les deux compartiments, par UV-Visible à la longueur d'onde d'absorption appropriée de Diclofénac.

3.4.2. Effet de la nature de la phase de réception sur la perméabilité du Diclofénac

Dans la présente étude, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de la concentration initiale de Diclofénac 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 Diclofénac dans la phase d'alimentation choisie est 50, 100 et 200 mg. L⁻¹. Les mêmes étapes de prélèvement et d'analyse et de calculs ont été effectuées que précédemment.

3.4.3. Influence du pH de la solution d'alimentation sur le transport du Diclofénac

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

Pour cela, nous avons varié le pH de la solution source comme suit : 2, 4, 6, 9 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 est mesuré par un pH-mètre de OHAUS, muni d'une électrode en verre combinée.

3.5. Caractérisation des membranes liquides plastifiées élaborées par FTIR

Des échantillons de fines feuilles de PVC, de PVC/TBP et PVC/TBP chargée en Diclofénac à partir d'une solution aqueuse Diclofénac à 10 (mg. L⁻¹), ont été caractérisés 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.

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 chargée en Diclofénac ainsi que les résultats de l'étude paramétrique de l'extraction et le transport de la Diclofénac seule ensuite en présence d'autres espèces telles que le , NaOH , HCL , NO_2CO_3 à travers la MLP PVC/TBP.

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

4.1. Étude paramétrique de l'extraction et du transport Diclofénac 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 $\ln \frac{[\text{Diclofénac}]_{ini}}{[\text{Diclofénac}]_{fin}}$ 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 nature de la phase de réception

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

Dans le but d'obtenir la solution de réception appropriée, trois types de solutions communément utilisées ont été choisies ; L'hydroxyde de sodium NaOH, L'acide chlorhydrique HCl et de l'eau.

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

Nous observons aussi que sur chaque représentation A, B et C, les deux courbes ne tendent pas vers zéro après un temps de 100 minutes de transport et un état stationnaire est atteint au bout de quelques minutes seulement.

Les résultats obtenus montrent que la solution de H₂O est plus efficace que NaOH, HCl pour améliorer le transport de Diclofénac à travers PVC/TBP. L'extraction et la perméation de Diclofénac sont plus élevées H₂O comparé avec NaOH et HCl.

La diffusion de Diclofénac dans le compartiment (II), est plus importante dans le cas de H₂O, peut être expliquée par la décomplexations favorisée à la deuxième interface membrane-phase aqueuse (II) en présence de H₂O [30].

Par conséquent, une solution de H₂O a été choisie comme solution de réception pour le reste de notre travail.

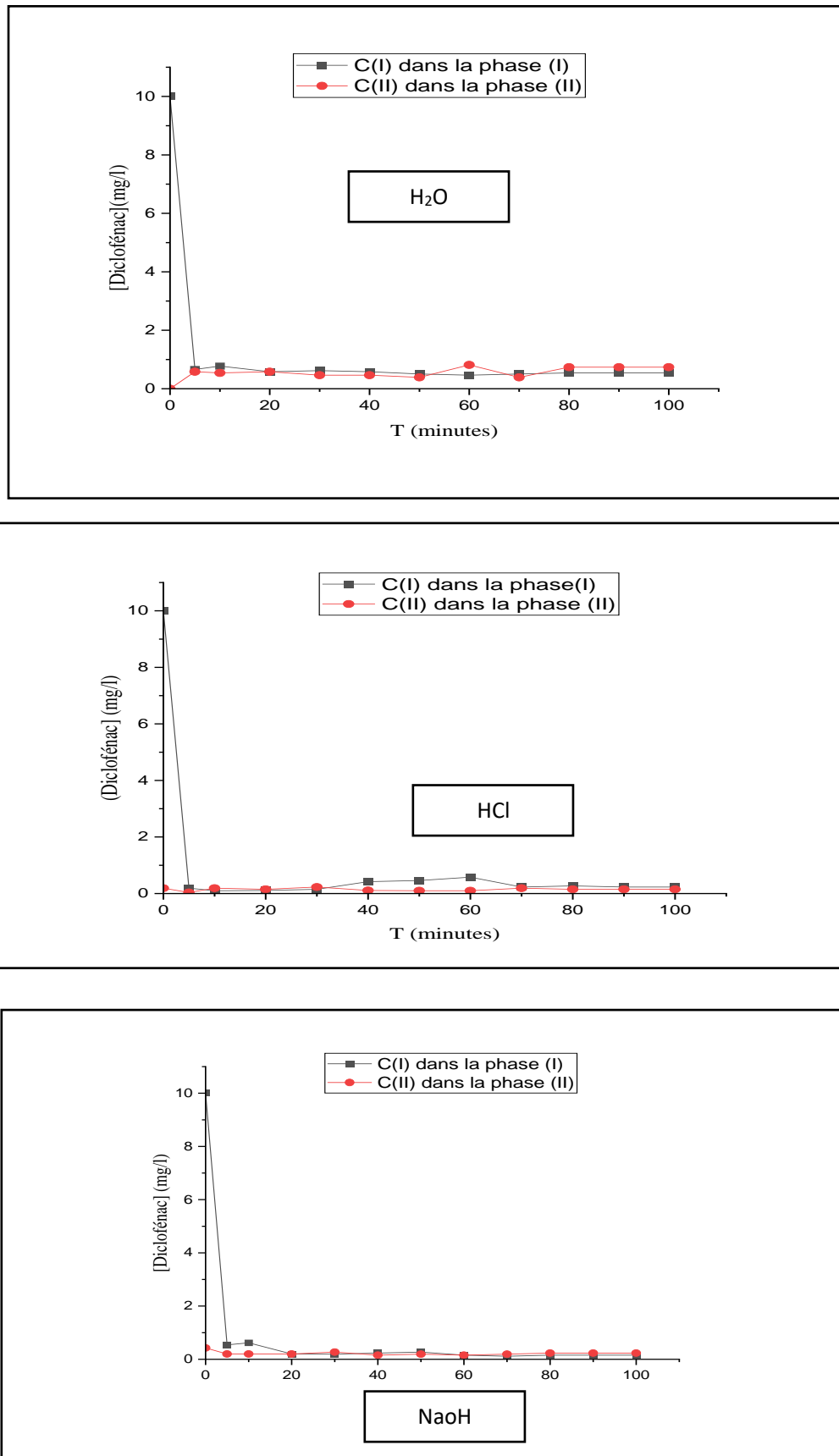


Figure 4.1 : Variation de la concentration de Diclofénac dans les deux compartiments (I) et (II)

4.1.2 Effet de la quantité de TBP

Rappelons-nous que la gamme du volume de TBP est : 0,1 ; 0.5 ; 1 mL et le pH de la solution d'alimentation est celui de la solution aqueuse synthétique Diclofénac préparée et qui est au voisinage de 6.08 avec une concentration initiale en Diclofénac $C_{ini} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$. Les résultats obtenus (**Figure 4.2** jusqu'au **4.7**) montrent que la cinétique d'extraction et du transport de Diclofénac 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 99.99% 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%.

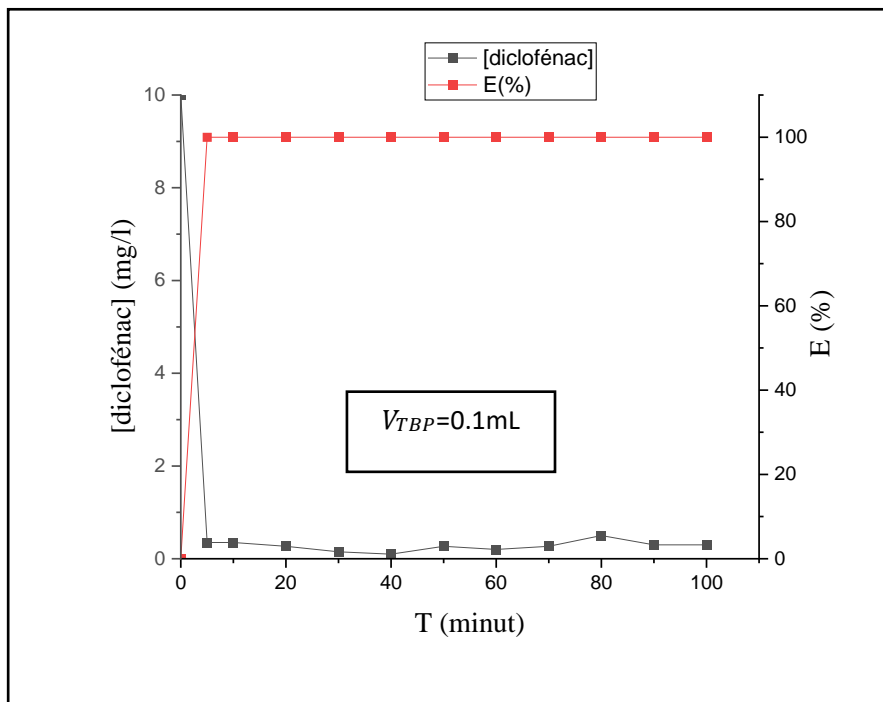


Figure.4.2 : Cinétique et rendement d'extraction de Diclofénac dans la phase (1)

