

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE BLIDA 1**



Faculté de Technologie

Département de Génie des procédés

Mémoire de MASTER

Option : Matériaux et Produits Organiques Industriels

**Extraction et Transfert des acides humiques à
travers une membrane liquide-supportée**

Présenté par :

M^{elle} AZAZI Fatima Zohra

Devant le jury composé de :

M^{me} Z. CHEMAT

Présidente

M^{me} K. BOUTEMAK

Examineur

M^{me} N. BENSELAMA

Examineur

M^{me} N. TAOUALIT

Rapporteur

Blida, Septembre 2015

Remerciement

Ce travail a été effectué au sein du département de génie des procédés, faculté de technologie, sous la direction de Madame N. TAOUALIT.

C'est avec un grand plaisir pour moi de pouvoir exprimer mes chaleureux remerciements et toute ma reconnaissance à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail surtout les ingénieurs des laboratoires.

Mes vifs remerciements s'adressent à Madame N. TAOUALIT de m'avoir proposé un thème très intéressant, et pour avoir dirigé ce travail avec compétence, pour les conseils constructifs et bénéfiques et lui dire combien il m'a été agréable de travailler avec elle.

J'exprime mes remerciements les plus respectueux et ma reconnaissance à:

Madame Z. CHEMAT, maître de conférences à l'Université Saâd Dahlab de Blida, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de mon mémoire.

Madame K. BOUTEMAK, maître de conférences à l'université Saad Dahlab de Blida, qui m'a fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail.

Madame N. BENSELAMA, maître assistante à l'université Saad Dahlab de Blida pour avoir bien voulu accepter de faire partie du jury.

Merci 

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A ma très chère mère

Tu es l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Puisse dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A mon père

Pour ses encouragements durent toutes mes années d'études.

A mes frères et sœurs

A toute ma famille

A mes amis : Katiba ,Hafsa ,Zora ,Nadia ,Asma ,Fatma Zohra ,

Salma ,Amina

Et à tous ceux qui me sont chers.

Fatima Zohra

Liste des figures

Figure I.1 : schéma du principe de l'extraction liquide-liquide d'un sel dissout dans l'eau	7
Figure II.1 : Transport facilité simple	18
Figure III.1 : Modèle de la structure de l'acide humique selon STEVENSON	35
Figure III.2 : Structure chimique du PDMS	40
Figure III.3 : Structure de l'oxyde de trioctyl phosphine (TOPO)	40
Figure III.4 : Dispositif expérimental	50
Figure III.5 : Schéma de la cellule de transport utilisée	51
Figure IV.1 : Variation du taux de gonflement massique dans les diluants purs	56
Figure IV.2 : Variation du taux de gonflement massique dans la solution (TOPO/diluant)	56
Figure IV.3 : Cinétique et rendement d'extraction des AH, à pH=10 dans la membrane PDMS/TOPO/diluant : a) Toluène ; b) Heptane ; c) Pentane.	60
Figure IV.4 : Cinétique et rendement d'extraction des AH, à pH = 7 dans la membrane PDMS/TOPO/diluant : a) Toluène ; b) Heptane ; c) Pentane.	61
Figure IV.5 : Cinétique et rendement d'extraction des AH, à pH = 3 dans la membrane PDMS/TOPO/diluant : a) Toluène ; b) Heptane ; c) Pentane.	62
Figure IV.6 : Cinétique et rendement d'extraction des AH dans le cas PDMS sec/AH	63
Figure IV.7 : Spectre infrarouge de PDMS sec	64
Figure IV.8 : Spectre infrarouge de PDMS/ TOPO/ Toluène	65
Figure IV.9 : Spectre infrarouge de PDMS chargé en AH	66

Figure IV.10 : Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation par PDMS sec ; $[AH] = 10mg/L$; $pH = 10$; T° ambiante ; $V = 600tr/mn$	67
Figure IV.11 : Diffusion des AH dans la phase de réception par PDMS sec $[AH] = 10mg/L$; $pH = 10$; T° ambiante ; $V = 600tr/mn$	68
Figure IV.12 : Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation par PDMS/TOPO/Toluène, $[AH] = 10mg/L$; $pH = 10$; T° ambiante ; $V = 600tr/mn$; $[TOPO] = 0.2M$	69
Figure IV.13 : Diffusion des AH dans la phase de réception \equiv eau distillée : $[AH] = 10mg/L$; $pH = 10$; T° ambiante ; $V = 600tr/mn$; $[TOPO] = 0.2M$	69
Figure IV.14 : Variation de $\text{Ln} \left(\frac{C}{C_{ini}} \right)$ en fonction du temps	71
Figure IV.15 : Effet de la vitesse d'agitation sur le transport des AH à travers PDMS/TOPO/Toluène : $[AH] = 10mg/L$; $[TOPO] = 0.2M$; $[NaOH] = 0.4M$	73
Figure IV.16 : Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation $[TOPO] = 0.1 M$	75
Figure IV.17 : Diffusion des AH dans la phase de réception, $[NaOH] = 0.4 M$ $[TOPO] = 0.1 M$	75
Figure IV.18 : Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation $[TOPO] = 0.2 M$	76
Figure IV.19 : Diffusion des AH dans la phase de réception, $[NaOH] = 0.4 M$ $[TOPO] = 0.2 M$	76
Figure IV.20 : Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation $[TOPO] = 0.5 M$	77
Figure IV.21 : Diffusion des AH dans la phase de réception, $[NaOH] = 0.4 M$ $[TOPO] = 0.5 M$	77

Figure IV.22 : Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation	78
$[TOPO] = 1 M$	
Figure IV.23 : Diffusion des AH dans la phase de réception, $[NaOH] = 0.4 M$	78
$[TOPO] = 1 M$	
Figure IV.24 : Profile des concentrations des AH dans les deux compartiments:	79
a) $[TOPO] = 0.1M$ b) $[TOPO] = 0.2M$ c) $[TOPO] = 0.5M$	
d) $[TOPO] = 1M$	
Figure IV.25 : Effet de la concentration de TOPO sur la perméabilité des AH	80
Figure IV.26 : Influence de la concentration NaOH sur le transport d'AH	81
$[AH] = 10 mg/L ; pH = 10 ; T^{\circ} \text{ ambiante} ; [TOPO] = 0.2 M ;$	
$V = 800 tr/mn$	
Figure IV.27 : Variation du coefficient de perméabilité dans la phase d'alimentation	82
$[AH] = 10 mg/L ; [NaOH] = 0.4 M ; T^{\circ} \text{ ambiante} ;$	
$[TOPO] = 0.2 M ; V = 800 tr/mn ; pH = 3 , 7 \text{ et } 10$	
Figure IV.28 : Effet de la concentration initiale des AH sur le flux de diffusion,	84
$[NaOH] = 0.4 M ; [TOPO] = 0.2 M ; V = 800 tr/mn ; pH = 3$	
Figure IV.29 : Variation de $\ln K_e$ en fonction de $1/T$	86
Figure IV.30 : Variation de $\log D$ en fonction de $\log [TOPO]$	88
Figure A.1 : Courbe d'étalonnage de l'acide humique à $pH=10$	92
Figure A.2 : Courbe d'étalonnage de l'acide humique à $pH=7$	93
Figure A.3 : Courbe d'étalonnage de l'acide humique à $pH=3$	93
Figure C.1 : Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation	95
pour : a) $V = 400 tr/mn$; b) $V = 500 tr/mn$	
Figure C.2 : Diffusion des AH dans la phase de réception pour : a) $V = 400 tr/mn$;	95
b) $V = 500 tr/mn$	

Figure C.3 : Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation	96
pour : a) $V= 600$ tr/mn ; b) $V= 700$ tr/mn	
Figure C.4 : Diffusion des AH dans la phase de réception pour : a) $V= 600$ tr/mn ;	96
b) $V= 700$ tr/mn	
Figure C.5 : Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation	97
pour : a) $V= 800$ tr/mn ; b) $V= 900$ tr/mn	
Figure C.6 : Diffusion des AH dans la phase de réception pour : a) $V= 800$ tr/mn ;	97
b) $V= 900$ tr/mn	

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Agents solvatants (extractants neutres)	13
Tableau I.2 : Applications de l'extraction liquide-liquide	15
Tableau II.1 : Paramètres de solubilité de quelques solvants et polymères	24
Tableau II.2 : Nomenclature des silicones	25
Tableau II.3 : Synthèses et purifications des silicones	26
Tableau II. 4 : Caractéristiques moléculaires des silicones	28
Tableau III.1 : Produits chimiques utilisés	33
Tableau III.2 : Composition des acides humiques (AH) fulviques (AF) des sols, des milieux aquatiques et des lixiviats	36
Tableau III.3 : Quelques techniques d'élimination des acides humiques	38
Tableau III.4 : Propriétés physiques du TOPO	41
Tableau IV.1 : Taux de gonflement massique de polymère utilisé	55
Tableau IV.2 : Rendement d'extraction et facteur de concentration d'AH obtenus par les systèmes PDMS/ TOPO/ diluant	59
Tableau IV.3 : Résultats de l'analyse IR de PDMS/TOPO	65
Tableau IV.4 : Résultats de l'analyse IR de PDMS/AH	67
Tableau IV.5 : Comparatif et récapitulatif donnant le rendement d'extraction, flux et coefficients de diffusion des AH à travers PDMS sec et PDMS /TOPO/Toluène à 0.2M	70
Tableau IV.6 : Rendement d'extraction, de diffusion, flux et coefficients de diffusion des AH en fonction de la vitesse	72

Tableau IV.7 : Flux, coefficient de diffusion et de perméabilité des AH en fonction de la température	85
Tableau IV.8 : Valeurs Thermodynamiques de l'extraction des AH par la MLS PDMS/TOPO/Toluène	86
Tableau IV.9 : Rendement d'extraction, de diffusion, facteur de concentration, flux, coefficient de diffusion et de perméabilité de PDMS/TOPO/Toluène sous les conditions optimales	87
Tableau IV.10 : $[AH]$ à l'équilibre pour différentes $[TOPO]_{ini}$.	88
Tableau A.1 : Préparation des échantillons d'AH pour la courbe d'étalonnage	92

LISTES DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

$[AH]_{\text{initiale}}$	Concentration initiale d'acide humique dans la phase aqueuse
$[AH]_r$	Concentration restante d'acide humique dans la phase aqueuse
$[AH]_{\text{gel}}$	Concentration d'acide humique dans le gel
$[\bar{E}]$	Concentration de l'extractant dans la phase organique
D	Coefficient de distribution
E(%)	Rendement d'extraction
V ou V_{aq}	Volume de la phase aqueuse
\bar{V} ou V_{org}	Volume de la phase organique (volume d'imprégnation)
$\alpha_{A,B}$	Facteur de séparation
f. c	Facteur de concentration
m_i	Masse initiale de polymère sec
m_{gel}	Masse de gel
P	Coefficient de perméation
TOPO	L'oxyde de trioctylphosphine
AH	Acide humique
PDMS	Polydiméthylsiloxane
MLS	Membrane liquide supportée

LISTES DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

$[AH]_{\text{initiale}}$	Concentration initiale d'acide humique dans la phase aqueuse
$[AH]_r$	Concentration restante d'acide humique dans la phase aqueuse
$[AH]_{\text{gel}}$	Concentration d'acide humique dans le gel
$[\bar{E}]$	Concentration de l'extractant dans la phase organique
D	Coefficient de distribution
E(%)	Rendement d'extraction
V ou V_{aq}	Volume de la phase aqueuse
\bar{V} ou V_{org}	Volume de la phase organique (volume d'imprégnation)
$\alpha_{A,B}$	Facteur de séparation
f. c	Facteur de concentration
m_i	Masse initiale de polymère sec
m_{gel}	Masse de gel
P	Coefficient de perméation
TOPO	L'oxyde de trioctylphosphine
AH	Acide humique
PDMS	Polydiméthylsiloxane
MLS	Membrane liquide supportée

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	2
CHAPITRE I : EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	
I.1 Introduction	6
I.2 Principe de l'extraction liquide-liquide	6
I.3 Définitions	7
I.4 Choix de l'extractant	10
I.5 Rôle et choix du diluant	11
I.6 Extraction par solvation – Extractants neutres	12
I.7 Les grandes familles d'agents complexant	13
I.8 Applications industrielles de l'extraction liquide-liquide	14
I.9 Inconvénients de l'extraction liquide-liquide	15
CHAPITRE II : MEMBRANES LIQUIDES-POLYMERIQUES	
II.1 Membranes liquides à transport facilité	17
II.2 Principe et définition	18
II.3 Membranes liquides supportées (MLS)	18
II.4 Mécanisme de transport à travers une membrane liquide supportée	19
II.5 Comportement des polymères en présences de solvant	21
II.6 Physico-chimie des silicones	24
CHAPITRE III : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE	
III.1 Principes de l'extraction liquide-membrane-gel	30
III.2 Matériels et méthodes	32
III.3 Mise en œuvre expérimental	41
III.4 Transport et diffusion des substances humiques à travers des MLS	45

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1 Préparation du gel extractant	55
IV.2 Equilibre d'extraction liquide-membrane-gel	57
IV.3 Caractérisation par spectrophotométrie infrarouge	64
IV.4 Diffusion des complexes dans les membranes-gels	67
IV.5 Nature du complexe extrait	88

CONCLUSION GENERALE	90
----------------------------	----

ANNEXES	92
----------------	----

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	
-----------------------------------	--

Introduction générale

La mise en décharge a constitué depuis longtemps la solution la plus simple pour éliminer les déchets. Elle demeure le moyen le plus économique et donc le plus utilisé comparativement à d'autres techniques (incinération, fermentation, pyrolyse). Cette pratique présente des effets néfastes sur l'environnement. La dégradation des matières organiques s'accompagne en effet de la production de biogaz, d'odeurs et de lixiviats. Les effluents ou liquides de percolation de la décharge (lixiviats) sont chargés bactériologiquement et surtout chimiquement de substances minérales (ions minéraux et métaux lourds) et organiques (acides gras volatils, substances humiques) qui risquent de contaminer les sols, les eaux de surface et souterraines [1].

Les eaux de surface contiennent les substances humiques, composées principalement d'acides humiques et fulviques, occupent une très grande part. Elles sont responsables de la coloration de l'eau, possèdent des propriétés d'échangeurs d'ions et des propriétés de complexation. Elles peuvent être un véhicule pour la plupart des substances toxiques (métaux lourds, pesticides...), participent également à la corrosion du système de distribution et au colmatage des résines et des membranes [2].

En Algérie, le matériel humique peut représenter une part importante de la charge organique des eaux superficielles. Il constitue généralement la catégorie la plus importante dans ces eaux avec des concentrations supérieures à 1 mg/L et une proportion de l'ordre de 40 à 90% de COT (carbone organique total) [3]. Il en découle que ce type de composé organique présente souvent des potentiels de réactivité considérables vis-à-vis du chlore accompagnés par la formation des composés organohalogénés et en particulier les trihalométhanés. Ces substances peuvent générer une toxicité chronique (effet mutagènes et cancérogènes), et s'ils sont formés, ils sont difficilement éliminables [3, 4].

De même, le traitement conventionnel de clarification qui pourrait efficacement éliminer ces macromolécules de type humique n'est pas toujours suffisant. Il nécessite des conditions optimales souvent peu compatibles avec les conditions pratiques d'exploitation et de traitement ainsi qu'avec les critères de potabilité.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y'a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, l'adsorption et les procédés membranaires.

Introduction générale

Elles ont pour inconvénients soit de produire de gros volumes de déchets, soit d'être une méthode couteuse.

On peut citer aussi l'extraction liquide-liquide, cette dernière présente parfois des problèmes d'émulsions qui compliquent la séparation de phase et la rendre parfois impossible ou plus souvent avec des pertes d'extractants, dues à la solubilisation et à l'entraînement en phase aqueuse, ainsi que l'utilisation d'une grande quantité de solvant [5, 6].

En se basant sur les avantages de l'extraction par solvant, de nouveaux procédés sont apparus, en particulier la séparation par membranes liquides, initiée par Li [7, 8] en 1968, où le transfert de matière s'effectue en une seule étape.

Ce procédé permet de combiner les effets favorables de l'extraction liquide-liquide et ceux de l'extraction liquide-solide.

Notre objectif essentiel est le traitement des effluents aqueux contenant des éléments nocifs à l'environnement et/ou à haute valeur ajoutée avec de faibles consommations d'énergie.

Nous nous sommes intéressés particulièrement aux solutions aqueuses d'acides humiques présentes dans les eaux de surfaces et d'envisager d'étudier l'extraction, la concentration et le transfert de ces espèces à travers une membrane liquide polymérique tout en essayant d'optimiser cette technique alternative qui présente l'avantage de la facilité de la mise en œuvre et le coût d'énergie minimal.

Nous avons entrepris d'utiliser des composés organophosphorés, qui sont d'excellents extractants des espèces métalliques et organiques car ce sont des agents complexants fréquemment employés dans les procédés de l'extraction liquide-liquide. Ils sont notamment utilisés pour la purification des effluents liquides susceptibles de contenir des métaux lourds.

Dans ce présent travail un extractant solvant neutre a été utilisé. Il s'agit de l'oxyde tri-n-octylphosphine, TOPO.

Quatre parties ont fait l'objet de l'étude expérimentale :

1. gonflement du polymère : préparation du gel extractant,
2. étude cinétique et thermodynamique de l'extraction liquide-gel des AH : optimiser le pH,

Introduction générale

3. diffusion des espèces extraites à travers la membrane liquide-supportée:
optimisation des conditions opératoires,
4. détermination de la nature des espèces extraites,

En fin nous terminons par une conclusion générale.

I.1 Introduction

Depuis maintenant près d'un demi-siècle, l'extraction liquide-liquide est largement utilisée dans l'industrie au même titre que d'autres techniques de séparation dont la distillation, l'échange d'ions, la précipitation et plus récemment, les techniques membranaires. Ce sont les industries nucléaire et pharmaceutique qui permirent ses premiers développements industriels au cours des années 1940–1950, puis l'industrie pétrolière et pétrochimique aux cours des années 1955-1965.

L'extraction liquide–liquide consiste à ajouter un liquide et un solvant, afin de séparer les deux constituants du mélange. La phase enrichie en soluté désignée par l'extractant, tandis que la phase appauvrie constitue le raffinat.

Les modalités de mises en œuvre de l'extraction liquide–liquide sont choisies en fonction de nombreux paramètres : température, concentration, pH, divers solvants ; ce qui explique le grand nombre d'application de ce procédé.

L'extraction par solvant présente de nombreux avantages qui font que son utilisation est très générale. C'est une méthode simple, rapide, de mise en œuvre facile, et s'appliquant à de très nombreuses substances. En outre, ce procédé peut être utilisé tant pour l'isolement des quantités importantes des substances, que pour celui de traces infinies.

Le soluté qui est soluble dans les deux phases, est distribué entre elles dans une proportion définie lorsque l'agitation a été suffisante pour qu'un équilibre s'établisse entre les concentrations. Le partage du soluté est en effet un processus dynamique qui implique un échange constant de molécule du corps dissous à travers la zone de contact de la molécule [7].

I.2 Principe de l'extraction liquide-liquide

L'extraction par solvant ou l'extraction liquide–liquide est basée sur la distribution d'un soluté entre les deux phases liquides non miscibles, comme l'illustre la figure I.1.

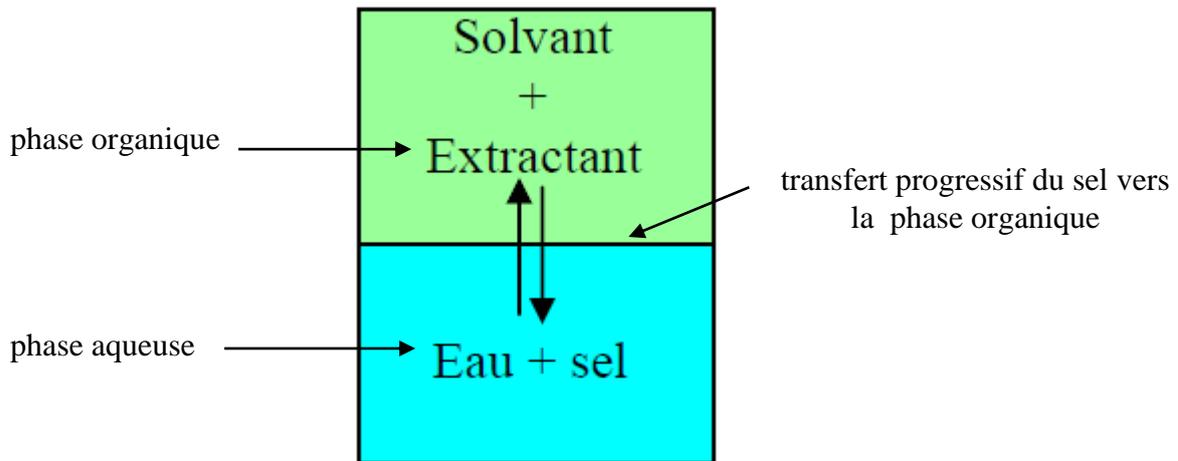


Figure I.1 : Schéma du principe de l'extraction liquide-liquide d'un sel dissout dans l'eau.

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 [7].

I.3. Définitions

I.3.1. Lois de distribution

La distribution du soluté entre les deux phases est régie par la variation de leurs potentiels chimiques. Par définition

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a \quad \text{I.1}$$

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}^\circ + RT \ln \bar{a} \quad \text{I.2}$$

avec μ : potentiel chimique en phase aqueuse,
 μ° : potentiel chimique standard en phase aqueuse,
 $\bar{\mu}$: potentiel chimique en phase organique,

$\bar{\mu}^\circ$: potentiel chimique standard en phase organique,
 et a : activité thermodynamique de l'espèce en phase aqueuse,
 \bar{a} : activité thermodynamique de l'espèce en phase organique.

A l'équilibre d'extraction :

$$\mu = \bar{\mu} \quad \text{I.3}$$

D'où
$$\frac{\bar{a}}{a} = \exp\left(-\frac{\Delta\mu^\circ}{RT}\right) \quad \text{I.4}$$

La loi donnée par la relation(I.1), dite loi thermodynamique de distribution, implique qu'à température et pression constantes, le rapport $\frac{\bar{a}}{a}$ est constant à l'équilibre.

Ainsi
$$\frac{\bar{a}}{a} = K_d \quad \text{I.5}$$

Où K_d est la constante de distribution de l'espèce entre les phases.

Dans chaque phase, l'activité thermodynamique a est liée à la concentration C par la loi de Berthelot-Nernst:

$$a = f.C \quad \text{I.6}$$

avec f : facteur d'activité.

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

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\bar{a}}{a} = \frac{\bar{C}}{C} \quad \text{I.7}$$

$$K_d = \frac{\bar{C}}{C} \quad \text{I.8}$$

I.3.2 Coefficient de distribution

La relation (I.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 :

$$D = \frac{\bar{C}}{C} \quad \text{I.9}$$

Avec :

C : Concentration totale de l'espèce dans la phase aqueuse,

\bar{C} : Concentration totale de l'espèce dans la phase organique.

Une extraction dite faible est un équilibre thermodynamique pour lequel le coefficient de distribution est inférieur à 1 ($D < 1$). Une forte extraction correspond, quant à elle, à un fort coefficient de distribution ($D \gg 1$).

Dans cette relation, le coefficient D ne pourra être considéré comme constant que si la mortalité 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.

I.3.3 Efficacité de l'extraction

L'extraction liquide-liquide est souvent exprimée par son efficacité ou le taux de soluté extrait : c'est le rendement d'extraction [9] :

$$E\% = \frac{\bar{C} \cdot \bar{V}}{C \cdot V + \bar{C} \cdot \bar{V}} \times 100 \quad \text{I.10}$$

V : volume de la phase aqueuse,

\bar{V} : volume de la phase organique.

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

$$E\% = \frac{D}{D + \frac{V}{\bar{V}}} \times 100 \quad \text{I.11}$$

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

$$E\% = \frac{D}{D + 1} \times 100 \quad \text{I.12}$$

I.3.4 Facteur de séparation

Soient deux espèces 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:

$$\alpha_{A,B} = \frac{D_A}{D_B} \quad \text{I.13}$$

La séparation est d'autant plus efficace que le rapport $\alpha_{A,B}$ est différent de l'unité.

La proportion d'un constituant A qui peut être extraite d'une phase aqueuse par un seul équilibre avec une phase organique ne dépend pas seulement du coefficient de distribution D_A mais aussi du rapport de volume des phases mises en présence ou de leurs débits respectifs en cas d'extraction continue.

En augmentant la proportion de solvant utilisé, on augmente le rendement de l'extraction de A mais on diminue au même temps sa concentration finale en phase organique. La séparation complète de deux constituants suppose l'extraction totale 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 des phases.

I.4 Choix de l'extractant

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

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

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

Théoriquement, un extractant efficace devrait posséder pratiquement toutes les propriétés énoncées ci-dessus. Cependant il est rare qu'un seul composé recouvre à la fois toutes ces propriétés, raison pour laquelle il est souvent préférable de cibler juste une ou deux propriétés les plus importantes au regard du rendement de l'extraction (extractant présentant de fort coefficient de distribution par rapport à un soluté donné par exemple). Il est alors possible de remédier à la déficience des autres paramètres par ajout dans le système d'un second extractant ou de diluant.

Enfin un compromis entre ces différents facteurs permettra la conception d'un procédé d'extraction plus compétitif sur le plan économique [10, 11, 12].

I.5 Rôle et choix du diluant

Souvent les extractants purs ne peuvent être utilisés seuls dans un procédé d'extraction liquide-liquide car leurs propriétés ne correspondent pas totalement ou en partie aux critères mentionnés précédemment. Dans ce cas l'ajout de diluant dans le système s'avère essentiel. L'aptitude du diluant à solvater les extractants ou les espèces extraites, s'accroît très grossièrement dans l'ordre: hydrocarbures, aliphatiques, hydrocarbures-benzéniques, solvant chlorés, solvant oxygénés.

Ceci intervient au niveau de la solubilité des extractants et de leurs complexes formes, ainsi qu'à celui de l'efficacité de l'extraction.

Deux types de diluant peuvent être utilisés:

- a- Les diluants inertes:** qui sont utilisés essentiellement pour modifier les propriétés physiques de la phase organique. Ils n'interviennent pas au niveau chimique pour influencer l'équilibre liquide-liquide [13, 14].

- b- Les diluants actifs:** qui jouent un rôle au niveau de transfert du soluté entre les phases en modifiant la capacité de l'extractant et en empêchant la formation d'une deuxième phase organique en solubilisant le produit de l'interaction extractant-soluté [14, 15].

Les caractéristiques suivantes sont nécessaires pour le choix d'un diluant:

- Insolubilité avec l'eau,
- Faible viscosité,
- Faible volatilité,
- Une stabilité chimique,

- Une absence de toxicité.

Le mélange extractant + diluant constitue le solvant.

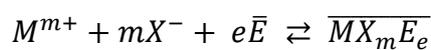
I.6 Extraction par solvation – Extractants neutres

Les atomes d'oxygène liés directement ou par l'intermédiaire d'atomes de phosphore ou 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 de soluté.

Ce caractère « solvatant » 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 [16, 17].

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 extraites neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve sous une forme moléculaire électriquement neutre.

Dans le cas d'un extractant \bar{E} , d'un cation M^{m+} et d'anion X^- , l'extraction est d'écrite par l'équilibre suivant :



De cet équilibre découle l'expression du coefficient de distribution :

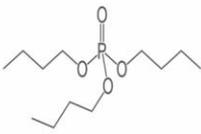
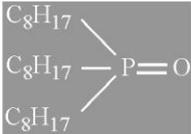
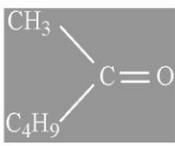
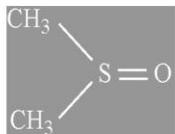
$$\log D = \log K + m \log[X^-] + e \log[\bar{E}] \quad \text{I.14}$$

On voit que tout accroissement de la concentration de l'extractant \bar{E} 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.

L'étude de la courbe $\log D = f(\log[\bar{E}])$ permet de déterminer la nature de complexe présent dans la phase organique

Le tableau I.1 regroupe quelques extractants de ce type.

Tableau I.1 : Agents solvatants (extractants neutres).

Nom chimique	Structure chimique
Tri (n-butyl) phosphate : (TBP)	
Oxyde de tri (n-octyl) phosphine : (TOPO)	
Méthyle isobutylcétone : Hexone (MIBK)	
Dibutylcarbitol : Butex	$C_4H_9-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-C_4H_9$
Diméthyl sulfoxyde : (DMSO)	

I.7 Les grandes familles d'agents complexant

Les procédés d'extraction liquide-liquide font souvent recours à des substances chimiques ayant un grand pouvoir de complexation. Avec les progrès scientifiques et technologiques, la production industrielle des substances à action complexant ne cesse d'augmenter. Dans ce cadre, la chimie des composés à base de phosphore, d'azote et de carbone y a grandement contribué. Actuellement, cette chimie qui représente un domaine assez particulier, ne cesse d'attirer des scientifiques grâce aux nombreux débouchés qu'elle peut offrir.

Dans ce domaine, généralement deux classes d'extractants prédominent. Il s'agit des substances aminées et organophosphorées [9, 18].

I.7.1. Les complexants aminés

Les agents complexants aminés agissent principalement par échange d'anions et leur action s'apparente facilement à celle des échangeurs d'anions solides.

Pour les extractants aminés, le pouvoir complexant est favorisé par la basicité de l'agent extractant.

I.7.2. Les complexants organophosphorés

Les complexants ou extractants organophosphorés sont caractérisés par leur centre actif, lequel est formé d'un atome de phosphore lié par une double liaison à un atome d'oxygène auquel est incorporée une partie organique ramifiée par des groupements alkyles.

Les organophosphorés agissent par échange de cations avec la formation des monomères, des dimères ou de polymère, avant l'extraction du métal. Ils peuvent également agir par solvatation basée sur l'agent actif (P=O), comme le mécanisme d'échange entre acide et base de Lewis [7].

Pour les extractants organophosphorés, le pouvoir de complexation est également favorisé par leur basicité et diminue selon la nature de l'agent complexant comme suite :

Phosphates < phosphonates < phosphinates < oxydes de phosphine.

Les organophosphorés se distinguent également par leurs propriétés très favorables aux procédés d'extraction. Notamment par le fait qu'ils sont solubles dans les diluants usuels et présentent une stabilité thermique importante ainsi qu'une bonne cinétique d'extraction. Dans ce groupe, les extractants les plus utilisés sont :

- L'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (DEHPA),
- Le tri-n-butylphosphate (TBP),
- L'oxyde de trioctylphosphine (TOPO).

I.8 Applications industrielles de l'extraction liquide-liquide

Actuellement, l'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, minérale, pétrochimique, nucléaire...etc.

Le tableau I.2 montre les différentes applications de l'extraction liquide-liquide dans diverses industries [19].

Tableau I.2 : Applications de l'extraction liquide-liquide.

Applications de l'Extraction Liquide-Liquide						
Industrie	Pétrochimique	Chimique	Alimentaire et pharmaceutique	Métallurgique	Nucléaire	Environnementale
Applications	*Production d'aromatique *Purification du pétrole *Alkylation	*Synthèse de polymères, fibres, pesticides, Herbicides ...	*Récupération des antibiotiques et vitamines. Purifications des produits génétiques	*Récupération et purification des métaux	*Traitements des déchets	*Traitements des eaux polluées. *Récupération et recyclage de sous-produits

I.9 Inconvénients de l'extraction liquide-liquide

- nécessite de grands volumes de solvants.
- le solvant ne doit pas être miscible avec l'eau.
- difficile à automatiser.

Ce qui a poussé les scientifiques à élaborer des systèmes membranaires à transport facilité comme une alternative importante à l'extraction liquide-liquide.

Introduction

L'extraction liquide-liquide est une technique séparative très utilisée pour la récupération de substances organiques et inorganiques, à partir de milieux aqueux mais nécessite l'utilisation de grandes quantités de solvants organiques et d'agents complexants qui sont chers et toxiques, ce qui a poussé les scientifiques à élaborer des systèmes membranaires à transport facilité comme une alternative importante à l'extraction liquide-liquide.

II.1. Membranes liquides à transport facilité

Elles sont inspirées du mode de transport à travers des membranes biologiques. Les parois des cellules vivantes sont de véritables barrières protectrices et perméables qui permettent des échanges avec le milieu extérieur par le biais de substances complexantes spécifiques ou ionophores pouvant être des protéines ou des antibiotiques [20, 21]

Ce sont des membranes à reconnaissance moléculaire ou ionique qui sont perméables seulement aux espèces reconnues par des cibles moléculaires incorporées dans la membrane.

Le passage des espèces à travers la membrane est donc facilité par rapport à leur simple diffusion.

Les espèces sont séparées en fonction d'un critère d'affinité bien précis du matériau membranaire pour l'espèce à transporter. Elles sont en générale faciles à mettre en œuvre et souvent capables de remplacer en une seule étape de séparation plusieurs étapes successives de procédés moins sophistiqués.

Cependant ces membranes nécessitent encore beaucoup de perfectionnement, notamment en termes de stabilité qui est encore mal maîtrisée, ce qui a limité leur intérêt dans le monde de l'industrie. [21]

La Figure II.1 montre un modèle de transport facilité d'une espèce M à travers une membrane.

Les membranes synthétiques les plus testées sont les membranes liquides.

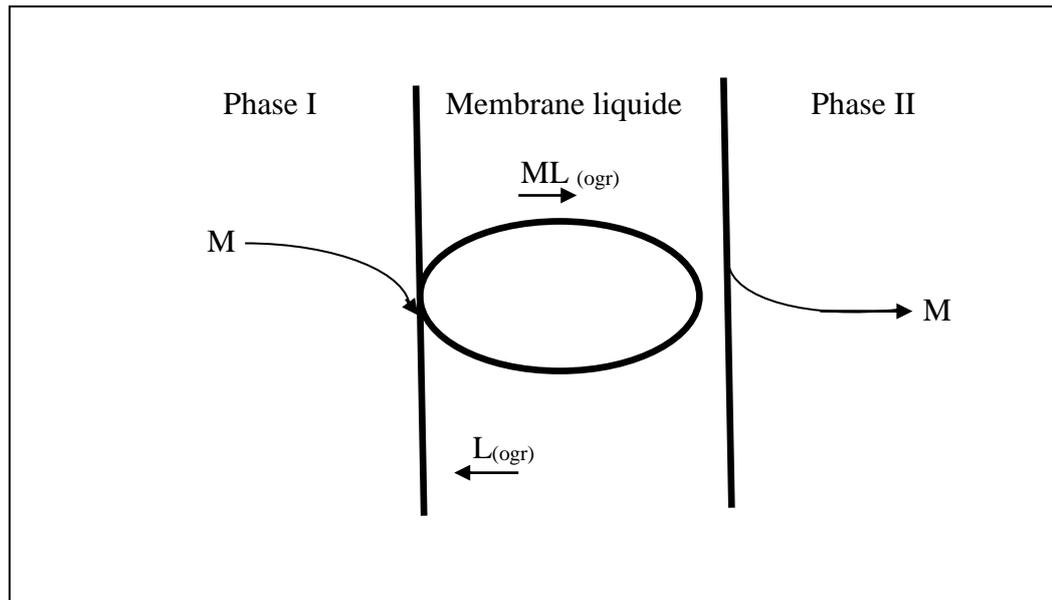


Figure II.1 : Transport facilité simple.