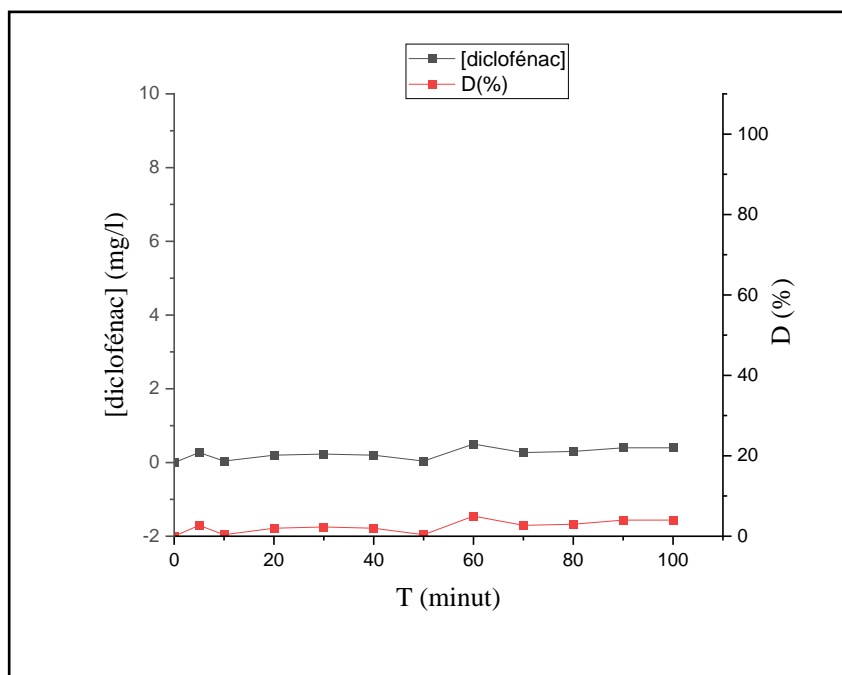


Figure.4.3 : Diffusion d'Diclofénac dans la phase de réception

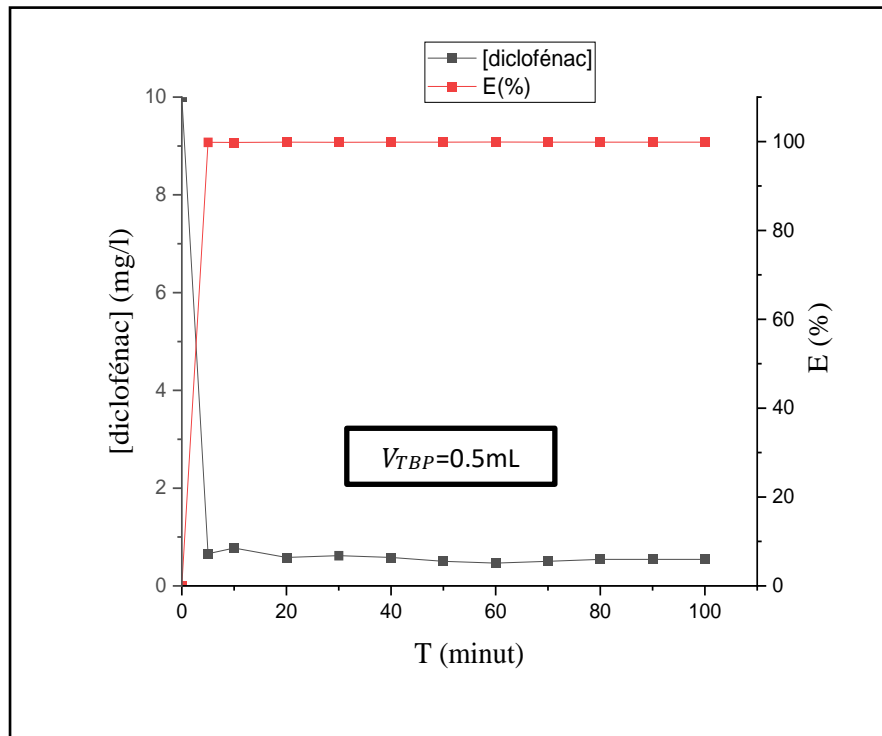


Figure 4.4: Cinétique et rendement d'extraction de Diclofenac dans la phase (1)

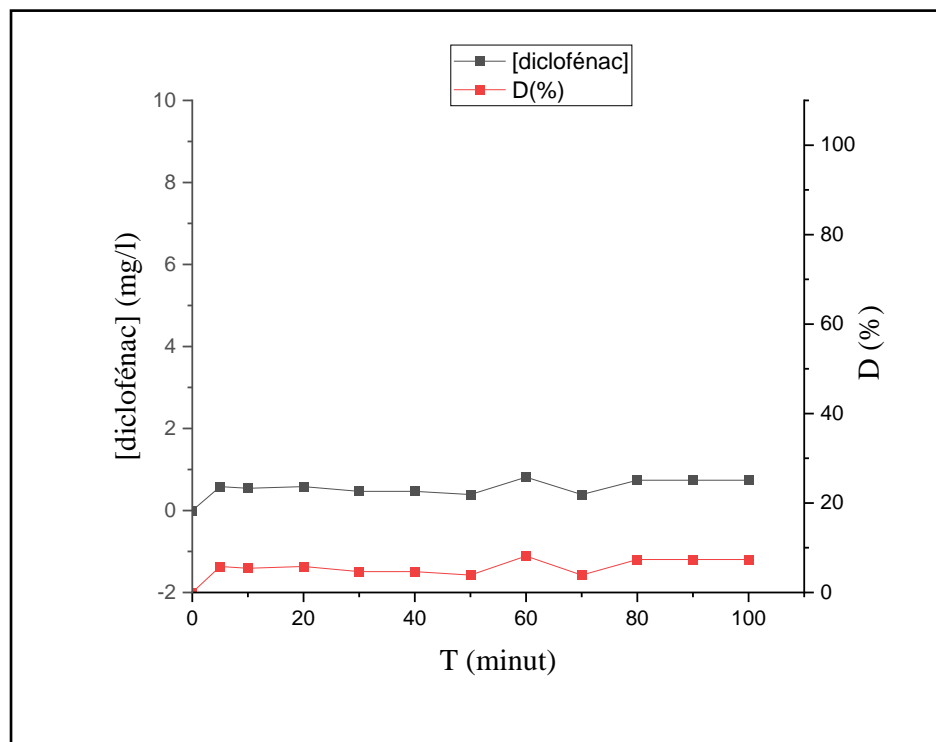


Figure 4.5: Diffusion d'Diclofenac dans la phase de réception

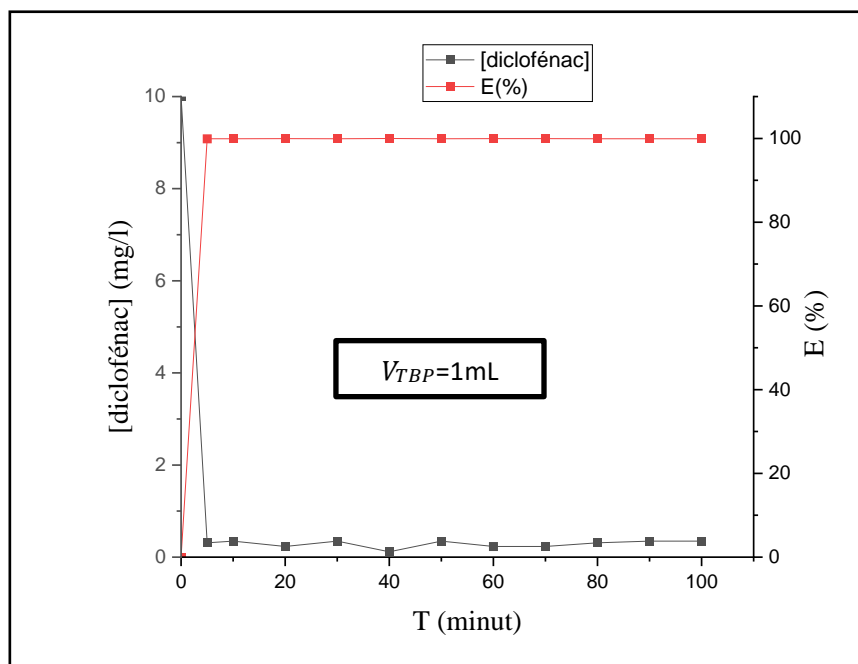


Figure 4.6: Cinétique et rendement d'extraction de Diclofénac dans la phase (1)

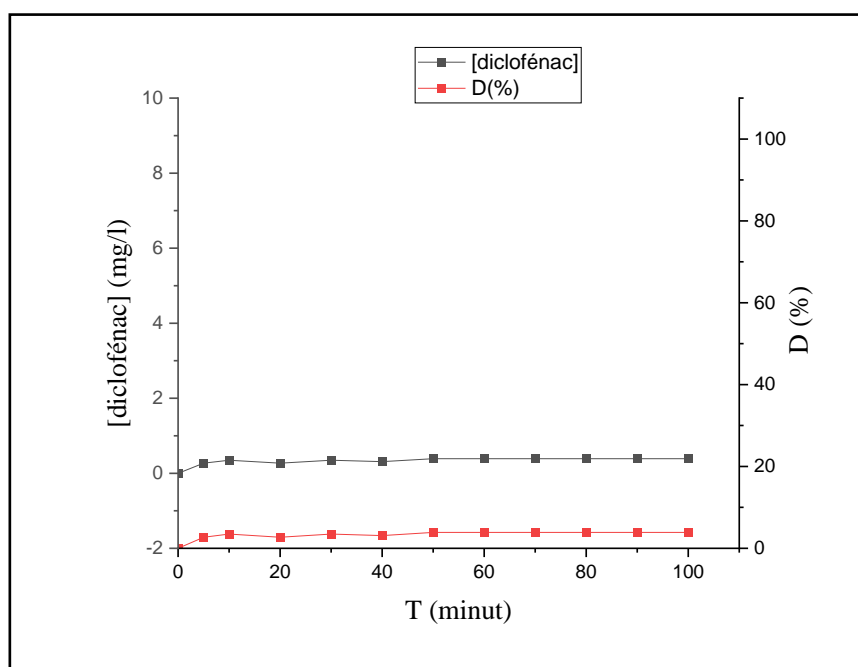


Figure 4.7 : Diffusion d'Diclofénac dans la phase de réception

Les résultats illustrés sur la **figure 4.8** confirment bien les propriétés du transporteur TBP puisque la concentration de Diclofénac diminue dans la phase d'alimentation et augmente dans la phase réceptrice. Nous observons sur chaque représentation de la figure 4.8 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 Diclofénac accumulée dans la membrane. La symétrie des deux courbes montre qu'une quantité importante de Diclofénac complexée par TBP sous forme d'un complexe de diclofénac TBP reste accumulée dans la membrane.