II.2. Principe et définition

Une membrane liquide est une phase organique non miscible à l'eau dont le cœur de la phase est liquide, elle sépare deux milieux aqueux, et se comporte comme une barrière semi-perméable permettant la migration d'un ou plusieurs solutés contenus dans la phase aqueuse source (phase I) vers la phase aqueuse réceptrice (phase II). Le transport du soluté s'effectue par un gradient de concentration entre les deux interfaces de la membrane (Figure II.1). [21]

Ces films liquides ne sont pas difficiles à préparer. Cependant, il est difficile de maintenir et de contrôler ces films liquides et leurs propriétés pendant le processus de séparation d'où la nécessité d'un support solide pour la membrane. Selon la méthode utilisée pour stabiliser une phase liquide organique entre deux phases aqueuses on distingue trois types de membranes liquides [21, 22] : les membranes liquides volumiques, les membranes liquides à émulsion et les membranes liquides supportées.

II.3. Membranes liquides supportées (MLS)

Les MLS sont constituées d'un support polymère microporeux inerte ou les pores sont imprégnés par un solvant organique non miscible à l'eau contenant des agents complexants. La stabilité provient des forces capillaires et du caractère généralement non miscible de la phase liquide organique interne avec les phases adjacentes aqueuses. Elles existent le plus souvent sous forme plane ou sous forme de fibres creuses [22].

La configuration la plus utilisée à l'échelle du laboratoire est la configuration en forme plane où la membrane est constituée d'une feuille mince d'un polymère microporeux inerte imprégné d'une solution organique contenant le transporteur (l'extractant).

Les MLS présentent beaucoup d'avantages entre autres :

- Une consommation faible du solvant organique et de l'extractant et la facile régénération de ce dernier,
- Sélectivité élevée,
- Une faible consommation d'énergie,
- Traitement de solutions diluées.

Dans la littérature beaucoup de travaux de séparation et de récupération de métaux et de substances chimiques contenus dans des solutions aqueuses de compositions différentes ont été réalisés avec ce type de membrane que se soit l'extraction des métaux [21] ou celle des agents organiques [23].

II.4. Mécanisme de transport à travers une membrane liquide supportée

Le transport facilité à travers une membrane liquide est la combinaison des deux processus: extraction par solvant à la première interface (phase I-membrane), et de réextraction à la deuxième interface (phase II-membrane) en une seule étape, il se traduit par une réaction de complexation spécifique entre un soluté et un complexant qui se déroule aux interfaces membranaires.

Le complexe soluté-extractant formé traverse la membrane par le biais de la diffusion. Le principal avantage de ce procédé est l'augmentation de la quantité du soluté transporté par diffusion pure, grâce à l'affinité que comporte le matériau membranaire pour l'espèce à transporter.

Le transport facilité s'effectue selon les étapes suivantes [22] :

- formation du complexe transporteur-substrat à une interface,
- diffusion du complexe à travers la phase membranaire,
- libération du substrat à l'autre interface,
- diffusion inverse du transporteur libre.

II.4.1. Types de transport facilité

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:

$$J_M = \frac{\Delta n_M}{S \cdot \Delta t} = \frac{D \cdot \Delta C}{l} = P \cdot \Delta C \quad \text{II.1}$$

J_M : Flux molaire (moles, $\text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$),

$\frac{\Delta n_M}{\Delta t}$: 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,

l : Épaisseur de la membrane,

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

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

Suivant le nombre d'espèces présentes dans le système deux types de transport facilité sont à distinguer: transport simple facilité, transport couplé.

a. Transport facilité simple

Dans ce cas la phase d'alimentation est composée d'une seule espèce et la phase membranaire est constituée d'un extractant dissous dans un solvant organique. Le complexe (soluté-transporteur) formé à la première interface diffuse à travers la membrane jusqu'à la deuxième interface où l'espèce transportée est libérée dans la phase réceptrice (Figure II.1). Dans ce cas, l'extractant joue le rôle d'un catalyseur car il augmente la solubilité de l'espèce chimique dans la membrane en favorisant la vitesse de transfert.

Le transfert s'arrête lorsque le gradient de concentration entre la phase d'alimentation et réceptrice est nul.

b. Transport couplé

Dans le cas du transport couplé, la phase d'alimentation est constituée par deux espèces capables de former un complexe dans la phase membranaire.

Dans ce type de transport on distingue deux cas: le co-transport et le contre transport.

II.4.2. Composition d'une membrane liquide-supportée ou liquide-gel

Elle se compose de deux constituants :

- Un polymère de base thermoplastique pour promouvoir la tenue mécanique de la membrane. Plusieurs types de polymères de base sont utilisés dans l'élaboration de ces membranes.
- Un complexant pour assurer la reconnaissance moléculaire et le transport facilité des substances.

II.5. Comportement des polymères en présence de solvant**II.5.1. Phénomène de gonflement et solubilité**

Lorsqu'un composé macromoléculaire est mis en contact d'un solvant, il subit une augmentation de volume appelée : gonflement. Il résulte de la dilatation du réseau provoquée par la pénétration progressive des molécules de solvant entre les chaînes macromoléculaires.

Dans certains cas, on observe une dispersion à l'état individuel des macromolécules dans le solvant : c'est le phénomène de dissolution. Il s'agit des polymères mono ou bidimensionnel.

Cependant, lorsque le polymère est tridimensionnel (ou réticulé), il apparaît insoluble dans le solvant, il subit seulement un gonflement limité, car les liaisons pontales maintiennent la résistance mécanique du système. Ces polymères forment des gels facilement manipulables. Ce gonflement peut être très faible ou même nul dans le cas des polymères ayant un taux de réticulation élevé. Le phénomène de solubilité des polymères dépend, d'une part, essentiellement [24] des interactions solvant-polymère et des interactions inter chaînes qui maintiennent la cohésion du réseau polymérique d'autre part.

Si les premières interactions l'emportent sur les deuxièmes, les macromolécules auront tendance à l'entourer des molécules de solvant et le polymère sera soluble. Par contre, si les énergies de ces interactions sont de même ordre de grandeur, on aura une solubilisation optimale des chaînes macromoléculaires. Ces paramètres interactionnels propres au solvant et

au polymère (paramètre de solubilité δ) sont déterminés par la thermodynamique des solutions macromolécules.

II.5.2. Paramètre de solubilité et prévision de la solubilité

L'état d'équilibre d'un système binaire est lié à la variation d'Enthalpie libre, lors du mélange solvant-soluté, appelée Enthalpie libre du mélange ΔG_m qui s'écrit :

$$\Delta G_m = G_{1,2} - (G_1 + G_2) \quad \text{II.2}$$

Avec G_1 : Enthalpie libre du solvant pur ; G_2 : Enthalpie libre du soluté pur ;
 $G_{1,2}$: Enthalpie libre de la solution.

ΔG_m peut s'exprimer en fonction des variations d'entropie et d'Enthalpie ΔS_m et ΔH_m .

On a :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{II.3}$$

Pour que le soluté soit soluble dans le solvant, il faut que la variation d'Enthalpie libre ΔG_m soit négative.

La variation d'entropie ΔS_m est donnée par la théorie de Flory et Huggins. Cette théorie tient compte de divers arrangements pris par les motifs monomères constituant la macromolécule, sous l'action d'agitation thermique. Dans de tels arrangements, la structure du solvant intervient ; pour cela, on considère la macromolécule constituée d'un enchainement de plusieurs segments qui peuvent librement s'orienter les uns par rapport aux autres.

ΔS_m d'un tel système s'écrit :

$$\Delta S_m = -R (N_S \log \phi_S + N_P \log \phi_P) \quad \text{II.4}$$

Où

- R : Constant des gaz parfaits,
- N_S : Nombre de moles de solvant,
- N_P : Nombre de moles de polymère,
- ϕ_S : Fraction volumique de solvant,
- ϕ_P : Fraction volumique de polymère.

La variation d'enthalpie ΔH_m est déterminée à partir des énergies d'interaction solvant-solvant, solvant-soluté et soluté-soluté.

$$\Delta H_m = R.T.X_{S,P}.N_S.\phi_S \quad \text{II.5}$$

Avec $X_{S,P}$ le paramètre d'interaction polymère-solvant qui s'écrit sous la forme :

$$X_{S,P} = \frac{V}{N_S.R.T} \phi_S (\delta_S - \delta_P)^2 \quad \text{II.6}$$

Et puisque ϕ_S peut s'exprimer en fonction du volume molaire du solvant V_S , par :

$$\phi_S = \frac{N_S V_S}{V} \quad \text{II.7}$$

On a :

$$X_{S,P} = \frac{V_S}{R.T} (\delta_S - \delta_P)^2 \quad \text{II.8}$$

Avec :

V : Volume de la solution,

δ_S : Paramètre de solubilité du solvant,

δ_P : Paramètre de solubilité du polymère.

$$\delta_S = \left[\frac{\varepsilon_{S,S.Z}}{2V_S} \right]^{1/2} \quad \text{et} \quad \delta_P = \left[\frac{\varepsilon_{P,P.Z}}{2V_P} \right]^{1/2}$$

Ou : ε : énergie d'interaction ,

Z : indice de coordination.

Les paramètres de solubilité δ sont exprimés en $[cal/cm^3]^{1/2}$.

Si on remplace $X_{S,P}$ par son expression dans la relation donnant la variation d'Enthalpie, ΔH_m prend alors la forme :

$$\Delta H_m = V.\phi_S.\phi_P(\delta_S - \delta_P)^2 \quad \text{II.9}$$

Cette équation montre bien que $\Delta H_m \geq 0$.

La relation (II.4) donnant la variation d'entropie, montre que ΔS_m est positive. La solubilité sera donc d'autant plus importante que ΔH_m sera voisine de zéro, donc lorsque δ_s sera très proche de δ_p .

les valeurs de δ pour quelques solvants et polymères courants [25, 26], sont rassemblés dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Paramètres de solubilité de quelques solvants et polymères.

Polymères	$\delta_p[\text{cal}/\text{cm}^3]^{1/2}$	solvants	$\delta_s[\text{cal}/\text{cm}^3]^{1/2}$
PTFE	6.2	n-pentane	7.05
Poly (éthylène)	7.9	n-hexane	7.24
Poly (propylène)	8.2	n-octane	7.55
Poly (styrène)	9.13	Tétrachlorure de carbone	8.6
Poly (phénylène oxyde)	9.15	Chloroforme	9.21
PVC	9.5	Dichlorométhane	9.93
PET	10.1	Acétone	9.77
Nylon	6.6	Toluène	8.9
PMMA	9.3	Ethanol	12.92

II.6. Physico-chimie des silicones

II.6.1. Nomenclature des silicones

La contribution du silicium dans le développement des technologies avancées est si importante que tout matériau issu de sa chimie nous semble extrêmement moderne.

Naturellement présent dans le sable et les roches en général sous forme de silice et de silicate, le silicium est en fait l'élément le plus abondant à la surface de la terre, après l'oxygène. Seuls le silicium cristallin et les dérivés silanes et siloxanes sont réellement des produits contemporains : totalement absents dans la nature, ils ne doivent leur existence qu'au génie humain

Le tableau II.2 : précise la terminologie des dérivés les plus courants du silicium.

Dans l'industrie médicale, le terme silicone désigne les dérivés du polydiméthylsiloxane et les compositions dont ils sont les constituants principaux.

Tableau II.2 : Nomenclature des silicones.

Nomenclature Courante	Terminologie Chimique
Silicium	Silicium Si
Silice	Dioxyde de silicium SiO ₂
Silicate	Dérivé de l'anion silicate [SiO ₄] ⁴⁻
Organo-, chloro-, ... silane	Dérivé du silane SiH ₄
Résine silicone	Dérivé du silsesquioxane (RSiO _{3/2})
Polydiméthylsiloxane	Macromolécule d'unité récurrente
Silicone	diméthylsiloxane (MeSiO) _n

II.6.2. Préparation des silicones

Une suite de synthèses et de distillations transforme le sable, matière première de la chimie du silicium, en polydiméthylsiloxanes (tableau II. 3) [27, 28]. Le réactif intermédiaire clé est le diméthylchlorosilane Me₂SiCl₂ produit majoritaire d'un mélange de chlorosilanes. Ces derniers sont obtenus par alkylation du silicium avec le chlorure de méthyle, préalablement préparé à partir de méthanol et d'acide chlorhydrique.

Le diméthylchlorosilane est purifié par distillation et garantit ainsi la pureté des polydiméthylsiloxanes. Il est ensuite hydrolysé par l'eau en diméthylsilanediol Me₂Si(OH)₂ très réactif, qui se condense spontanément pour donner de l'acide chlorhydrique et des oligomères monocycliques ou linéaires de diméthylsiloxanes : ces derniers sont purifiés et ne contiennent plus de trace de chlore. L'acide chlorhydrique est recyclé dans la production du chlorure de méthyle.

Les polydiméthylsiloxanes sont préparés par ouverture de cycle et polycondensation à partir d'octaméthyltétracyclosiloxane purifié. Des catalyseurs basiques ou acides sont utilisés, puis neutralisés et filtrés. Cette polycondensation s'accompagne d'une équilibration et conduit à un mélange de polymères de hautes masses et d'entités de bas poids moléculaires : ces derniers, essentiellement des polydiméthylcyclosiloxanes, sont éliminés par distillation. L'ajout de siloxanes fonctionnels, au cours de la polycondensation ou lors d'une ré-équilibration ultérieure, permet la substitution de méthyle par des groupements réactifs apportant une propriété particulière, ex : vinyle, hydrogène, phényle.

La pureté très élevée des chlorosilanes et l'absence de contamination par les synthèses donnent des polydiméthylsiloxanes très purs, pratiquement libérés d'impuretés organiques ou des métaux lourds.

Les polydiméthylsiloxanes ainsi obtenus sont des liquides plus ou moins visqueux, des gommes ou des résines. Le passage à des structures plus élaborées comme les élastomères s'effectue par formulation et réticulation. L'hydrosilylation vinylique catalysée au platine est la réaction la plus couramment utilisée dans les silicones thermodurcissables à usage médical, car elle s'effectue sans libération de produits secondaires à basse température, avec des taux très faibles de catalyseur, et donne un taux de conversion très élevé (tableau II.3).

Tableau II. 3 : Synthèses et purifications des silicones.

Synthèse du silicium :	
réduction du sable à haute température $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \longrightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$	
Synthèse du diméthylchlorosilane par alkylation du silicium :	
$\text{Si} + \text{MeCl} \xrightarrow[300^\circ\text{C}/1-5 \text{ bar}]{\text{lit fluidisé}}$	$\text{Me}_x\text{H}_y\text{SiCl}_{4-xy} \xrightarrow[\text{distillation}]{} \text{Me}_2\text{SiCl}_2$
$x + y \leq 4$	mélange de chlorosilanes
Synthèse des polydiméthylcyclosiloxanes :	
$\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \xrightarrow[+ \text{H}_2\text{O}]{- \text{HCl}} [\text{Me}_2\text{Si}(\text{OH})_2]$	$\xrightarrow[1) \text{ condensation}]{2) \text{ distillation}} (\text{Me}_2\text{SiO})_m$
hydrolyse	très réactif (monocycliques, $m = 3 \text{ ou } 4$)
Synthèse des polydiméthylsiloxanes par polycondensation des polydiméthylcyclosiloxanes :	
$(\text{Me}_2\text{SiO})_4 \xrightleftharpoons[\text{Condensation}]{\text{KOH}}$	$\text{---}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{---} + (\text{Me}_2\text{SiO})_m \xrightarrow[1) \text{ neutralisation}]{2) \text{ distillation}} \text{---}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{---}$
Monocyclique	linéaire cycliques $n > 50$
Réticulation des polydiméthylsiloxanes par hydrosilylation vinylique :	
$\sim\text{OMe}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 + \text{H}-\text{Si}=\text{C} \xrightarrow[\text{Complexe au platine}]{} \sim\text{OMe}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}=\text{C}$	
= : représente les autres valences du silicium et ~ : le reste de la chaîne siloxane.	

II.6.3. Propriétés physico-chimiques des silicones

Les silicones, en tant que polydiméthylsiloxanes, sont devenues depuis un demi-siècle essentiel, voire particuliers dans de multiples applications médicales. Leurs performances exceptionnelles et versatiles, ex : adhésif et anti-adhérent, découlent directement des caractéristiques physico-chimiques uniques de leur structure moléculaire semi-organique (tableau II. 4) [28, 29].

La chaîne polysiloxane forme une colonne vertébrale extrêmement flexible, mobile et très ouverte, supportant une substitution symétrique de groupements méthyles. Cette flexibilité et cette mobilité exceptionnelles, dans le cas d'une structure macromoléculaire, s'explique par un angle de valence Si – O – Si très ouvert, une grande distance interatomique et une énergie de rotation pratiquement nulle pour Si – O, et par une gêne stérique limitée, due à la divalence de l'oxygène. L'électronégativité de l'oxygène donne à la chaîne siloxane une certaine polarité et l'énergie de liaison Si – O est relativement élevée.

Les méthyles pendants forment un arrangement régulier apolaire que la mobilité du squelette siloxane permet d'orienter facilement et de manière préférentielle selon la nature de l'interaction moléculaire à laquelle est soumis le polydiméthylsiloxane. Ainsi orientés vers la surface extérieure, les méthyles donnent au matériau silicone un caractère hydrophobe et des propriétés de surface uniques. Au niveau moléculaire, cette apolarité se traduit par des interactions inter- ou intra-moléculaires extrêmement faibles. Du point de vue de la résistance chimique, le silicone a une meilleure stabilité thermo-oxydative que les molécules organiques, mais il est sensible à l'hydrolyse en présence de catalyseurs acido-basiques. Enfin dans le but de modifier la réactivité, l'énergie de surface, la thermostabilité ou toute autre caractéristique du silicone, une partie des méthyles peut être substituée par des groupements appropriés, en bout ou le long de la chaîne siloxanique, ex : hydrogène, hydroxyle, vinyle, phényle, alkoxy, fluoroalkyle, polyéthylène glycol.

Tableau II. 4 : Caractéristiques moléculaires des silicones.

Energie de Rotation :		
Si – O : polydiméthylsiloxane		~ 0 kJ/mol
C – C : polystyrène		13,8 kJ/mol
C – C : polytétrafluoroéthylène		19,7 kJ/mol
Energie de Liaison :		
Si – O		444 kJ/mol
Si – C		314 kJ/mol
C – C		356 kJ/mol
Distance Interatomique :		
Si – O : hexaméthylsiloxane		0,163 nm
C – O : éther diméthylique		0,142 nm
C – C : propane		0,154 nm
Angle de Valence :		
Si – O – Si : hexaméthylsiloxane		130°
Si – O – Si : organosiloxane		105° à 180°
C – C – C : propane		112°
C – O – C : éther diméthylique		111°

III.1. Principes de l'extraction liquide-membrane gel

L'extraction liquide-gel, permet de combiner les effets favorables de l'extraction liquide-liquide et ceux de l'extraction liquide-solide, c'est une technique qui peut être mise en œuvre pour résoudre des problèmes de séparation et de concentration des éléments métalliques et organiques avec une faible quantité de solvants extractants en jouant sur le rapport des volumes des phases. Les avantages de ce procédé sont [30, 31] :

- Simplicité de la mise en œuvre,
- Faible demande d'énergie,
- Restitution possible de la phase extraite dans une nouvelle phase aqueuse,
- Volume restreint de la phase organique.

Sur la base de cette idée, d'intérêt économique et écologique de la méthode, nous avons estimé qu'en employant des polymères solubles dans des solvants organiques choisis parmi les solvants usuels de l'extraction liquide-liquide, nous pouvons obtenir des gels hydrophobes capables d'extraire et de concentrer des substances organiques et inorganiques susceptibles d'être toxiques ou nocives pour l'environnement.

Ce sont les chercheurs anglais [32] qui dans les années 50 avaient eu la première idée d'immobiliser le solvant extractant par adsorption sur des polymères faiblement réticulés. Ils ont voulu extraire le cuivre en milieu sulfurique en utilisant des billes de polystyrènes réticulés et comme extractant la dithizone dans le tétrachlorure de carbone. Le même polymère gonflé dans une solution de dithiol dans le tétrachlorure de carbone a été utilisée pour la séparation du cadmium, du plomb et de l'étain en milieu chlorhydrique.

Durant ce procédé, les chercheurs se sont trouvés confronter aux problèmes d'émulsion gênant la séparation des deux phases liquides immiscibles. Pour résoudre ce problème, H.Small [33] a préparé un gel extractant en imprégnant des billes de polystyrène réticulé avec des solutions de TBP dans le tétrachlorure de carbone ou le Kérosène.

Citons dans ce qui suit quelques travaux de recherches qui ont porté sur l'extraction des substances organiques présentes en solutions aqueuses en utilisant les membranes liquides gel (supportées MLS).

Aharon M. Eyal et Eyal Bressler [34] ont présenté un article très intéressant sur l'utilisation de la technique des membranes-liquides pour extraire et séparer les acides carboxyliques et les acides amines.

W. Cichy et al [35] a utilisé l'extraction liquide-membrane-gel pour récupérer le phénol à partir des solutions aqueuses en employant comme transporteur le CYANEX® 923 . Les résultats sont avérés intéressants.

J. Narayanan et al [36] a testé une MLS préparée à partir d'une fine feuille plate de polytétrafluoroéthylène (PTFE) imprégnée dans une huile végétale comme phase organique, pour le transport de l'acide acétique. La perméabilité de l'acide acétique a été étudiée en faisant varier les conditions expérimentales telles que la composition et la concentration de la phase d'alimentation, de réception et de la phase organique ainsi que le choix de l'huile végétale.

Chakrabarty et al [37] s'est intéressé à l'extraction et la concentration du lignosulfonate en utilisant une MLS plate gonflée dans une solution organique extractante de trioctylamine (TOA) dissoute dans le dichloroéthane. L'influence de plusieurs paramètres sur le transport du lignosulfonate a été étudiée, tels que : la concentration de la phase d'alimentation, de la phase de réception et de la phase organique ainsi que plusieurs types de supports polymériques.

Y. Liu et al [38] ont obtenu une efficacité d'extraction et une sélectivité assez élevées lors de l'extraction de deux polluants organiques (l'éthylbenzène et le nitrobenzène) des solutions aqueuses. La membrane à fibres creuses préparée au laboratoire, était constituée d'un polymère microporeux hydrophobe, le polyéthersulfone (PES), gonflé dans le *n*-undecane, *n*-dodecane, *n*-heptanol et *n*-octanol comme extractants organiques qui ont été emprisonnés dans les pores des fibres creuses. L'effet de différents paramètres tels que la température opératoire, le flux diffusional de la phase aqueuse et organique, la concentration initiale du polluant organique et le pH de la phase aqueuse, a été également étudiée.

Ce même type de membranes a été utilisé par S-J. Li [39] pour le transport de l'acide fumarique en utilisant le trialkylamine (NR_3) comme agent extractant-transporteur.

D. Easwaramoorthy et al [40], ont étudié l'influence des paramètres opératoires (concentration des trois phases, pH, température, vitesse d'agitation, concentration du polluant) sur le transport facilité de deux colorants : le méthyle violet et la rhodamine β à travers une MLS avec l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D₂EHPA) comme extractant-transporteur. Le pourcentage de récupération sous les conditions opératoires optimales, atteint successivement 94.2% pour le méthyle violet et 90% pour la rhodamine β .

L'extraction du phénol a fait l'objet de plusieurs études [41-47] en utilisant des MLS de différentes constitutions en présence de divers ligands (extractants). L'efficacité et la sélectivité de ces membranes sont avérées intéressantes et dépendent des conditions opératoires optimales qui dépendent-elles mêmes de la composition de la MLS, et plus précisément de la nature de l'extractant déterminant le mécanisme de l'extraction puis le transport de l'espèce extraite à travers ces MLS.

III.2. Matériels et méthodes

Introduction

Dans cette partie d'étude, nous présentons les matériels et les produits chimiques utilisés dans cette étude. Nous décrivons également les techniques expérimentales utilisées, le mode de préparation des membranes-liquide-gel MLS, le protocole des expériences d'extraction et de transport et les méthodes d'analyse et de caractérisation utilisées.

III.2.1. Produits chimiques

Pour élaborer les membranes et préparer les solutions aqueuses dans les différentes conditions expérimentales, nous avons utilisé les produits chimiques reportés avec leurs différentes propriétés dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Propriétés des produits chimiques utilisés.

Produit	Formule chimique	Pureté (%)	Densité	Fournisseur
Toluène	C ₇ H ₈	99.5	0.866	PANREAC
Pentane	C ₅ H ₁₂	99	0.626	PROLABO
Heptane	C ₇ H ₁₆	99	0.69	CHEMINOVA
TOPO	C ₁₂ H ₂₄ O ₄ P	97	0.88	FLUKA

III.2.3. Généralités sur les acides humiques

III.2.3.1. Introduction

La mise en décharge a constitué depuis longtemps la solution la plus simple pour éliminer les déchets. Elle demeure le moyen le plus économique et donc le plus utilisé comparativement à d'autres techniques (incinération, fermentation, pyrolyse). Cette pratique présente des effets néfastes sur l'environnement. La dégradation des matières organiques s'accompagne en effet de la production de biogaz, d'odeurs et de lixiviats.

Les effluents ou liquides de percolation de la décharge (lixiviats) sont chargés bactériologiquement et surtout chimiquement de substances minérales (ions minéraux et métaux lourds) et organiques (acides gras volatils, substances humiques) qui risquent de contaminer les sols, les eaux de surface et souterraines.

La présence de substances humiques (SH), difficilement biodégradables dites aussi réfractaires, nécessite de les concentrer et/ou de les adsorber (charbon actif) par la mise en œuvre de procédés coûteux [48]. Les scientifiques recherchent donc des alternatives permettant d'éliminer ou de valoriser ces substances.

III.2.3.2. Composition, caractéristiques et structure des acides humiques

Les substances humiques (SH) sont des composés organiques résultant de la transformation physique, chimique et microbiologique des résidus végétaux et animaux. Elles se retrouvent sous forme de macromolécules carbonées hétérogènes et complexes dans tous les écosystèmes au niveau des sols ainsi que des sédiments, des eaux de surface et surtout dans les produits de transformation de matières organiques liées aux activités humaines comme le compost, le fumier, les décharges et les lixiviats (de décharges).

Elles sont issues de processus d'humification différents, générant ainsi des molécules variables et complexes composées principalement de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, de soufre et de groupements fonctionnels (COOH, OH, C=O), figure III.1. Ces substances sont connues pour influencer les propriétés du sol et interagir avec la croissance et le développement des plantes ou avec l'activité des micro-organismes.

Les différentes analyses montrent que, quelle que soit leur origine (sol, eaux ou lixiviats), les SH (AH et AF) sont composées principalement de carbone (C), d'hydrogène (H), d'oxygène (O), d'azote (N) et de groupements fonctionnels (COOH, OH, C=O). Le pourcentage et la concentration de ces éléments varient en fonction du type et de l'origine des SH (Tableau III.2) [49].

En général, les acides humiques sont considérés comme composante la plus précieuse de l'humus [50]. Ils sont peu mobiles, mais sont capables de se lier plus ou moins fortement selon leur type avec d'autres corps présents dans le sol et en particulier avec l'argile. Dans ce cas, on parle d'acides humiques gris, le complexe formé avec l'argile ou complexe argilo-humique est très stable. Il existe également des acides humiques bruns qui constituent des composés relativement peu stables.

Conférant des teintes jaunâtres ou brunâtres à l'eau et contribuant à sa turbidité, les composés humiques se situent près de la limite inférieure du domaine colloïdale, en effet leur taille est estimée à 100 Å.

Les masses moléculaires des substances humiques sont en général, inférieures à 10.000 g/mole, bien qu'une faible partie (10 % de la matière humique), se présente sous forme colloïdale aurait une masse moléculaire supérieure à 100.000 g/mole.

Une fois au contact des molécules d'eau et en fonction de pH, les acides humiques deviennent plus au moins dissociés en formant des polyélectrolytes de charge négative. Ces composés sont donc des substances colloïdales hydrophiles.

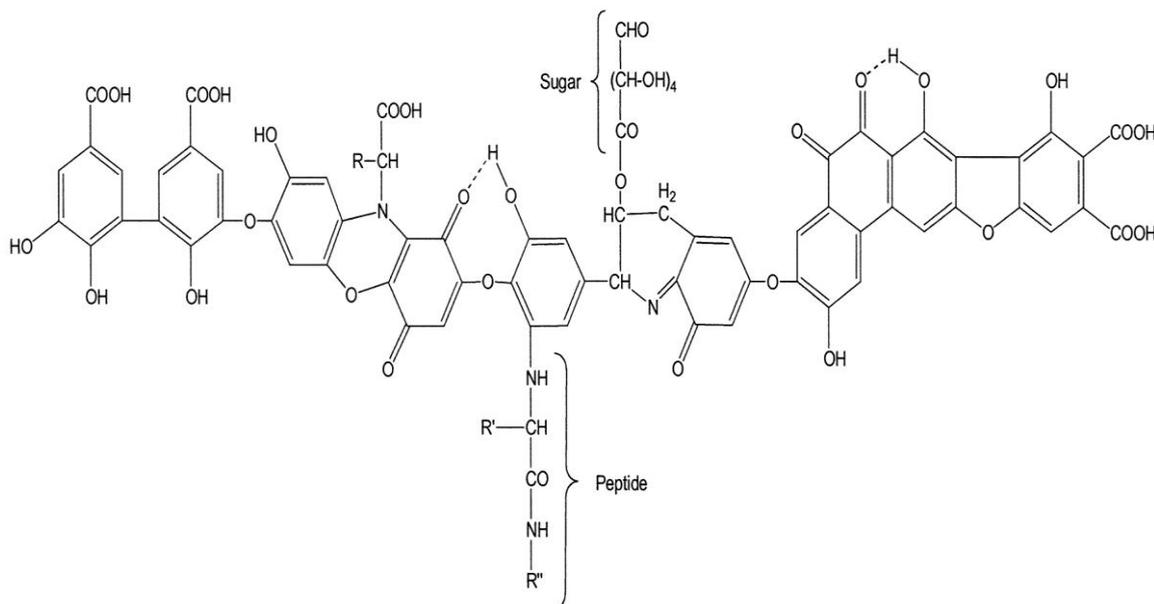


Figure III.1: Modèle de la structure de l'acide humique selon STEVENSON, [51]

D'autre part, le caractère hydrophobe peut s'attribuer à ces structures moléculaires complexes.

Cette dualité hydrophile-hydrophobe s'explique, par la grande diversité des conditions naturelles de l'humification (site, acidité, ...etc.). [52]

En outre, la partie hydrophobe est imputée à la fraction de masse moléculaire la plus élevée et aux humines, et la partie hydrophile est attribuée par ordre croissant de priorité aux acides humiques et fulviques.

Tableau III.2 : Composition des acides humiques (AH) fulviques (AF) des sols, des milieux aquatiques et des lixiviats [49, 53-55].

Paramètres		AH			AF		
		Sols	Milieux aquatiques	Lixiviats	Sols	Milieux aquatiques	Lixiviats
Composition élémentaire (% de poids)	C	54-62	51-60	56.1-57.1	43-55	42-51	45.6-35.6
	O	29,5-36,8	33,4-40,8	26,7-30,2	42,9-51,4	44,2-53,2	32,8-35,2
	H	2,9-5,8	3,7-5,1	7,0-8,8	3,3-5,9	3,6-4,3	6,4-9,6
	N	1,6-4,8	2,0-2,1	5,7-8,3	0,7-4,1	1,0-1,6	2,4-12
	S	-	-	-	0,1-3,5	-	3,4-5,1
Groupes fonctionnels (meq·g ⁻¹ C)	Acidité totale	5,6 – 8,9	5,9	7,1 – 8,9	6,4 – 14,2	6,2	9,6 – 16,6
	COOH	1,5 – 5,7	3,4	4,5 – 5,9	6,1 – 11,2	3,9	6,5 – 10,7
	OH phénolique	2,1 – 5,7	2,5	2,2 – 3,7	1,2 – 5,7	2,3	1,0 – 4,7
Composition structurale (%)	C aromatique	41	-	26,2-36,2	21 - 35	22,3	27,2-29,9
	C carboxylique	-	-	16,4-19,0	10 - 30	16,1	14,8-27,5

III.2.3.3. Effets bénéfiques des acides humiques

Les effets thérapeutiques de l'acide humique sont connus depuis des milliers d'années. Il est utilisé depuis longtemps comme un agent antiviral naturel et comme un substitut aux antibiotiques.

La science moderne a aussi découvert ses effets bénéfiques vers le milieu des années 1960. Dernièrement, la découverte et la compréhension du fonctionnement des effets des acides humiques sont devenues un champ dynamique de développement des sciences de la santé.

La littérature scientifique internationale évoque les effets physiologiques importants concernant l'acide humique. Citons quelques uns : effet antioxydant, effet de renforcement du potentiel enzymatique, effets antiviraux, effet de désintoxication, effet immunostimulant etc...

De plus, ces substances se révèlent phytotoxiques (et indésirables) lorsqu'elles sont appliquées en excès [56].

III.2.3.4. Effets indésirables de la présence des acides humiques dans les eaux de surface

La présence des acides humiques combinés avec d'autres polluants ou particules présentes dans l'eau peuvent provoquer certains effets nuisibles tels que :

- Formation de trihalométhanes (THM) : la réaction entre le chlore et les substances humiques conduit à la formation des composés organohalogénés et notamment les THM dont la forme générale CHX_3 (X peut être le Cl, Br, I),
Le chloroforme, $CHCl_3$ étant soupçonné de générer le cancer, donc il faut respecter une limite stricte et rigoureuse de 0,1 mg/L pour les trihalométhanes totaux dans l'eau de consommation [4].
- Fixation irréversible sur les résines anioniques de minéralisation,
- La coloration de l'eau,
- En réagissant avec les composés toxiques tel que les pesticides, ils diminuent leur mobilité et leurs servent de véhicules pour leur dispersion,
- Altération de certaines caractéristiques de l'eau à cause du phénomène "recroissance bactérienne", pouvant être à l'origine de certaines odeurs désagréables aussi bien que du développement de microorganismes indésirables.