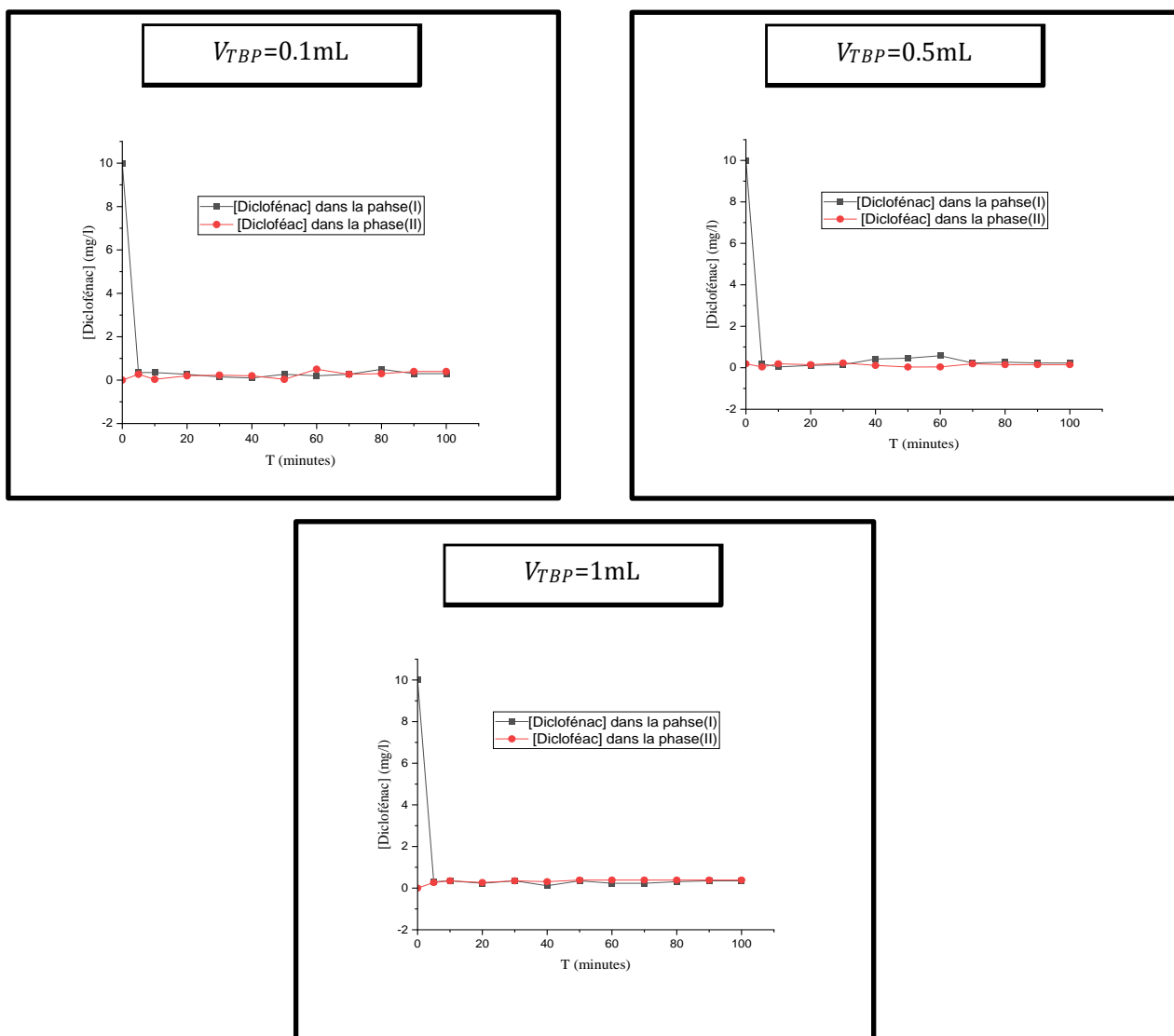


Figure 4.8 : Profils des concentrations de Diclofénac dans les deux compartiments

Pour évaluer la perméabilité de la membrane vis-à-vis de Diclofénac, nous avons calculé puis tracé le coefficient de perméabilité en fonction du volume de TBP. La (figure 4.9) illustre les résultats obtenus.

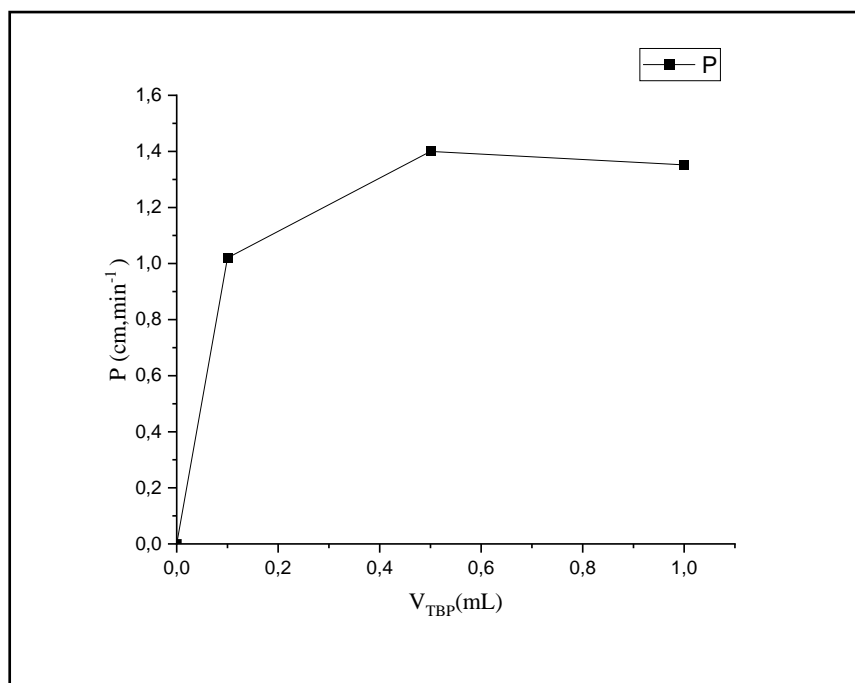


Figure 4.9 : variation de la perméabilité de Diclofénac en fonctions du volume de TBP

4.1.3 Effet de concentration initial de Diclofénac :

Les résultats représentés sur les (figures allant de 4.10 jusque 4.15) montrent que la cinétique d'extraction et de diffusion de Diclofénac travers PVC/TBP pour différentes valeurs de concentrations initiales en Diclofénac est rapide. L'équilibre est atteint au bout de quelques minutes seulement (10-15min). Les rendements d'extraction tournent autour de 99.99%. Ceux de la diffusion ne dépassent pas 20% quelques soit la concentration initiale de Diclofénac

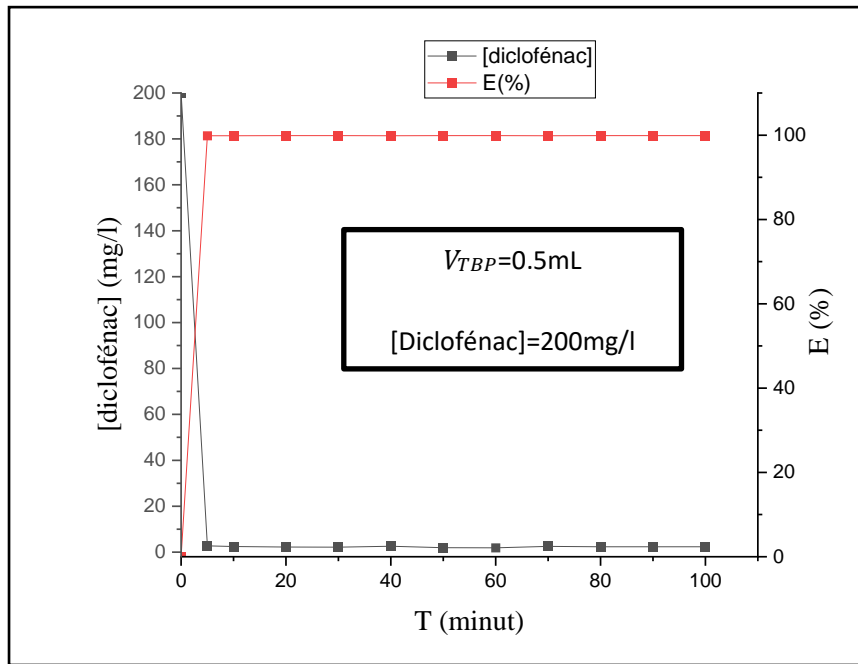


Figure 4.10: Cinétique et rendement d'extraction de Diclofénac dans la phase (1)