III.2.3.5. Techniques d'élimination des acides humiques

La matière organique contenue dans les eaux naturelles constitue jusqu'à l'heure actuelle un gros problème pour bon nombre de stations de potabilisation.

Cette matière organique représentée principalement par les acides humiques peut être plus au moins bien éliminée par coagulation-floculation, filtration ou adsorption sur différents matériaux poreux.

Le tableau III.3 donne un bref aperçu sur les différents procédés d'élimination des acides humiques les plus connus appliqués dans le domaine de traitement des eaux.

Tableau III.3 : quelques techniques d'élimination des acides humiques.

Procédé	Polluant	Quantité éliminée (%)	Références
Coagulation-floculation	• Sulfate d'aluminium	55.7	[57]
	• Sulfate d'aluminium	83	[58]
Adsorption	• Bentonite	90	[59]
	• Charbon actif et Bentonites brutes	96.87	[60]
	• Argile	97.4	[61]
	• La montmorillonite saturée avec du calcium ou de l'aluminium	75	[62]
Filtration	• Les horizons	---	[63]

Peu de travaux sur la récupération des acides humiques en utilisant les membranes liquides ont été faits en comparaison avec d'autres substances organiques, notamment les acides.

Pour cela, nous avons envisagé d'utiliser les membranes liquides supportées (liquides-gel) afin d'extraire, de séparer, de concentrer et de récupérer les acides humiques contenus dans les solutions aqueuses.

III.2.4. Membranes-liquide-gel

III.2.4.1. Préparation de la membrane-gel extractante

La membrane liquide-gel (MLS) est un polymère, qui mise au contact d'une solution organique, subit une augmentation de volume « gonflement ». Ce dernier est dû à la dilatation du réseau, provoquée par la pénétration progressive des molécules de solvant entre les chaînes macromoléculaires du polymère [64, 65].

Cette solution organique peut être un extractant pur ou extractant dissous dans un diluant ou un solvant.

La quantité d'extractant dans la membrane-gel est déterminée par une simple mesure du poids de polymère avant et après le gonflement, c'est le taux de gonflement. Ce dernier dépend du temps de gonflement et la solubilité du polymère [66].

Le solvant et l'extractant ne pénétrant pas forcément d'une façon homogène dans le polymère. La composition exacte de l'extractant dans le gel est déterminée par la pénétration relative de l'extractant en fonction du temps.

III.2.4.2. Gonflement des supports polymériques

a. Taux de gonflement massique

Le taux de gonflement massique est défini par le rapport entre la masse du gel du polymère placé dans un excès de solvant organique soit m_{gel} et $m_{initiale}$, la masse initiale du polymère sec [64, 67].

Le taux de gonflement massique est égal à $\frac{m_{gel}}{m_{initiale}}$ exprimé en gramme de gel par gramme de polymère sec.

b. Taux de gonflement volumique

Le volume d'imprégnation \bar{V} ou $V_{org.}$ est le nombre de millimètres de liquide organique qui a pénétré dans le polymère. Il est égal à l'accroissement de masse de polymère sur la densité du solvant organique pénétrant.

Le taux de gonflement volumique est alors égal à $\frac{\bar{V}}{m_i}$. Il est exprimé en millilitres par gramme de réticulât sec.

Une fois la membrane-liquide-gel obtenue, elle est immédiatement placée au contact avec la solution aqueuse chargée en espèces organiques, ici, les acides humiques.

Par diffusion, les espèces humiques sont transférées, et donc concentrées dans le petit volume $V_{org.}$ de la membrane-gel.

III.2.4.3. Caractéristiques du support polymérique

Le polymère utilisé comme support de la phase organique extractante, dans ce travail, est le polydiméthylsiloxane, PDMS. Il s'agit d'une fine feuille plate de silicone RTV-2 PDMS, réticulée (2% de réticulât), fournit par Rhodia (ex Rhône-Poulenc, France).

Ce polymère a été préparé au niveau du laboratoire de Chimie-Physique Moléculaire et Macromoléculaire, Université de Blida [68].

Le polydiméthylsiloxane est un bi-composant A+B dont la partie A est une résine Rhodorsil silicone et la partie B est un catalyseur permettant la réticulation.

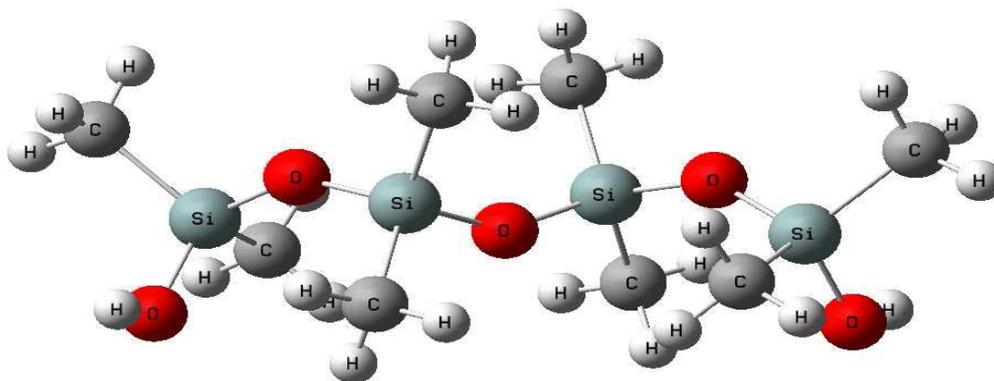


Figure III.2 : Structure chimique du PDMS [69].

III.2.5. Caractéristiques de l'extractant TOPO

a) Propriétés physico-chimiques

L'oxyde de tri n-octylphosphine TOPO se présente sous forme de cristaux blancs. C'est un produit très soluble dans plusieurs solvants organiques (cyclohexane, toluène, alcools, benzène, chloroforme...) mais par contre très peu soluble dans l'eau.

Le tableau III. 4 illustre quelques propriétés physiques du TOPO.

La longueur des radicaux alkyl (figure III. 3) favorise la solubilité dans la plupart des solvants organiques et son insolubilité dans les solutions aqueuses.

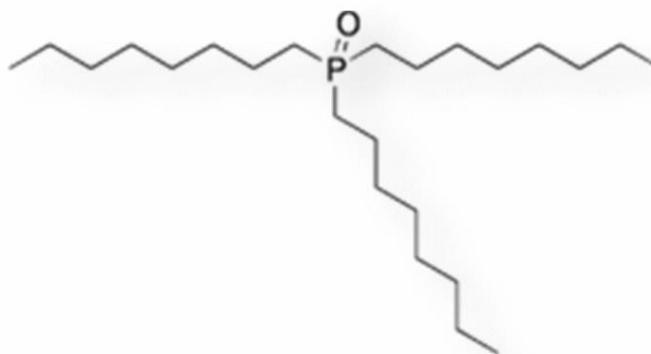


Figure III.3 : Structure de l'oxyde de trioctyl phosphine (TOPO).

Le TOPO est une substance stable qui ne subit aucune dégradation dans les milieux habituels d'extraction. Aucune décomposition chimique du TOPO n'est observée à température ambiante et cela même pour des contacts assez plongés. Son recyclage est rarement requis. Les stabilités chimiques et thermiques intrinsèques du TOPO sont directement liées à la structure même de la molécule [70].

Tableau III. 4 : Propriétés physiques du TOPO [70].

Formule chimique	C ₂₄ H ₅₁ OP
Masse molaire (g. mol ⁻¹)	386.65
Apparence	Blanc, cristaux opaques
Point de fusion (°C)	50-52
Point d'ébullition (°C) à P=3 mmHg	238
Densité (à T=20°C)	0.88

b) Mécanisme d'extraction

Le pouvoir complexant de l'extractant solvant (neutre) TOPO est du au groupement phosphoryle P=O qui par le mécanisme de solvation fixe divers espèces suivant la réaction décrite par la réaction :



Où M : un cation de charge m,

X⁻ : un anion.

III.3. Mise en œuvre expérimentale

III.3.1. Taux de gonflement massique de PDMS

Mode opératoire

Dans le but de déterminer le taux de gonflement maximum de PDMS, des échantillons de masses connues ont été plongés chacun dans un flacon contenant 10ml de l'un des solvants organiques indiqués précédemment, après les avoir lavés à l'eau distillée et à l'acétone. Tous les flacons ont été placés dans un bain thermostaté à 25°C sous agitation mécanique.

Le poids de polymère a été suivi par des pesées successives, effectuées en fonction du temps jusqu'à l'obtention d'un poids stationnaire qui correspond à l'équilibre de gonflement.

L'échantillon est débarrassé avant chaque pesée de l'excès de solvant se trouvant sur sa surface en le secouant puis remis rapidement dans la solution de gonflement pour la suite des opérations.

III.3.2. Extraction-Concentration-Récupération des acides humiques

L'étude de gonflement des polymères déjà cités nous a permis d'envisager l'étude des propriétés extractantes dans les membranes-gels suivantes et dans lesquels la concentration de l'extractant est 0.2M:

- PDMS/TOPO/Toluène,
- PDMS/TOPO/Pentane,
- PDMS/TOPO/Heptane

III.3.2.1. Préparation des solutions d'acide humique

Les solutions d'acide humique sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités obtenues (l'absorbance inférieur à 2). La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration 1g/L, à partir de laquelle nous préparons par dilution successive une série de solutions de concentrations bien déterminées au même pH. Elles sont renouvelées toutes les semaines.

Nous avons suivi, pour préparer cette solution (à 1g/L), la méthode décrite en [67] qui nécessite de dissoudre 1g d'acide humique dans un volume de 62.5ml de NaOH 2N, et compléter par l'eau distillée jusqu'à 1L.

Puis de bien couvrir le flacon à l'aide du papier aluminium pour le placer sous agitation pendant 24 heures.

A partir de cette solution mère d'acide humique 1g/L, nous avons préparé par dilution les solutions étalons suivantes en mg/L: 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10 et 15.

Les courbes d'étalonnage sont reportées en annexe A.

III.3.2.2. Equilibre d'extraction

L'efficacité de l'extraction liquide-membrane-gel est fortement liée au pH selon plusieurs chercheurs.

Dans le but de déterminer le pH de l'extraction maximale des acides humiques AH en utilisant les mêmes membranes déjà citées plus haut, nous avons envisagé d'effectuer une étude de la cinétique d'extraction de ces acides AH pour différentes valeurs de pH.

Les phases aqueuses chargées en AH sont préparées comme décrites précédemment (paragraphe III.3.2.1).

Le pH de chaque phase a été ajusté par une solution de HCL 0.1 N pour les milieux acides et par une solution de NaOH 0.1N pour les milieux basiques.

Mode opératoire

Des échantillons membranaires de PDMS/TOPO/diluant à 0.2 M de masses connues sont plongés chacun dans un volume de 100ml d'une solution aqueuse de 10mg/L d'AH à pH connu et placés dans le bain thermostaté sous agitation à 25°C.

Des prélèvements de 1 ml de la solution aqueuse sont effectués au cours du temps jusqu'à l'obtention de l'équilibre. Ces échantillons sont analysés par spectrophotométrie U.V visible à 254nm (Annexe B) pour déterminer la concentration de l'AH en solution aqueuse. Alors que celle en phase organique (concentrée ou retenue dans la membrane) est déterminée par la balance des masses à l'aide de la relation :

$$C_i V_i = C_r V_r + C_{gel} V_{gel} \quad \text{III.1}$$

Avec :

$C_i V_i$: Quantité initiale des AH dans la phase aqueuse,

$C_r V_r$: Quantité restante des AH dans la phase aqueuse,

$C_{gel} V_{gel}$: Quantité absorbée des AH au maximum de gonflement.

Un paramètre important peut être calculé pour mieux rendre compte de la capacité que possède la membrane à concentrer l'espèce d'acide humique extrait. Il s'agit du facteur de concentration noté $f.c$ qui est égal au rapport de la concentration d'AH dans la membrane-gel sur la concentration initiale de cette espèce dans la phase aqueuse.

$$f.c = \frac{\bar{c}}{C_i} \quad \text{III.2}$$

Avec :

\bar{c} : La concentration de l'AH dans la phase organique,

C_i : La concentration initiale de l'AH dans la phase aqueuse.

III.3.2.3. Cinétique d'extraction liquide-membrane-gel des AH

Avant de commencer l'opération de l'extraction liquide-membranaire-gel des AH, nous avons tout d'abord testé le polymère PDMS point de vue affinité vis-à-vis des AH. Pour cela une étude d'élimination des AH en absence d'extractant a été réalisée.

En deuxième lieu, l'élimination des AH a été effectuée en présence de l'extractant TOPO, en utilisant bien sûr, les membranes liquide-gel préparées comme précédemment en tenant compte des mêmes conditions et modes opératoires décrits auparavant.

Mode opératoire

Des échantillons plat de PDMS (sec) et de PDMS/TOPO/diluant à 0.2 M (membrane-liquide-gel) de masses connues sont plongées chacun dans 100 ml d'une solution aqueuse de 10mg/L d'AH sous agitation à 25°C.

Des prélèvements de 1 ml de la solution aqueuse sont effectués au cours du temps jusqu'à l'obtention de l'équilibre. Ces échantillons sont analysés par spectrophotométrie U.V visible à 254nm (Annexe B) pour déterminer la concentration de l'AH en solution aqueuse alors que celle en phase organique (concentrée ou retenue dans la membrane) est déterminée par la balance des masses grâce à la relation III.1.

III.3.2.4. Caractérisation de la membrane par Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier

Principes de la technique

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed Specroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie.

La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et qui mesure les longueurs d'onde absorbées et les

intensités de l'absorption. Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir.

L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

Intérêts de cette méthode :

- ✓ Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice ;
- ✓ Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques ;
- ✓ La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillons.

Quel que soit leur état physique ou de surface :

- Couches déposées sur un substrat transparent en infrarouge : montage en transmission.
- Couches déposées sur un substrat non-transparent en infrarouge : montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- Films polymères : montage en transmission.
- Poudres

Cependant, dans le cas de couches inférieures à 500 Å d'épaisseur, la spectroscopie IRTF conventionnelle atteint ses limites de sensibilité et de détection.

L'appareil que nous avons utilisé pour caractériser notre membrane MLS est un spectrophotomètre de marques SHIMADZU de type FTIR 8900 piloté par un ordinateur. Une cellule en KBr pour l'analyse des substances organiques a été utilisée. La cellule se compose de deux fenêtres en KBr séparées par une entretoise en téflon de 0,5 mm d'épaisseur.

III.4. Transport et diffusion des substances humiques à travers des MLS

Introduction

La diffusion facilitée d'une espèce « X » à travers une membrane, peut être la conséquence de sa complexation par une molécule présente dans la membrane, le transporteur (ligand, extractant).

On définit les propriétés que doit posséder un ligand peut être un transporteur de cations [71] :

- Le ligand est soluble dans la membrane,
- Il peut se former un complexe entre le ligand et le l'espèce X,
- Le complexe est soluble dans la membrane et peut diffuser à travers elle,
- Le ligand peut diffuser seul à travers la membrane,
- Le complexe est stable dans la phase organique,
- La décomplexation est possible à la sortie de la membrane.

Ces conditions se discutent en termes de constantes thermodynamiques et cinétiques, dont les valeurs caractérisent le transporteur.

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

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

Parmi les étapes de diffusion, celles qui interviennent dans la membrane-gel sont donc les plus limitantes, en raison de la taille de la membrane-gel, et également en raison du ralentissement de la diffusion qu'il peut provoquer.

III.4.1. Rappel du traitement mathématique du phénomène de diffusion. *Définition du coefficient de diffusion*

Dans le cas d'une diffusion mono dimensionnelle suivant un axe O_x , la concentration de substance diffusante en un point de l'axe est définie par :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(D_{dif} \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{III.3}$$

Avec D_{dif} : coefficient de diffusion.

S'il est constant dans les conditions de l'expression, l'équation précédente devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D_{dif} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{III.4}$$

Cette équation est appelée deuxième loi de Fick. Le coefficient de diffusion est ici une constante caractéristique du corps dissous, pour une température et un solvant donnés.

Lorsque la diffusion atteint un régime stationnaire, donc :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D_{dif} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad \text{III.5}$$

L'intégration de cette équation de long de l'axe Ox, conduit alors à la première loi de Fick :

$$\frac{dn}{dt} = -D_{dif} S \frac{dC}{dx} \quad \text{III.6}$$

Où n : le nombre de moles de soluté diffusant ; S : la surface.

En régime stationnaire $\frac{dC}{dx} = \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad \text{III.7}$

Nous pouvons alors définir un flux J tel que :

$$J = D_{dif} \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad \text{III.8}$$

J : représente le flux de l'espèce diffusante,

ΔC : Le gradient de concentration entre les deux extrémités de l'épaisseur,

Δx : L'épaisseur de la couche non agitée.

Cette dernière relation est à la base de la mesure des coefficients de diffusion des espèces diffusantes ou complexes " soluté-ligand " dans les gels.