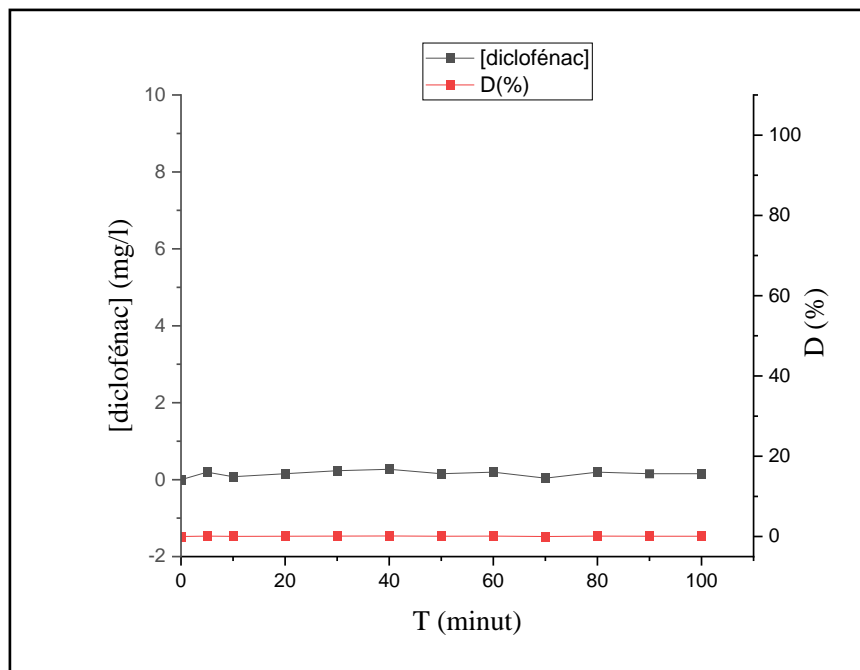


Figure 4.11: Diffusion d' Diclofénac dans la phase de réception

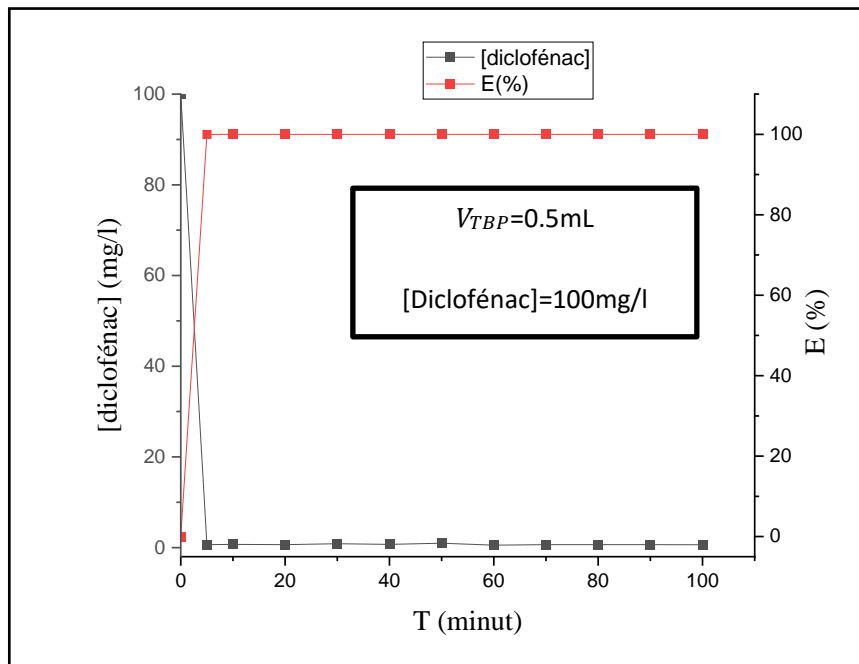


Figure 4.12 : Cinétique et rendement d'extraction de Diclofénac dans la phase (1).

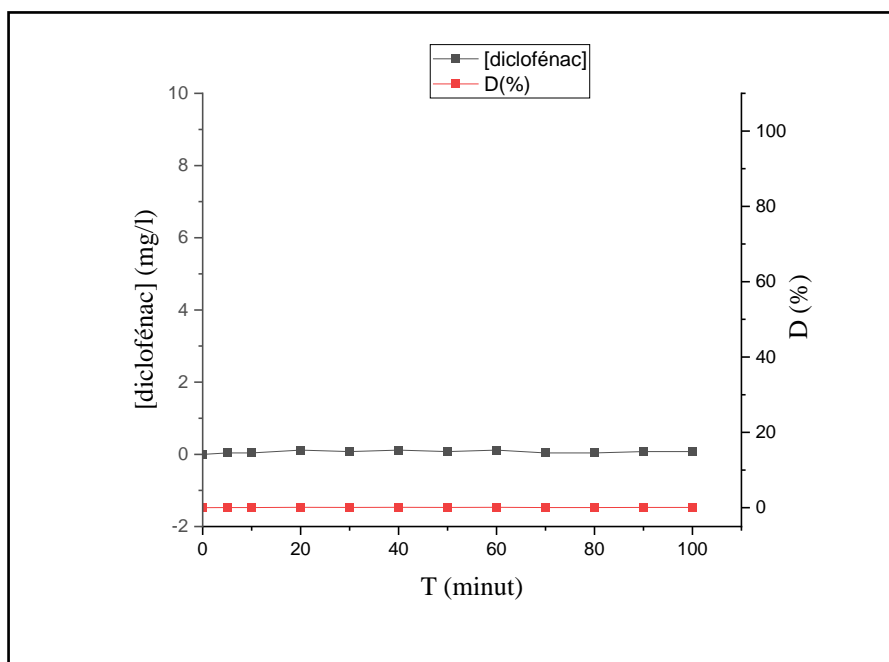


Figure 4.13: Diffusion d' Diclofénac dans la phase de réception

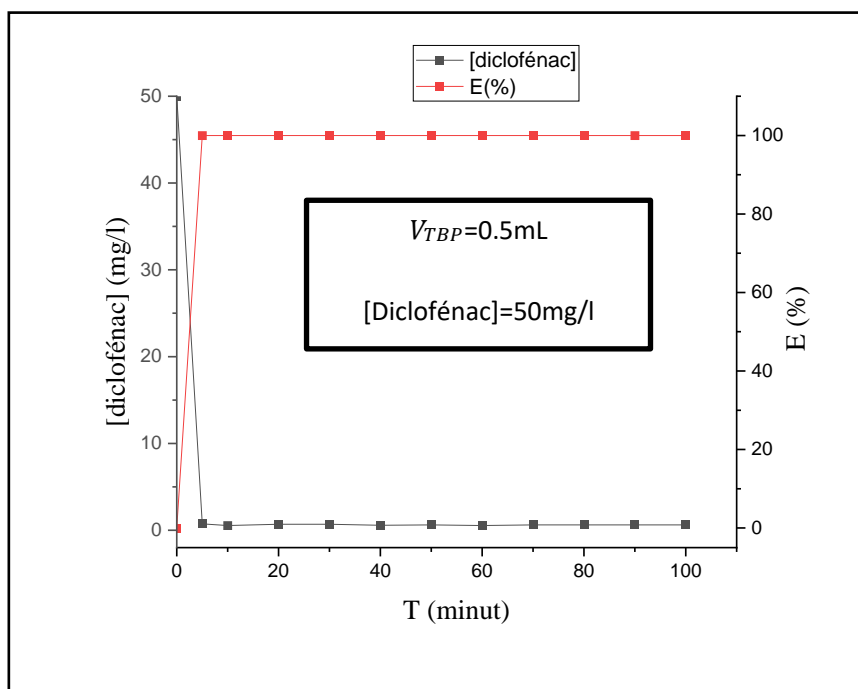


Figure 4.14 : Cinétique et rendement d'extraction de Diclofénac dans la phase (1)

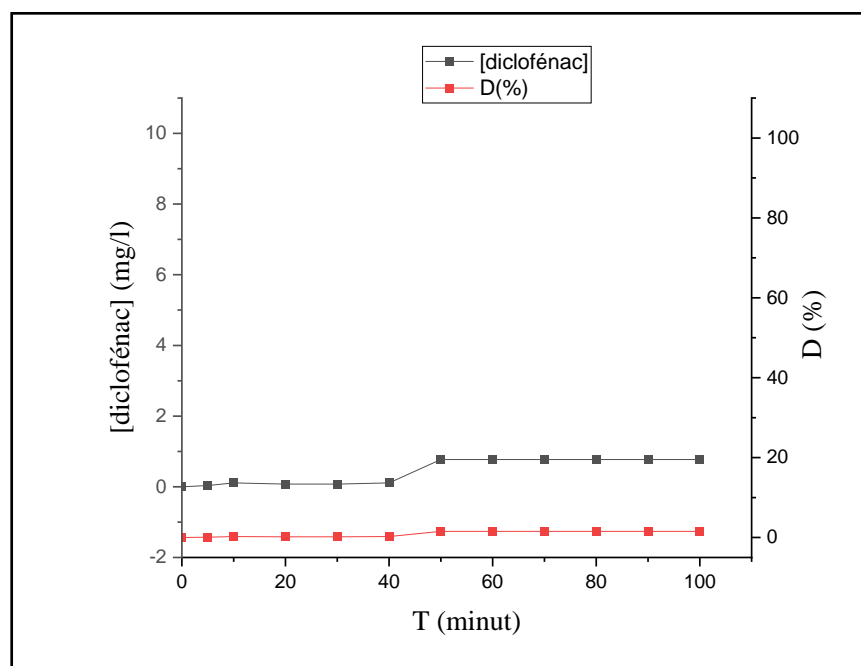


Figure 4.15: Diffusion d'Diclofénac dans la phase de réception.

Pour mieux rendre compte de l'influence de la concentration initiale de Diclofénac sur la perméabilité de la membrane, nous avons examiné la variation du flux de diffusion en fonction de la concentration initiale de Diclofénac dans la phase d'alimentation (Figure 4.16). Nous remarquons que le flux augmente avec la concentration initiale de Diclofénac.

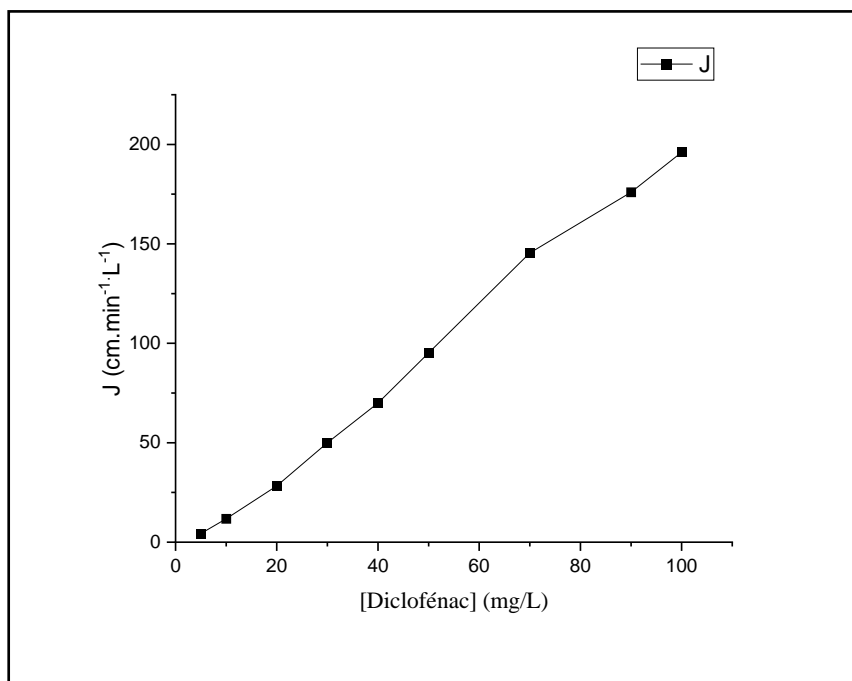


Figure 4.16 : Effet de la concentration initiale de Diclofénac sur le flux de diffusion.

4.1.4 Effet de pH initial de solution d'alimentation :

Les résultats représentés sur les figures allant de 4.17 jusque 4.24 montrent que la cinétique d'extraction et de diffusion de Diclofénac travers PVC/TBP pour différentes valeurs de pH initiales en Diclofénac est rapide. L'équilibre est atteint au bout de quelques minutes seulement (10-15min). Les rendements d'extraction tournent autour de 99.99%. Ceux de la diffusion ne dépassent pas 20% quelque soit le pH initial de Diclofénac

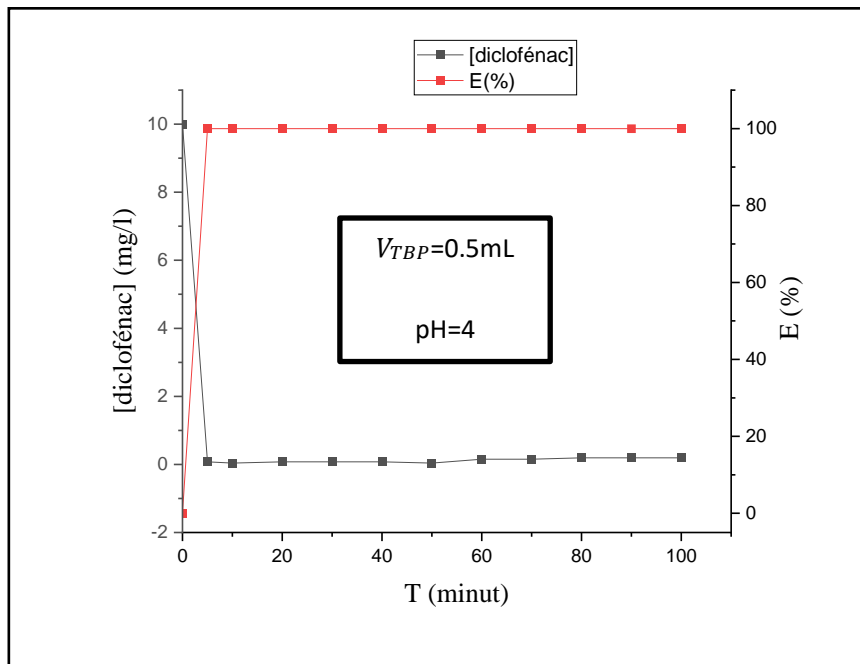


Figure 4.17: Cinétique et rendement d'extraction de Diclofénac dans la phase (1)

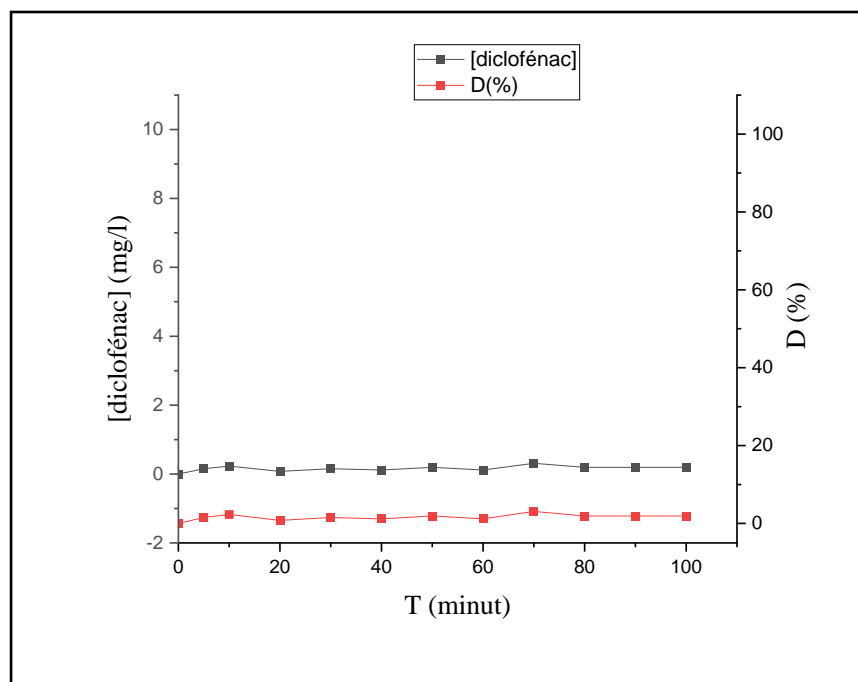


Figure 4.18: Diffusion d'Diclofénac dans la phase de réception

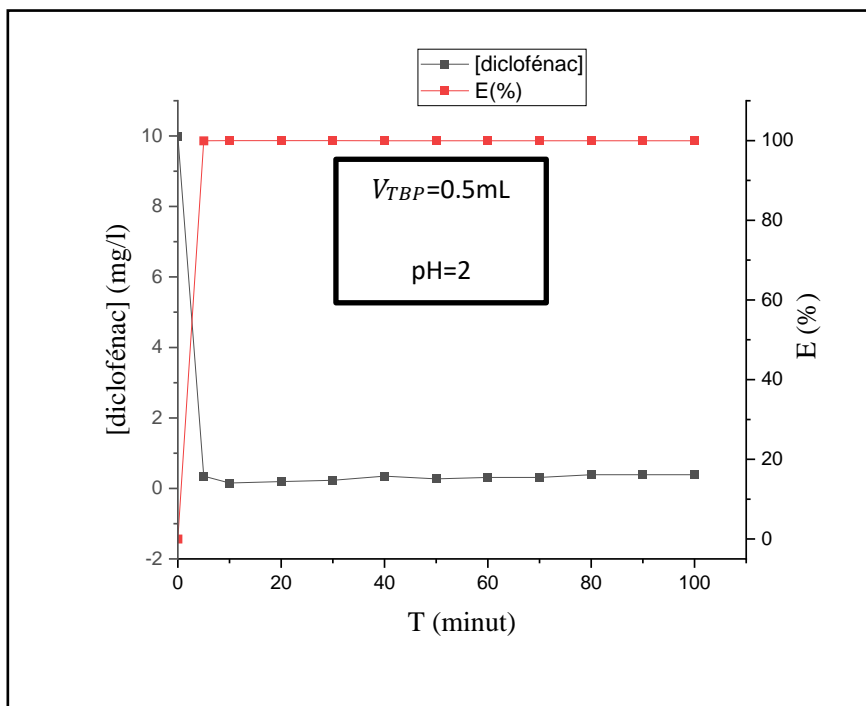


Figure 4.19: Cinétique et rendement d'extraction de Diclofénac dans la phase (1).