Mesure des coefficients de diffusion dans les membranes-gels : Etude de passage de l'espèce diffusante ou des complexes " soluté-ligand " à travers la membrane polymérique

Le flux de l'espèce diffusante ou des complexes" soluté-ligand " dans le gel peut être approximativement exprimé par l'équation :

$$J = \frac{D_{dif}}{e} [\text{espèce à transporter}]_A - [\text{espèce transportée}]_R \quad \text{III.9}$$

Avec :

D_{dif} : Coefficient de diffusion de l'espèce ou des complexes dans le gel,

e : épaisseur de la couche non agité, égale à l'épaisseur du gel,

$[\text{espèce à transporter}]_A$: Concentration de l'espèce diffusante ou du complexe à transporter se trouvant dans la phase d'alimentation,

$[\text{espèce transportée}]_R$: Concentration de l'espèce diffusante ou du complexe à transporter dans la phase réception.

Puisque au départ nous avons :

$[\text{espèce à transporter}]_A \gg [\text{espèce transportée}]_R$

La concentration initiale de l'espèce diffusante ou des complexes " soluté-ligand " dans la phase d'alimentation $[\text{espèce à transporter}]_{ini}$ sera prise comme étant égale à $[\text{espèce à transporter}]_A$.

$$J = \frac{D_{dif}}{e} [\text{espèce à transporter}]_A \quad \text{III.10}$$

Le flux pourra donc être déterminé à partir des courbes expérimentales $[\text{espèce transportée}]_R$ en fonction du temps par l'équation :

$$J = \frac{V_R}{\Delta t \cdot S} \Delta [\text{espèce transportée}]_R \quad \text{III.11}$$

S : Surface de contact entre le gel et la phase réceptrice,

V_R : Volume de la phase réceptrice,

$\Delta [\text{espèce transportée}]_R$: Variation de la concentration de l'espèce diffusante ou des complexes dans la phase réceptrice correspondant à l'intervalle de temps Δt .

Le coefficient de diffusion de l'espèce diffusante ou des complexes dans la membrane-gel est calculé à partir de l'équation (III.10).

Dans ces calculs, nous supposons que la distance parcourue dans le gel égale à son épaisseur. En réalité, l'espèce transportée ou les complexes " substance-ligand " ne diffusent pas forcément de façon rectiligne à travers le gel, mais suivant une allure tortueuse en raison de la structure de la membrane polymérique.

Ainsi, D_{dif} : désigne le coefficient de diffusion apparent.

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

$$E\% = \frac{[\text{espèce transportée}]_R}{[\text{espèce à transporter}]_{\text{ini}}} \quad \text{III.12}$$

Calcul du coefficient de perméabilité

Le flux moyen à travers une membrane liquide-gel (MLS) de perméabilité P transportant la substance (acide humique) d'une solution stock constant l'espèce à la concentration initiale C_{ini} , peut être calculé par la relation suivante :

$$J = P \cdot C_{\text{ini}} \quad \text{III.13}$$

avec :

$$\ln \frac{[C_{\text{ini}}]}{[C_t]} = P \cdot \frac{S \cdot t}{V_A} \quad \text{III.14}$$

S : Surface membrane-gel,

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

$[C_t]$: Concentration d'espèce diffusante au temps t ,

P : Perméabilité de la membrane,

t : Temps.

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

$$\ln \frac{[C_{ini}]}{[C_t]} = f(t)$$

III.15

Dispositif expérimental de la diffusion des AH

Les expériences de transport ont été réalisées dans une cellule en téflon à deux compartiments d'un volume de 50 ml chacun : le compartiment amont contenant la solution source ou d'alimentation (compartiment I) et le compartiment aval contenant la solution réceptrice (compartiment II). La membrane 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.

Chaque compartiment possède une extrémité supérieure ouverte afin de pouvoir plonger des agitateurs à pales tournant grâce à des moteurs, comme l'illustre la figure III.4

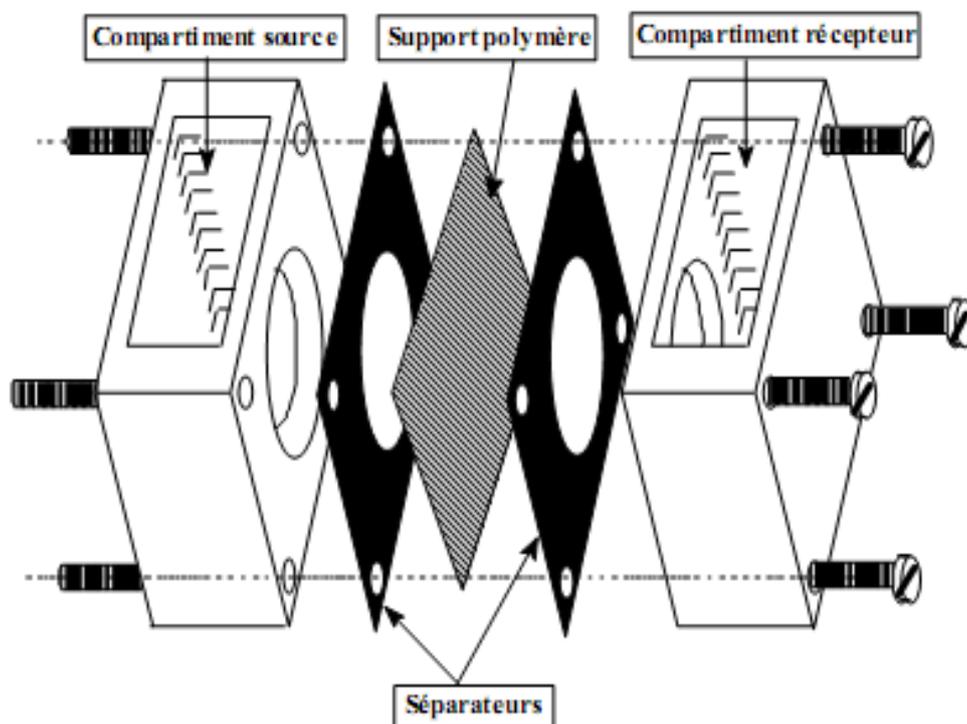


Figure III. 4 : Dispositif expérimental.

L'agitation des deux solutions est réalisée en utilisant des moteurs électriques munis d'agitateurs en pyrex. La vitesse d'agitation est fixée à 600 tours/min pour les deux solutions et le temps $t = 0$ correspond au démarrage de celle-ci. La surface active de la membrane est de $S = 8.04 \text{ cm}^2$, l'épaisseur $e = 250\text{-}300 \text{ }\mu\text{m}$.

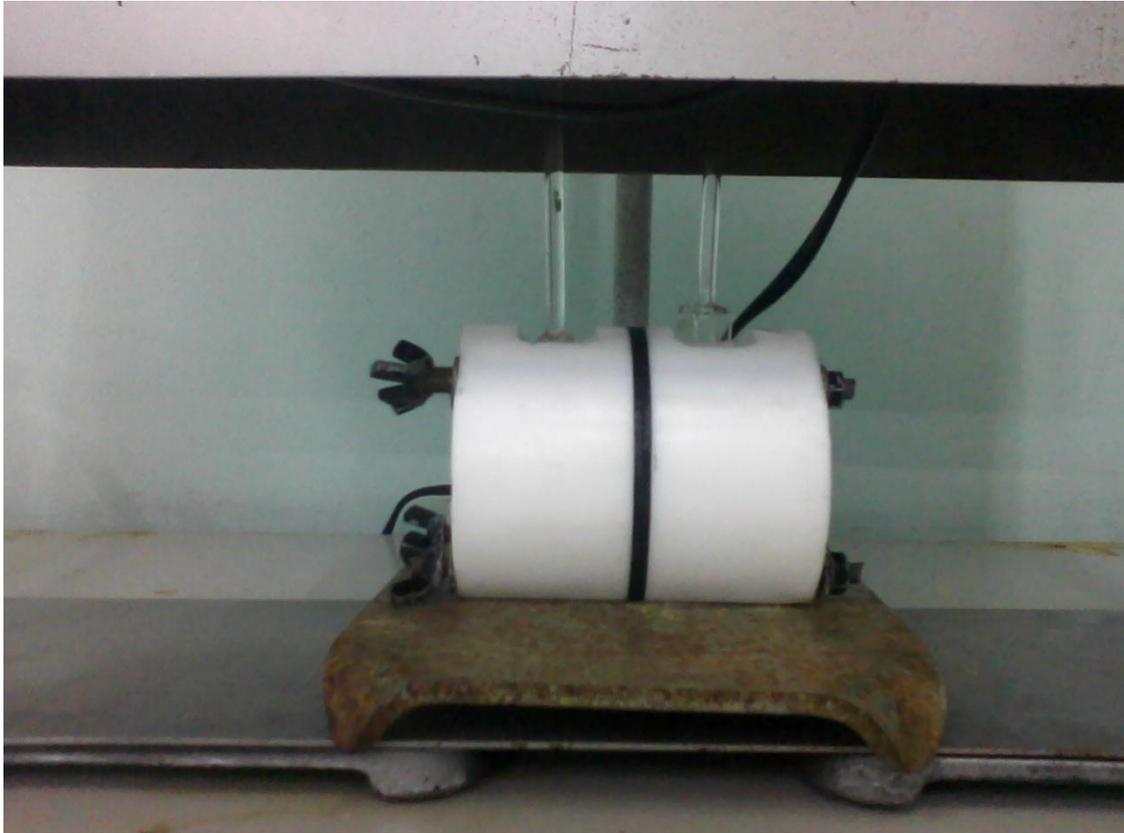


Figure III.5 : Schéma de la cellule de transport utilisée.

Les flux de transport des AH à travers la MLS sont déterminés en suivant par dosage la variation de la concentration d'AH dans les phases sources et réceptrices en fonction du temps, par UV visible à 254nm (Annexe B).

Pour mesurer cette variation au cours du temps, nous procédons par des prélèvements de 1 ml de chacune des deux phases à des intervalles de temps bien déterminés. Les propriétés de transport ne sont pas affectées par ces prélèvements dont les volumes très réduits par rapport aux volumes initiaux assez élevés des phases aqueuses, ils ne modifient pas ces derniers de manière sensible, pour nécessiter des ajouts de solutions en compensation.

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

Dans la présente étude, nous nous sommes intéressés en premier lieu à l'extraction des AH et leur transport par le TOPO à travers nos membranes liquides supportées en mettant l'accent sur l'étude des paramètres donnés ci-dessous afin d'améliorer le transport des AH à travers les MLS:

- la vitesse d'agitation des deux compartiments,
- la concentration de l'extractant (transporteur) TOPO dans la phase organique,
- La concentration de NaOH dans la phase de réception,
- l'influence du pH de la phase source sur le transport,
- La concentration initiale en AH,
- La température des deux solutions aqueuses.

L'influence de chacun de ces paramètres sur l'efficacité de la MLS est liée à la perméabilité des espèces transportées.

Pour cela, nous avons jugé que le calcul du coefficient de perméabilité est important afin d'optimisation des conditions opératoires.

En fin, le transport des espèces a été effectué en appliquant les conditions optimales déterminées précédemment.

Nature du complexe transporté

L'équation chimique de l'extraction par solvation (extractant neutre) des AH, se symbolise comme suit:



La constante de cet équilibre est donnée par la relation :

$$K_e = \frac{[\overline{AH.TOPO}_e]}{[AH_{aq.}] [TOPO]^e} \quad \text{III.16}$$

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

$$\log D = \log K_e + e \log [TOPO] \quad \text{III.17}$$

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

Variation de $\log D = f(\log [TOPO])$ **Mode opératoire**

Des échantillons de PDMS gonflés dans des solutions d'extractant TOPO dilué dans le Toluène.

Une fois la membrane-gel obtenue, elle est placée entre les deux compartiments de la même cellule utilisée précédemment. La solution aqueuse d'alimentation est une solution, d'AH à 10mg/L à pH=3 et la solution réceptrice est une solution aqueuse de NaOH à 0.4M.

Des prélèvements de 1 mL de chacune des deux phases à des intervalles de temps bien déterminés sont effectués pour être analysés par UV visible à 254nm (annexe B).

Introduction

L'étude expérimentale de l'extraction liquide-gel a porté sur les parties suivantes :

1. Gonflement du polymère : Préparation du gel extractant,
2. Cinétique et thermodynamique de l'extraction liquide-gel des AH : optimiser le pH,
3. Diffusion des espèces extraites à travers la membrane liquide-supportée: optimisation des conditions opératoires,
4. Détermination de la nature des espèces extraites.

IV.1. Préparation du gel extractant

Gonflement de polymère

Les résultats donnant le taux de gonflement massique de PDMS dans les diluants purs et en présence de l'extractant TOPO, sont regroupés dans le tableau IV.1.

Les figures IV.1 et IV.2 illustrent la variation du taux de gonflement massique en fonction du temps.

Tableau IV.1: Taux de gonflement massique de polymère utilisé.

	τ $\left(\frac{\xi_{\text{gel}}}{\xi_{\text{polymère}} \text{ sec}}\right)$	temps d'équilibre de gonflement (minutes)
Toluène	3.5	110
Pentane	1.86	80
Heptane	2.13	80
TOPO/ Toluène	4.83	80
TOPO/ Pentane	2.2	60
TOPO/ Heptane	2.53	50

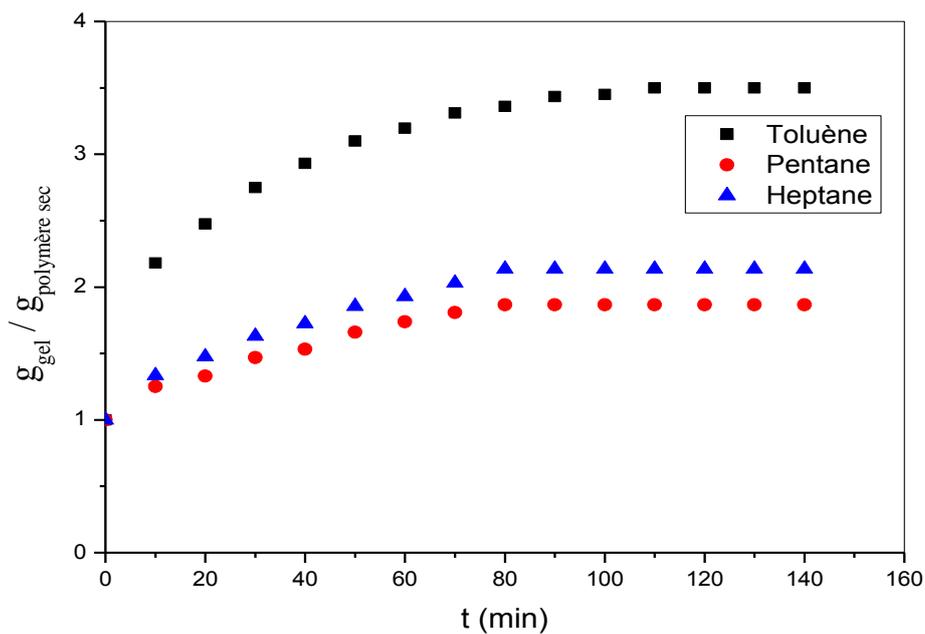


Figure IV.1 : Variation du taux de gonflement massique dans les diluants purs.

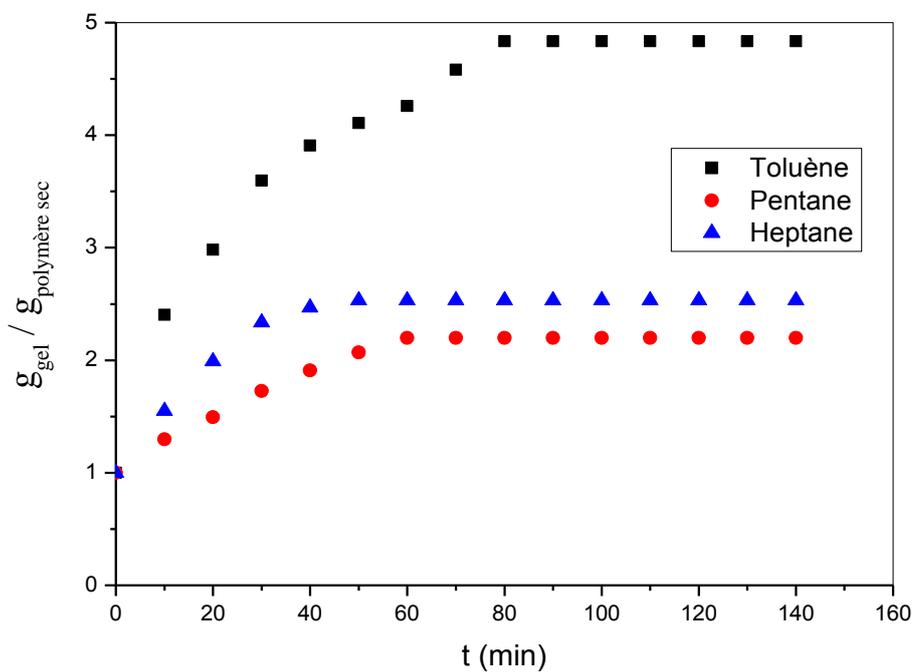


Figure IV.2 : Variation du taux de gonflement massique dans la solution TOPO/diluant.

Au vue des résultats, nous remarquons que le taux de gonflement massique augmente avec la structure moléculaire du solvant. Ainsi, avec des structures linéaires et simples telle que le pentane et l'heptane, nous avons un faible taux par rapport à ceux obtenus avec le toluène.