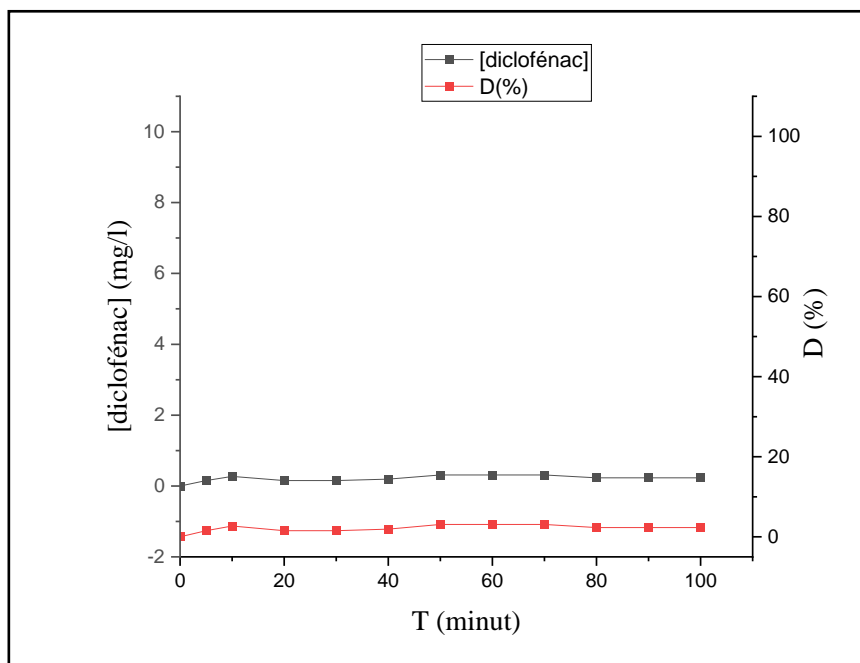


Figure 4.20: Diffusion d'Diclofénac dans la phase de réception

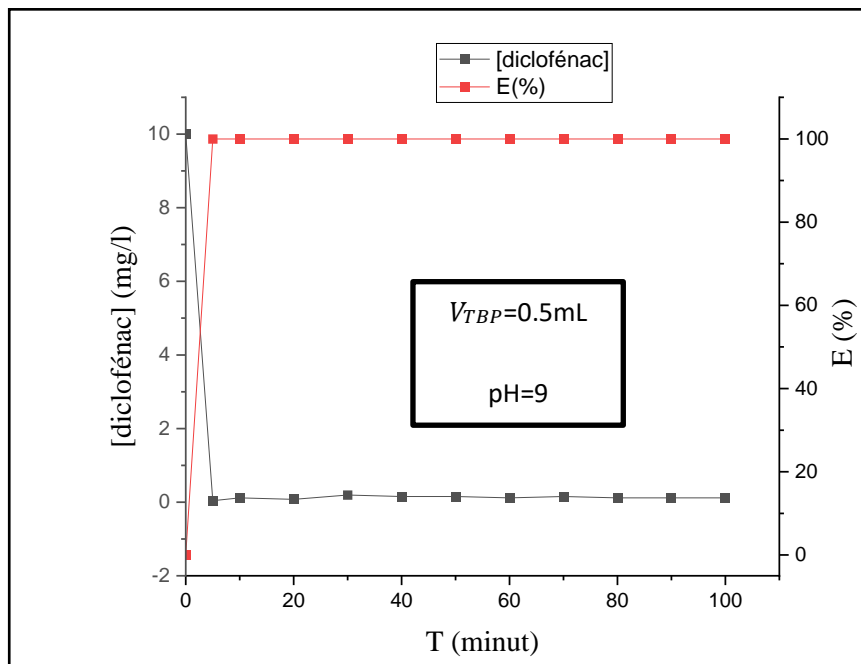


Figure 4.21: Cinétique et rendement d'extraction de Diclofénac dans la phase (1)

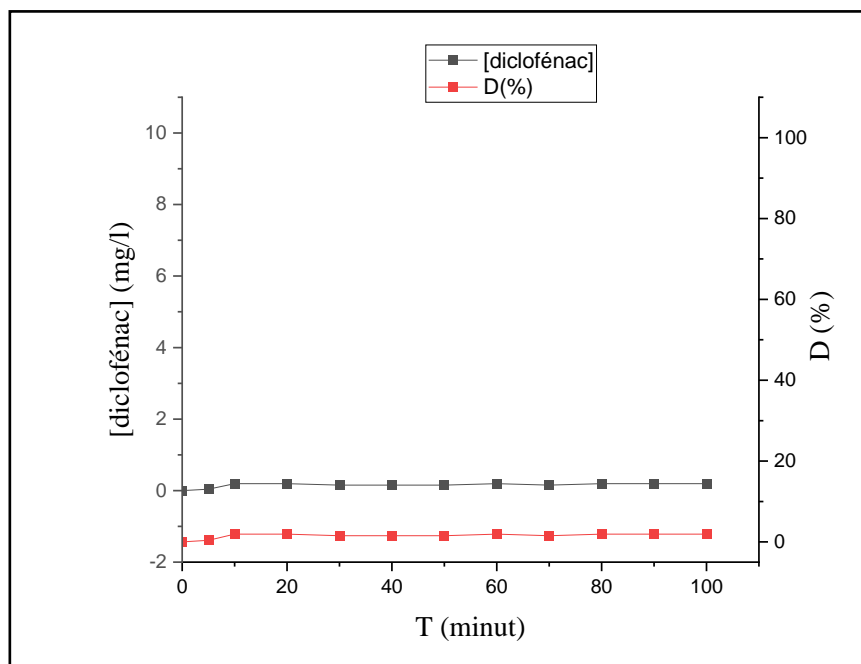


Figure 4.22: Diffusion d'Diclofénac dans la phase de réception.

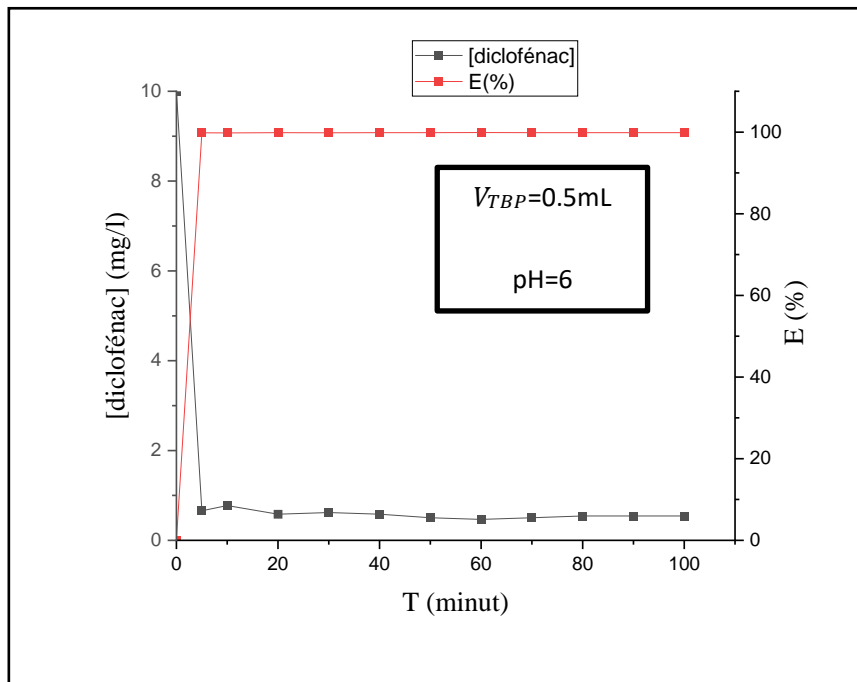


Figure 4.23: Cinétique et rendement d'extraction de Diclofénac dans la phase (1)

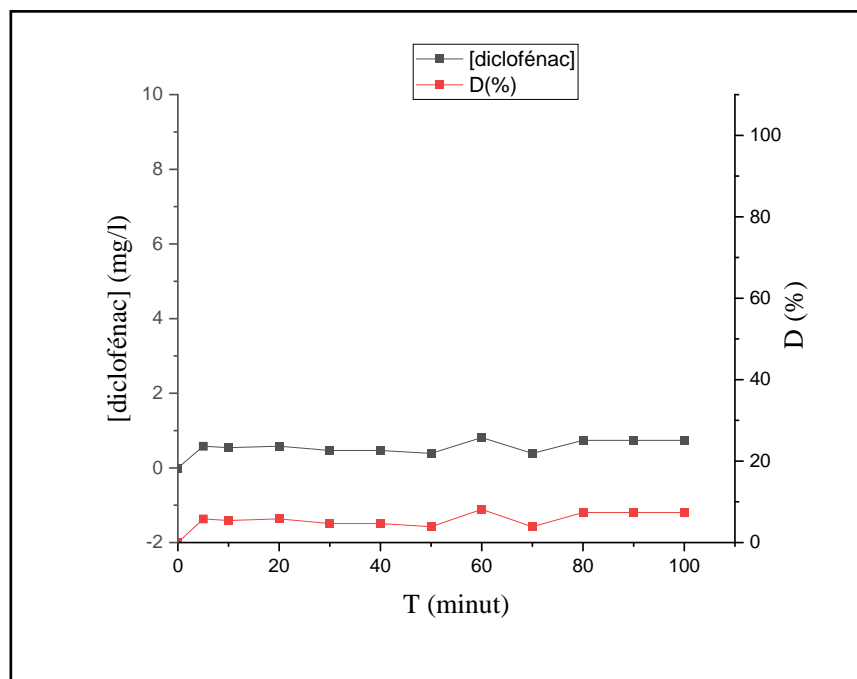


Figure 4.24: Diffusion d'Diclofénac dans la phase de réception

Pour la suite du travail, nous avons jugé de fixer le pH à la valeur de la solution synthétique Diclofénac préparée et qui est égale à 6 comme valeur optimale où le coefficient de perméabilité atteint la valeur de $1,6 \text{ cm. min}^{-1}$.