En effet, le noyau benzénique présent dans la structure du toluène serait impliqué dans la polarité et l'augmentation des taux. D'un autre coté, les nœuds (ou la réticulation) du polymère favoriserait le piégeage des molécules en question [72, 73].

Le gonflement massique maximal du polymère est obtenu à l'équilibre de gonflement. Il est atteint au bout de 50 à 110 mn environ.

Le diluant influe fortement sur les caractéristiques du système à étudier car une forte interaction avec l'extractant peut se traduire par une modification de la solubilité de l'extractant dans les différentes phases [72].

D'après ces figures, nous avons choisi, pour la suite de notre travail, le système qui a présenté une bonne pénétration de l'extractant. Ces résultats confirment bien les prévisions théoriques.

Le meilleur taux de pénétration de l'extractant dans le polymère est obtenu dans le cas de la solution extractante TOPO/Toluène.

IV.2. Equilibre d'extraction liquide-membrane-gel

IV.2.1. Etablissement des courbes d'étalonnage

Nous avons établi les courbes d'étalonnages pour les différentes valeurs de pH 3, 7 et 10. Nous avons représenté l'absorbance en fonction de la concentration en acide humique de la solution. Les courbes d'étalonnage sont illustrées sur les figures A.1 à A.3 (Annexe A).

IV.2.2. Extraction-Concentration-Récupération des AH par la membrane PDMS/TOPO/Diluant

Dans le but de déterminer le pH qui donnera la meilleure efficacité d'extraction, une étude de l'extraction d'acide humique pour différentes valeurs de pH a fait l'objet d'une partie de ce travail.

Les figures IV.3, IV.4 et IV.5 représentent l'évolution de la concentration de l'AH dans la solution aqueuse en fonction du temps. La cinétique d'extraction est rapide. L'équilibre est atteint au bout de 2 minutes seulement. Les rendements correspondant sont presque 100%.

La quantité de l'AH retenue (piégée) par TOPO dans les nœuds des réseaux de PDMS est calculée par la balance des masses III.1.

Les facteurs de concentration sont de 55 jusqu'à 660 fois. Le meilleur facteur de concentration est d'environ 661 fois, obtenu par la membrane PDMS/TOPO/Heptane à pH= 3.

Pour le pH de 7 c'est la membrane PDMS/TOPO/Pentane qui donne le meilleur $f.c$ qui au voisinage de 440 fois, alors qu'il est d'environ 158 fois à pH de 10 obtenu par la membrane PDMS/TOPO/Toluène.

Le facteur de concentration suit l'ordre croissant, selon le pH, comme suit:

$$10 < 7 < 3 ,$$

Et selon le diluant, comme suit :

$$\textit{Toluène} < \textit{Pentane} < \textit{Heptane}$$

Alors que l'efficacité de l'extraction tourne autour de 99% quelque soit la nature du solvant utilisé et quelque soit la valeur de pH (3, 7 et 10).

Ceci est du probablement à la nature de l'extractant neutre TOPO qui possède un pouvoir de complexation avec les AH par solvation du au groupement phosphoryle P=O qui, par le mécanisme de solvation, fixe diverses espèces.

Tableau IV.2 : Rendement d'extraction et facteur de concentration d'AH obtenus par les systèmes PDMS/ TOPO/ diluant.

$$V_{aq.} = 100 \text{ mL}; \quad [AH]_{ini.} = 10 \text{ mg/L}; \quad [TOPO] = 0.2M.$$

pH=10									
PDMS/TOPO/ diluant	m_i (g)	m_{gel} (g)	V_{imp} (mL)	$\frac{V_{aq}}{V_{imp}}$	$[AH]_{aq}$ (mg/L)	$[AH]_{gel}$ (mg/L)	D	E %	f.c
Toluène	0.142	0.439	0.34	291.11	4.95	1587.2	320.64	99.7	158.72
Heptane	0.122	0.395	0.4	250	4.6	1419	308.47	99.7	141.9
Pentane	0.215	0.730	0.81	123.45	4.55	723.39	158.98	99.4	72.34
pH=7									
Toluène	0.097	0.286	0.34	349.65	4.21	1587.2	656.81	99.8	276.55
Heptane	0.131	0.437	0.44	270.27	4.05	1388,5	342.62	99.7	138.85
Pentane	0.04	0.131	0.14	714.28	4.05	4392,8	1083,9	99.9	439,28
pH=3									
Toluène	0.077	0.236	0.18	555.55	4.6	3204.4	696.61	99.8	320.44
Heptane	0.03	0.098	0.09	1111	4.6	6613.3	1503	99.9	661.33
Pentane	0.205	0.631	0.67	149.25	5.93	553,3	93,25	98.9	55.33

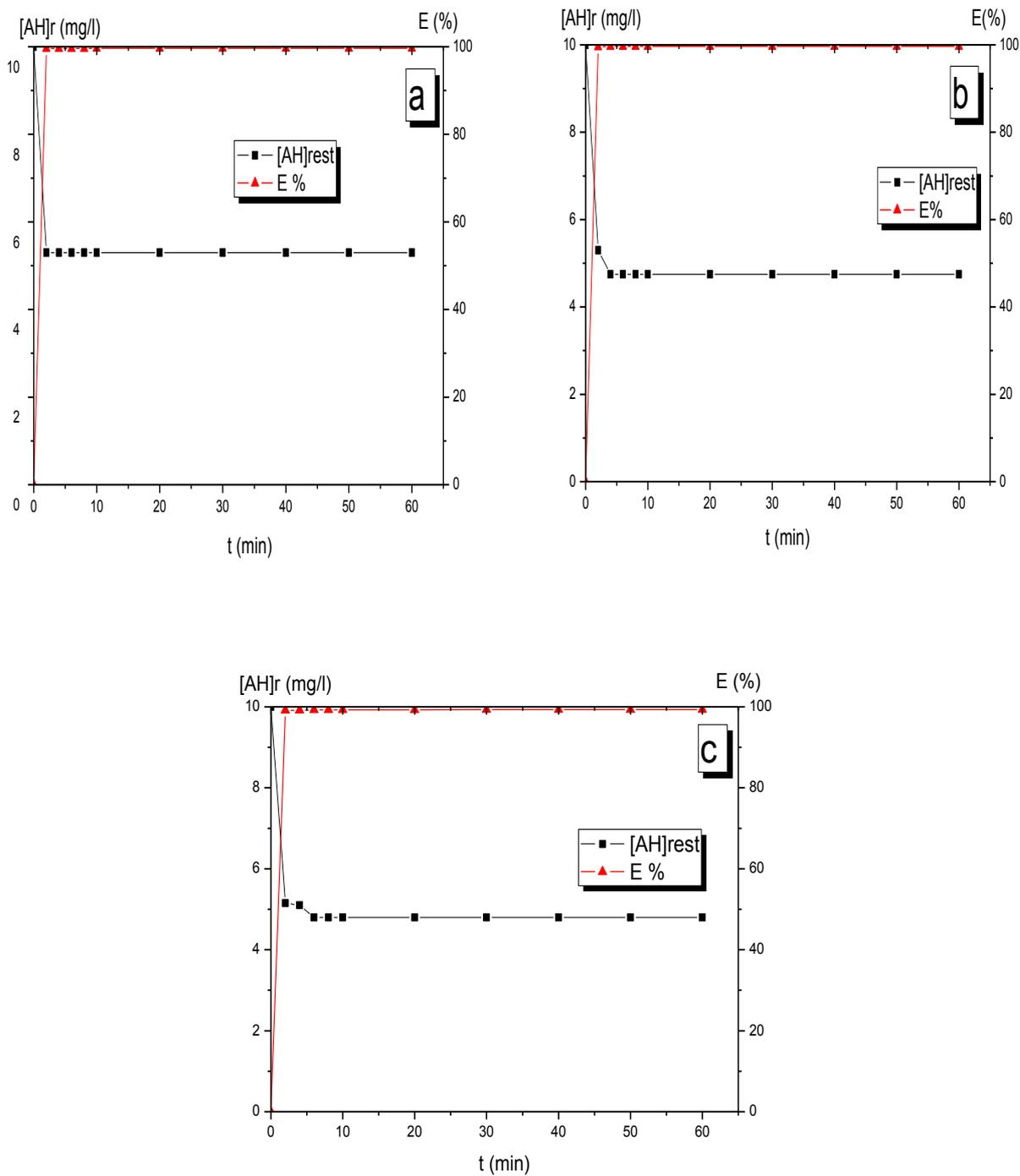


Figure IV.3 : Cinétique et rendement d'extraction des AH à pH = 10 par la membrane PDMS/TOPO/diluant : a) Toluène ; b) Heptane ; c) Pentane.

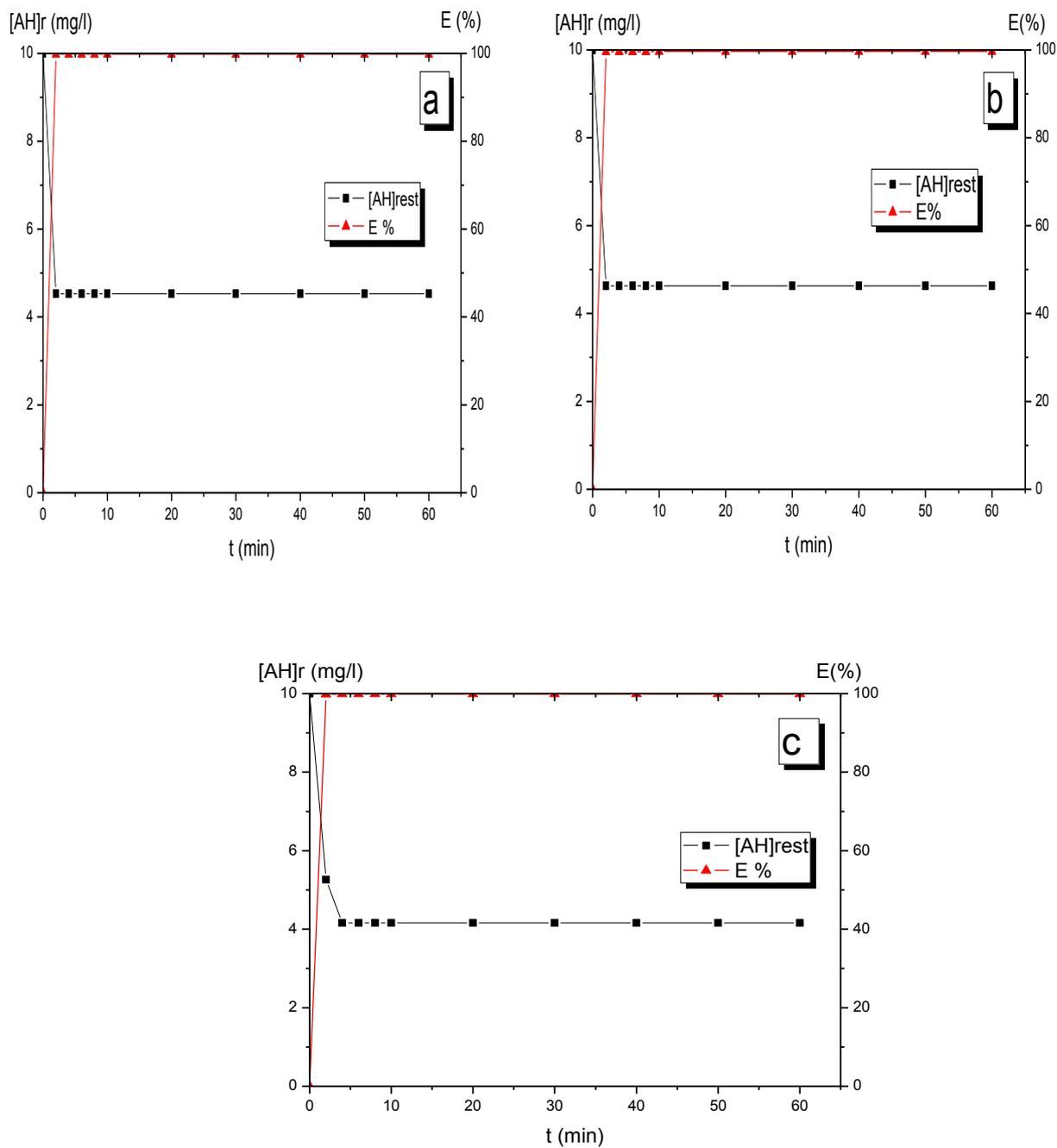


Figure IV.4 : Cinétique et rendement d'extraction des AH à pH = 7 par la membrane PDMS/TOPO/diluant : a) Toluène ; b) Heptane ; c) Pentane.

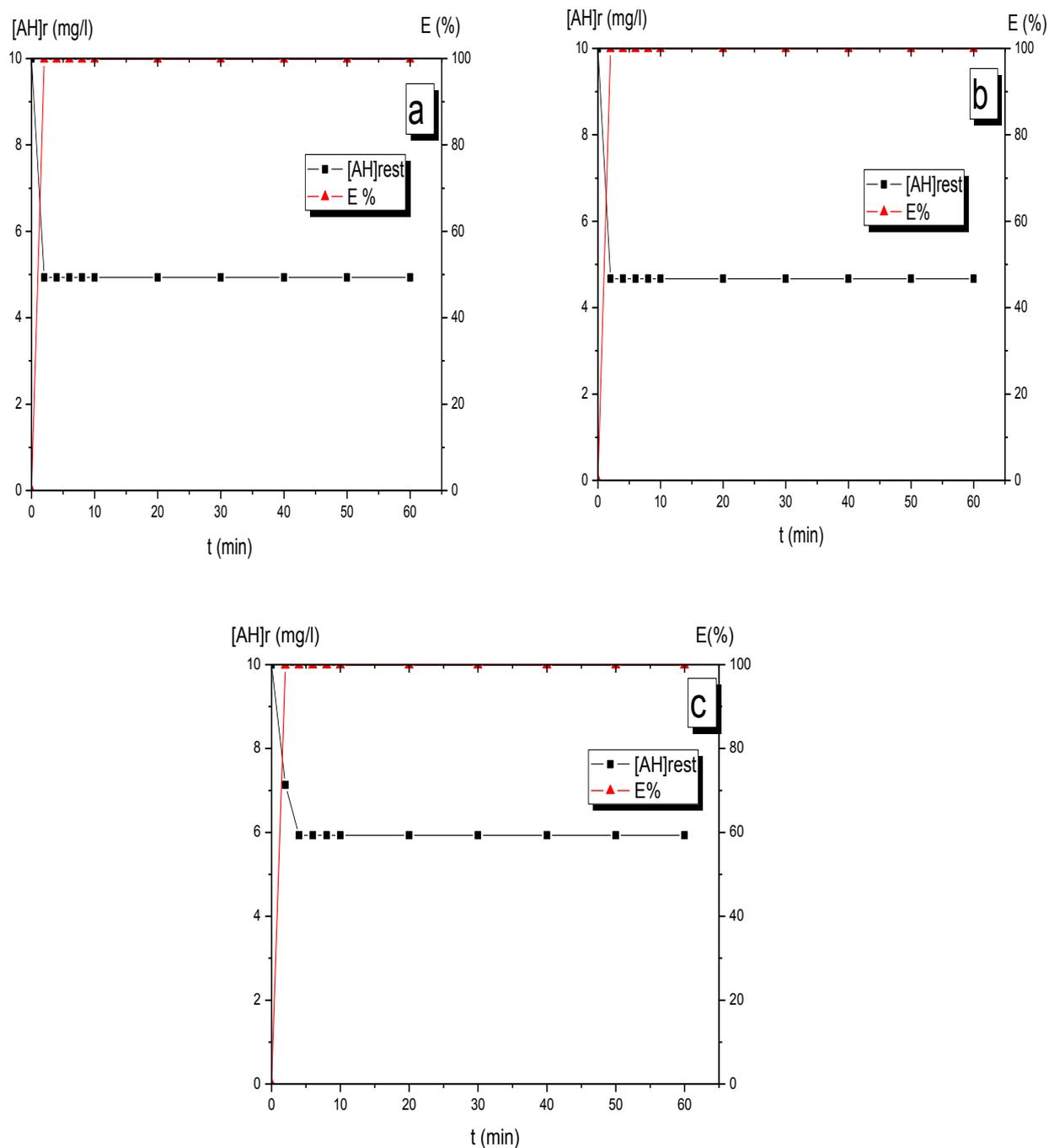


Figure IV.5 : Cinétique et rendement d'extraction des AH à pH = 3 par la membrane PDMS/TOPO/diluant : a) Toluène ; b) Heptane ; c) Pentane.

IV.2.3. Extraction des AH en utilisant le polymère PDMS à l'état sec (en absence de solvants organiques)

Les résultats obtenus lors de cette étude sont illustrés sur la figure IV.6.

La cinétique d'élimination est rapide. L'équilibre est atteint au bout de quelques minutes. Le rendement correspondant tourne autour de 50%.

Nous remarquons que le polymère PDMS présente une bonne affinité vis-à-vis des AH.

En effet, nous avons comparé ces résultats avec ceux obtenus dans le cas de PDMS en présence de solution organique extractante. Ce dernier présente la meilleure efficacité d'élimination des AH en solution aqueuse.

Des travaux approfondis seront effectués ultérieurement afin d'essayer de déterminer le type de mécanismes d'élimination des AH par PDMS sec en s'appuyant sur les différentes méthodes numériques et physiques d'analyse.