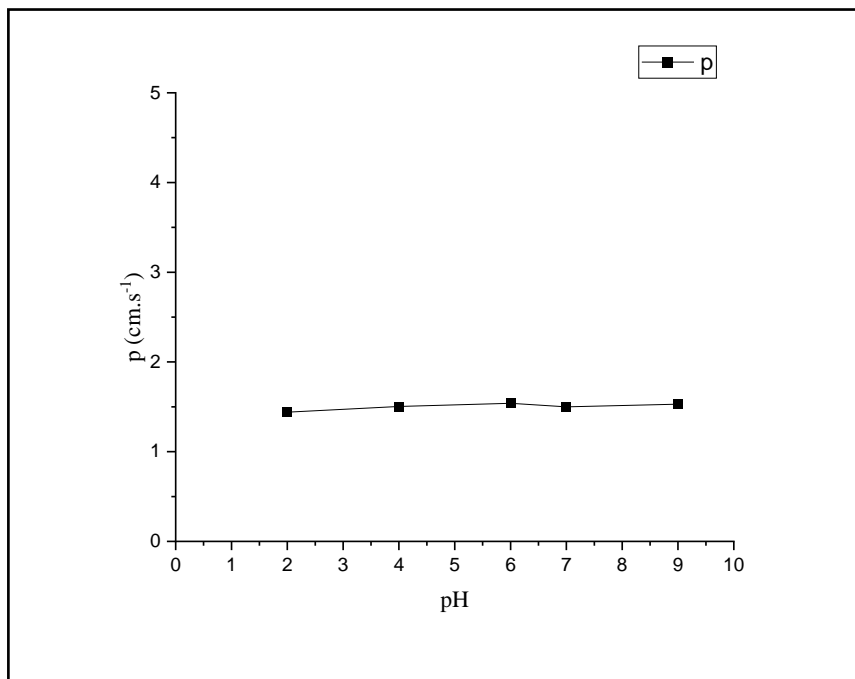


Figure 4.25 : effet de PH sur la perméabilité de Diclofénac à travers PVC/TBP

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

Les résultats de cette partie d'étude ont été obtenus en appliquant les conditions optimales obtenues suivantes : [Diclofénac] ini = 10 mg/L ; pH=6 ; VTBP =0,5mL.

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, et de perméabilité ainsi que le facteur de concentration.

pH	Perméabilité (cm.min ⁻¹)	Le flux de diffusion J (mg. L ⁻¹ .cm ⁻² . Min ⁻¹)	Coefficient de diffusion Diff (Cm ² . min ⁻¹).10 ⁻²
2	1.44	14.4	2,325
4	1.504	15.04	1,937
6	1.176	11.76	7,364
9	1.78	17.8	2.001

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 Diclofénac (surface du côté compartiment I) et PVC/TBP chargé en Diclofénac (surface du côté compartiment II) sont illustrés sur les **figures 4.28** jusqu'à la **figure 4.30**

Cas de PVC seul (+ THF)

Les différentes bandes caractéristiques de la membrane référence PVC repérées à partir de la **figure 4.28** sont regroupées dans le (**Tableau 4.2**)

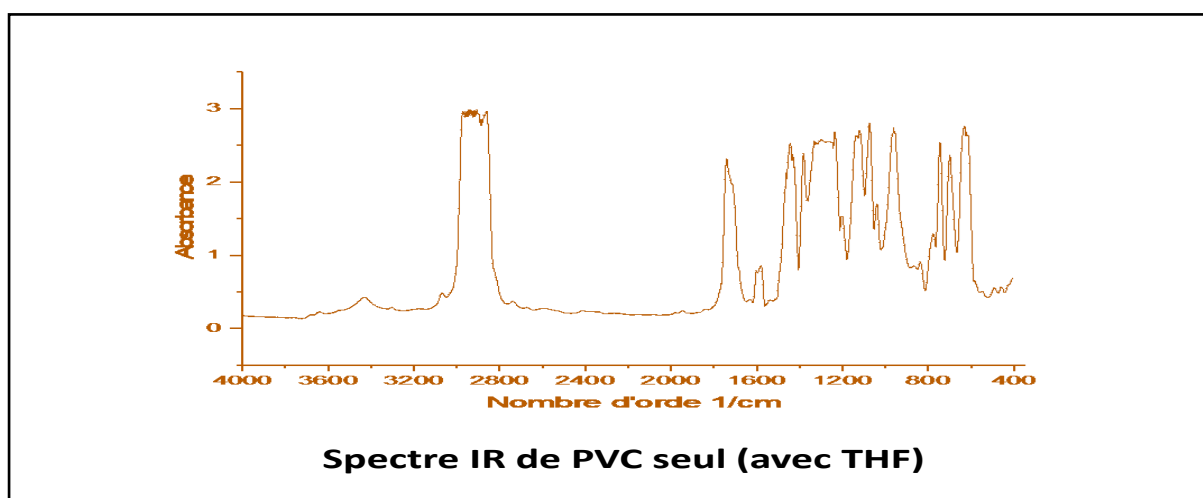


Figure 4.28 : spectre IR de PVC seul (+THF)

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 Diclofénac (surface du côté compartiment I)

La membrane choisie est celle qui était utilisée dans la cellule de l'extraction et du transport de Diclofénac 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 4.29**) révèle les bandes caractéristiques du TBP en plus celles de Diclofénac. 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 [31,32]. 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 Diclofénac : la bande du groupement OH à 3662, 57 cm⁻¹

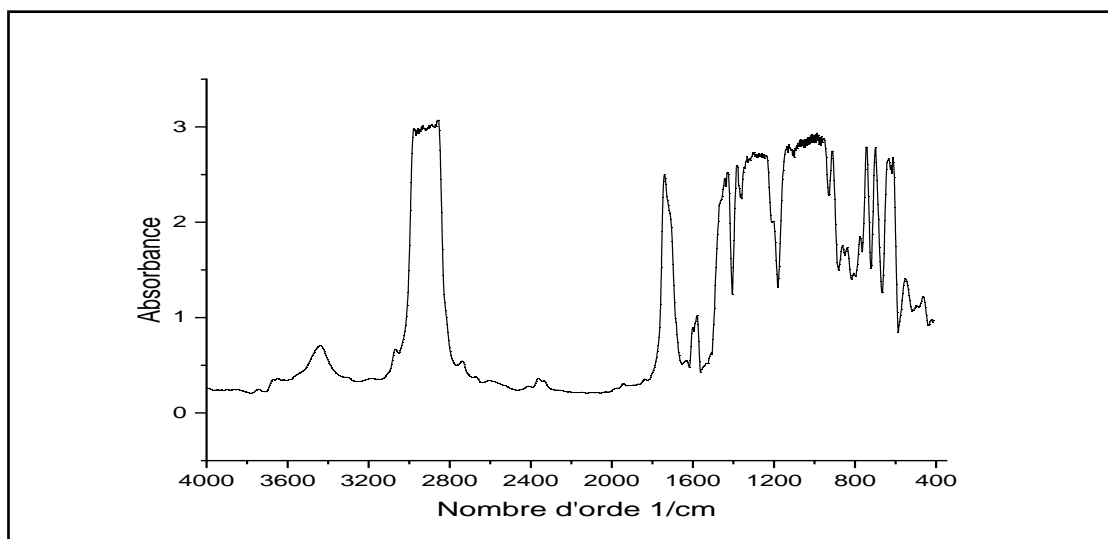


Figure 4.29 : Spectre IR de PVC/TBP (compartment I)

Cas de PVC/TBP chargé en Diclofénac (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 4.30** révèle les mêmes bandes caractéristiques du TBP que précédemment en plus celles de Diclofénac.

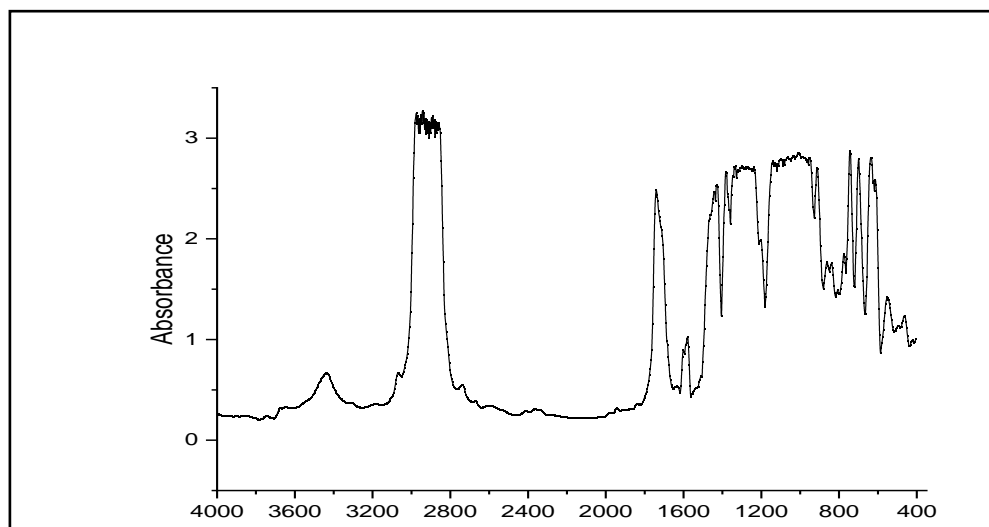


Figure 4.30 : Spectre IR de PVC/TBP (compartment II)

Conclusion générale

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 Diclofénac

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 solvation 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 Diclofénac par la MLP à savoir : la quantité du transporteur, la concentration initiale de Diclofénac dans la solution d'alimentation et le pH de celle-ci.

Les expériences ont indiqué que presque 99.99 % d'une solution synthétique de 10 mg^{-1} Diclofénac peuvent être efficacement complexés par le TBP, dans le cas du transport simple, pendant une durée de transport de 10 minutes en utilisant 0,5 mL de TBP à pH de la solution d'alimentation égal à 6. Par contre seulement 20% Diclofénac 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.

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,

Conclusion générale

- ❖ 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.

Annexe

Dosage de Diclofénac 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'utilisé 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 distillé, 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 276 nm.

Etablissement de la courbe d'étalonnage

- ❖ Dissoudre 0.5g Diclofénac dans un volume de 500mL de l'eau distillé.
- ❖ Couvrir la solution mère Diclofénac avec du papier Aluminium et placer la sous l'agitateur jusqu'à complète dissolution
- ❖ A partir d'une solution mère Diclofénac 0.5g/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

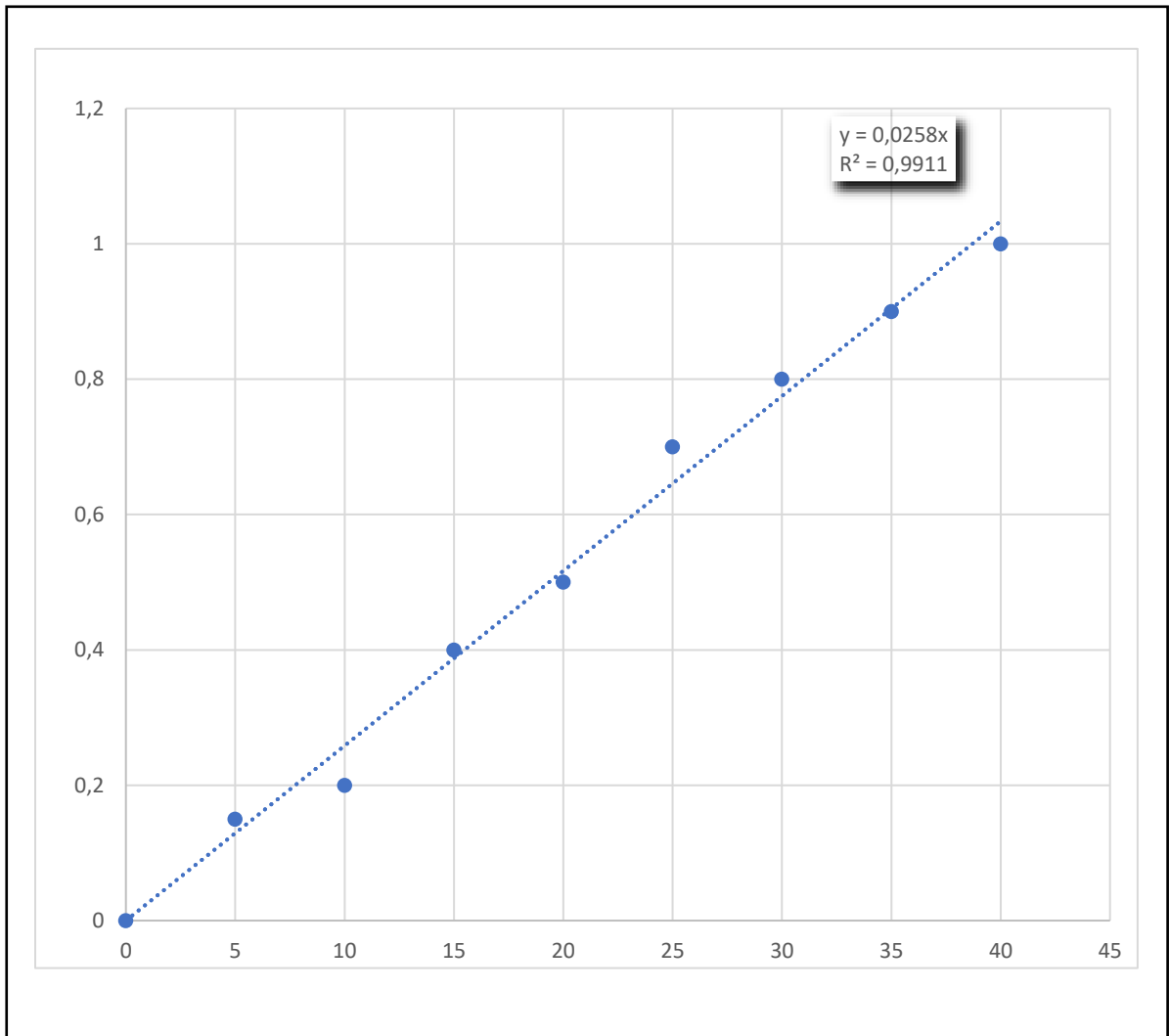


Figure : Courbe d'étalonnage

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Greg. Peterson, E Magazine Pharmaceuticals in Our Water Supply Are Causing Bizarre Mutations to Wildlife. 2007.
- [2] N. TAOULIT. Techniques membranes de l'extraction-concentration-récupération des espèces métalliques et organiques. Thèse de doctorat en chimie, industrielle l'université Saad D'ahleb Blida, Mai 2018
- [3] Lorrain, Techniques de l'Ingénieur, 5, J 2755(1981)
- [4] Danesi, P.R, Chiarizia, R, Critic. Rev. Anal. Chem., 10,1 (1980).
- [5] N. TAOULIT, F-Z.Azzazi , N.E.Benkadi,D.E.Hadji-Boussaad ,Physica Polonica A2016.
- [6] J.P. Brun, Procèdes de séparation par membranaire. P88-136(1989).
- [7] Akhtar., (Extraction of metal Ions by Coupled Transport Mechanism using Supported Liquide Membranes), thèse de doctorat, Université de PESHAWAR Pakistan 2012.
- [8] 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. Gemani, M.V. Mancini, G. Savelli, N.N. Spreti, J. Eur.Org. Chem (2004)1330-1335.
- [9] Z. Gu, W.S. Ho, N.N. Li, Emulsion liquid membrane: design considerations, in: W.S. Ho, K.K. Sirkar (Eds.), Membrane Handbook, Chapman & Hall, New York (1992) 656–700.
- [10] B. Sengupta, M.S. Bhakhar, R. Sengupta, Extraction of copper from ammoniacal solutions into emulsion liquid membranes using LIX 84 I, Hydrometallurgy 89 (2007) 311-318.
- [11] R.K. Goyal, N.S. Jayakumar, M.A. Hashim, Chromium removal by emulsion liquid membrane using [BMIM]⁺ [NTf₂]⁻ as stabilizer and TOMAC as extractant. desalination 278 (2011) 50-56.

[12] M.S. Gasser, N.E. El-Hefny, J.A. Daoud, Extraction of Co (II) from aqueous solution using emulsion liquid membrane. *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 610-615.

[13] Benyahia Nacera. Séparation de Bi (III) et Pb (II) par membrane liquide émulsionnée. Optimisation et modélisation du procédé. Thèse de doctorat en Chimie analytique & ; Environnement L'université ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEN ,25/02/2015.

[14] A. Kargari, T. Kaghazchi, M. Soleimani, Role of emulsifier in the extraction of gold (III) ions from aqueous solutions using the emulsion liquid membrane technique, *Desalination* 162 (2004) 237–247.

[15] R.A. Kumbasar, Cobalt-nickel separation from acidic thiocyanate leach solutions by emulsion liquid membranes (ELMs) using TOPO as carrier, *Sep. Purif. Technol.* 68 (2009) 208–215. Benyahia Nacera. Séparation de Bi (III) et Pb (II) par membrane liquide émulsionnée. Optimisation et modélisation du procédé. Thèse de doctorat en Chimie analytique & ; Environnement L'université ABOU BEKR BELKAID- TLEMCEN ,25/02/2015.

[16] N. Taoualit, K. Boutemak, F. Kaddour-Cherif, F. Abbas, D. E. Hadj-Boussaad, *Algerian Journal of Environmental Science and Technology (ALJEST)*, Vol 5, N°4 (2019).

[17] Extraction et transport des ions de Cadmium (II) par membranes d'affinité dans des dispositifs micro fluidiques”, Thèse de doctorat, Tizi-Ouzou 2015.

[18] 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.

[19] 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.

[20] 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

- [21] N. TAOU LIT. K. Boutemak, N. Bessacia, S. Chemlal, S. Irriri, D. E. Hadji-boussaad, *Chemical Engineering Transactions*, 82(2020)
- [22] A. Faure, *Structure et dynamique des phases organisées de di-(2-éthylhexyl) phosphate de sodium*, Thèse doctorat en sciences, Université de Nancy I, France, (1987).
- [23] L. Rodehuser, P. R. Rubini, K. Bokolo, N. Laakel, J. Delpuech, *Solvent Extr Ion Exc*, 10,(1992), 559-577.
- [24] H. F. Abd El-Halim, M. Mohamed Omar, M. Genidy, M. A. E. E. Sayed, *Spectroscopic and biological activity studies on tridentate Schiff base ligands and their transition metal complexes*, *European Journal of Chemistry*, 2 (2011) 178-188.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] Fontas, C., Tayeb, R., Dhahbi, M., Gaudichet, E., Thominet, 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.
- [28] M. Sugiura, *Effect of quaternary ammonium salts on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membrane*, *Sep. Sci. Technol*, 28, (1993)
- [29] A. K. Gustavson- Emil Schuler, *Solar photocatalytic degradation of rhodamine B by TiO₂ nanoparticle composites*.
- [30] 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”*, *Journal of Membrane Science* vol 176, 105-111, (2000).