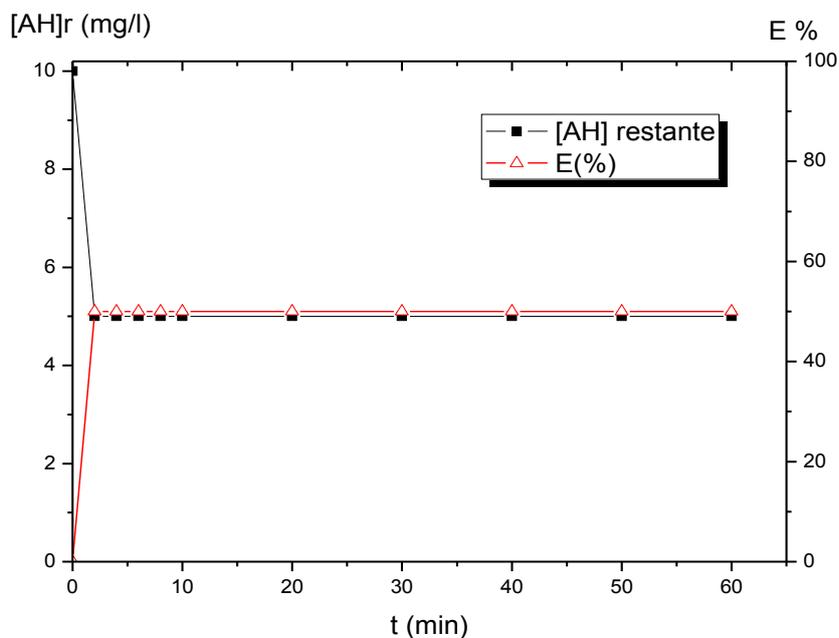


Figure IV.6 : Cinétique et rendement d'extraction des AH le cas PDMS sec/AH.

IV.3. Caractérisation par spectrophotométrie infrarouge

Les spectres d'analyse par IR obtenus sur trois échantillons de PDMS successivement un à l'état sec, l'autre gonflé dans l'extractant dilué dans le toluène et un autre chargé en espèces AH d'une solution aqueuse d'AH à 10mg/L sont enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Cas de PDMS sec

La figure IV.7 représente le spectre IR de la membrane PDMS sec enregistré entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Nous remarquons que ce spectre est typique au PDMS et révèle le même type de bandes de vibration caractéristiques. Il est conforme aux résultats déjà rapporté par les chercheurs.

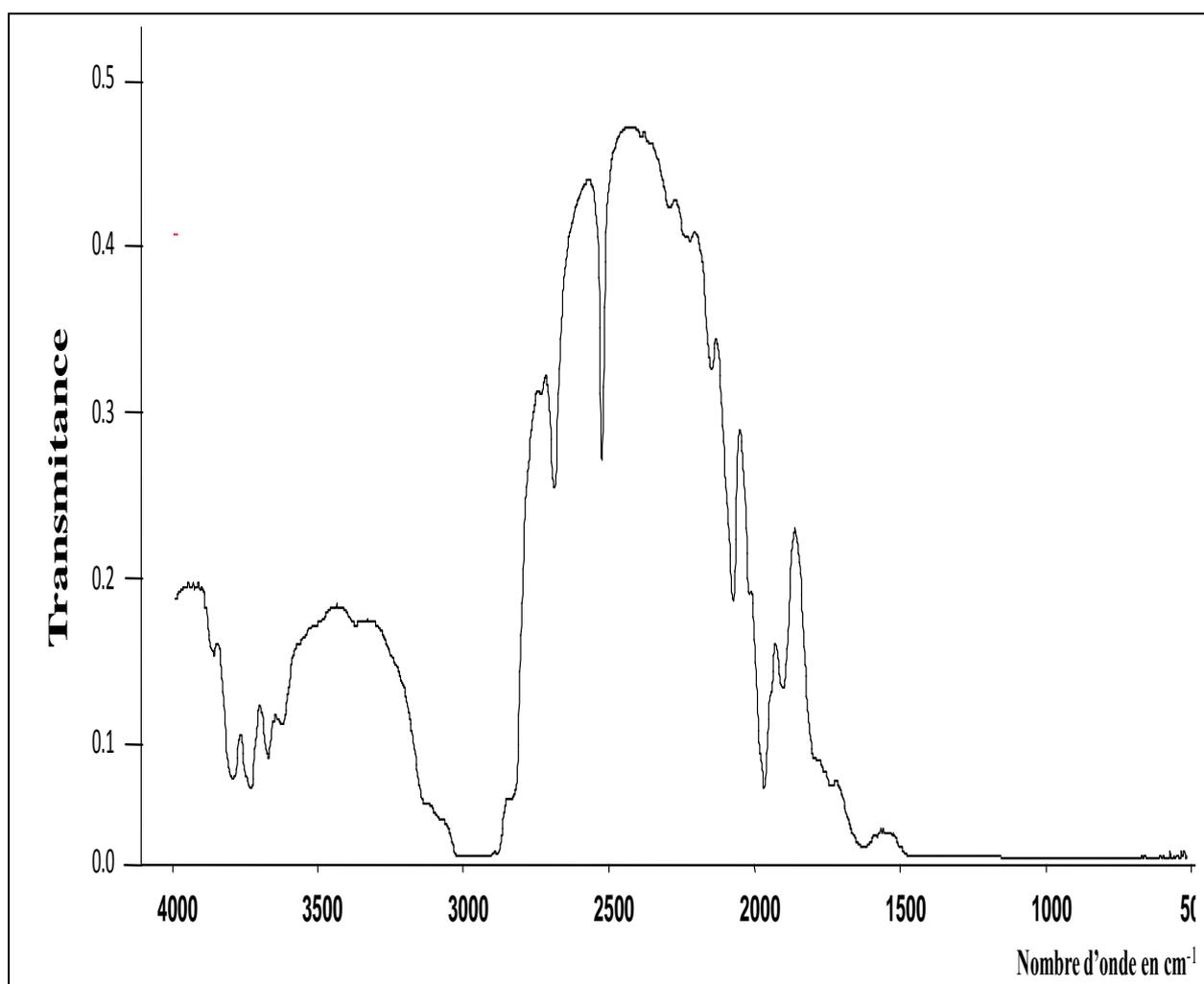


Figure IV.7 : Spectre infrarouge de PDMS sec.

Cas de PDMS gonflé dans TOPO/ toluène

La figure IV.8 représente le spectre IR de la membrane PDMS/TOPO/Toluène enregistré entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Les bandes infrarouges caractéristiques du TOPO sont celles des allongements P=O et P-C observées respectivement à 1280 et 1100 cm^{-1} regroupées dans le tableau IV.3 ce qui confirme la pénétration du toluène dans le polymère provoquant ainsi son gonflement.

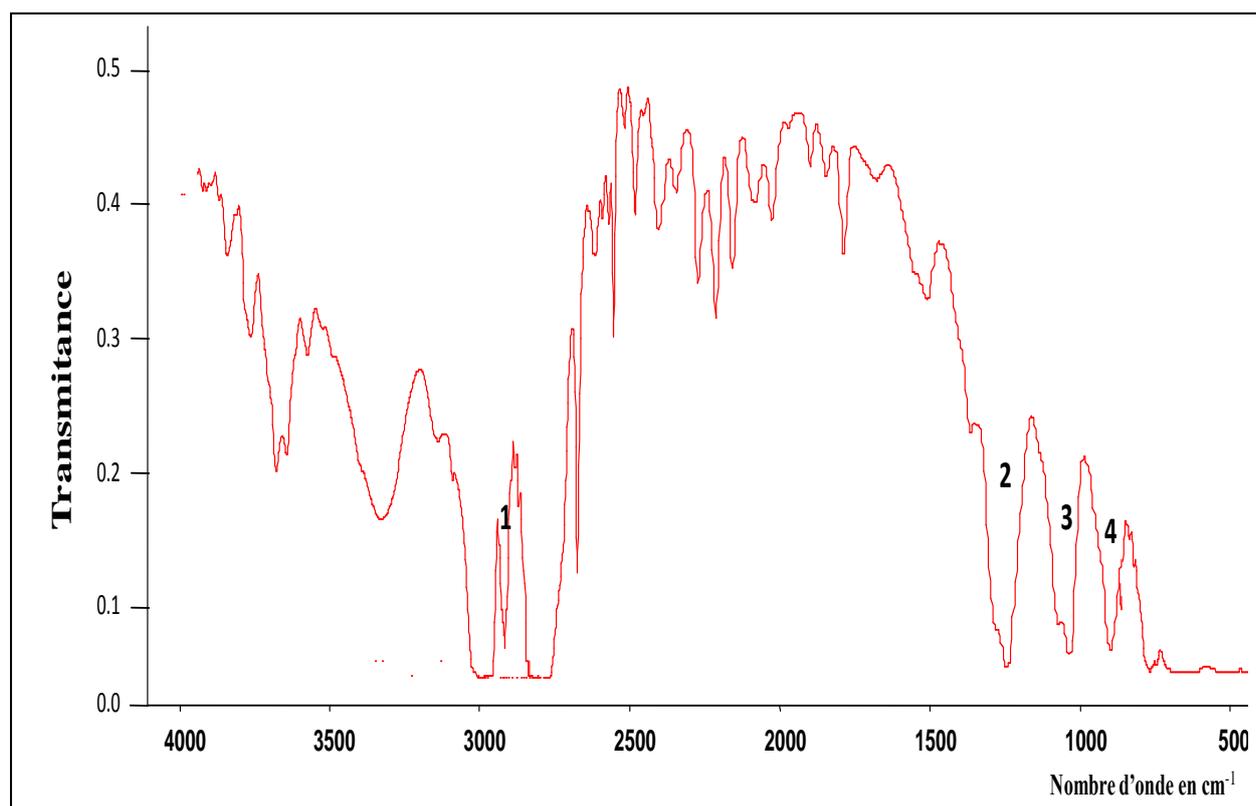


Figure IV.8 : Spectre infrarouge de PDMS/ TOPO/ Toluène.

La bande correspondant à la vibration d'allongement de la liaison P=O recèle un intérêt notable dans la caractérisation des ligands phosphoryles.

Tableau IV.3 : Résultats de l'analyse IR de PDMS/TOPO.

	Liaison	composé	Bande de vibration $\bar{\nu}$ (cm^{-1})
1	C-H	alcane	2900
2	P=O	phosphoryle	1280
3	P-C	phosphoryle	1100
4	C-C	alcane	850

Cas de PDMS/TOPO chargé d'acide humique

La figure IV.9 représente le spectre IR de la membrane PDMS/TOPO chargée en espèces AH enregistré entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Au vu de ces résultats, il apparaît bien de nouvelles bandes de vibration en comparaison avec les deux premiers spectres, ce qui confirme bien la concentration des AH dans les réseaux intramoléculaires, de PDMS, du à la complexation avec TOPO.

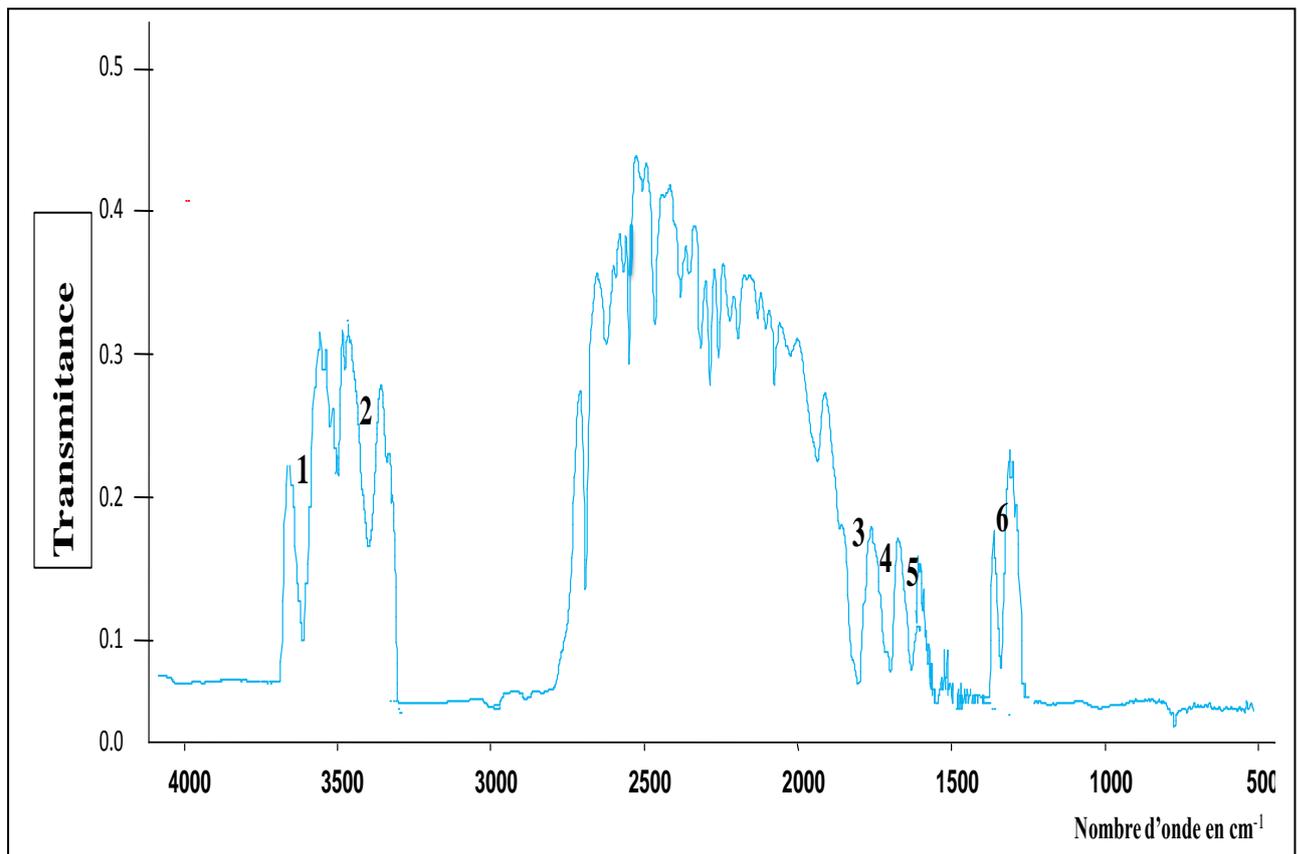


Figure IV.9 : Spectre infrarouge de PDMS chargé en AH.

Les différentes bandes caractéristiques observées et caractéristiques aux AH sont rassemblées dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Résultats de l'analyse IR de PDMS/AH.

	Liaison	composé	Bonde de variation $\bar{\nu}$ (cm⁻¹)
1	O-H	acide	3500 et 3700
2	N-H	amine secondaire	3400 et 3500
3	C=O	acide	1750 et 1800
4	C=O	ester	1735 et 1750
5	C=C	squelette aromatique	1500 et 1600
6	C-O	acide	1250

IV.4. Diffusion des complexes dans les membranes-gels

✓ *Extraction et transport des espèces d'AH à travers PDMS sec*

Les résultats de cette étude sont représentés sur la figure IV.10 et IV.11.

Nous remarquons que la cinétique d'extraction des espèces d'AH dans le compartiment (I) est rapide. L'équilibre est atteint au bout de 10 minutes environ alors que celui de la diffusion dans le compartiment (II) est atteint au bout de deux minutes seulement.

Les rendements correspondants sont respectivement d'environ 40% pour l'extraction et 57% pour la diffusion.

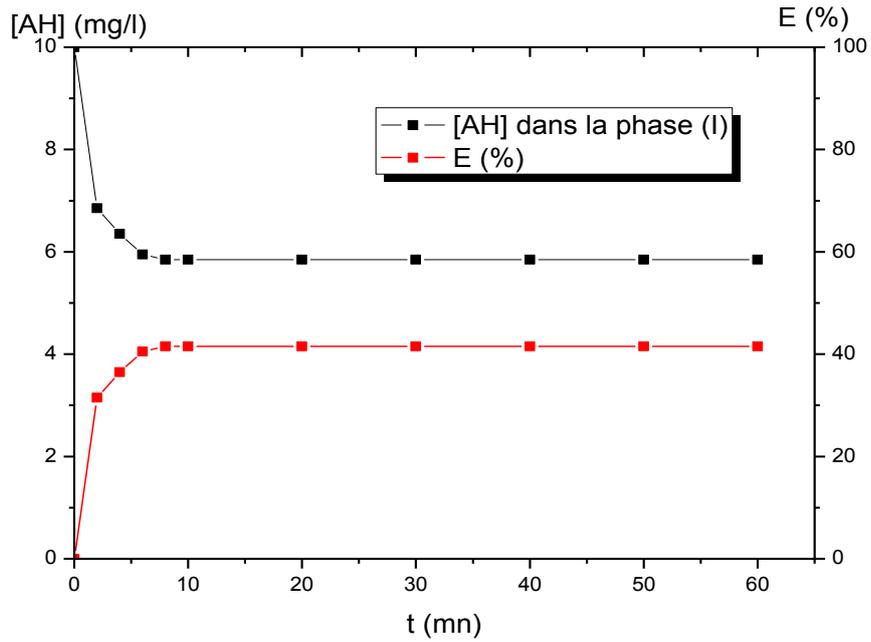


Figure IV.10 : Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation par PDMS sec ; $[AH] = 10\text{mg/L}$; $pH = 10$; $T^\circ \text{ ambiante}$; $V = 600\text{tr/min}$.

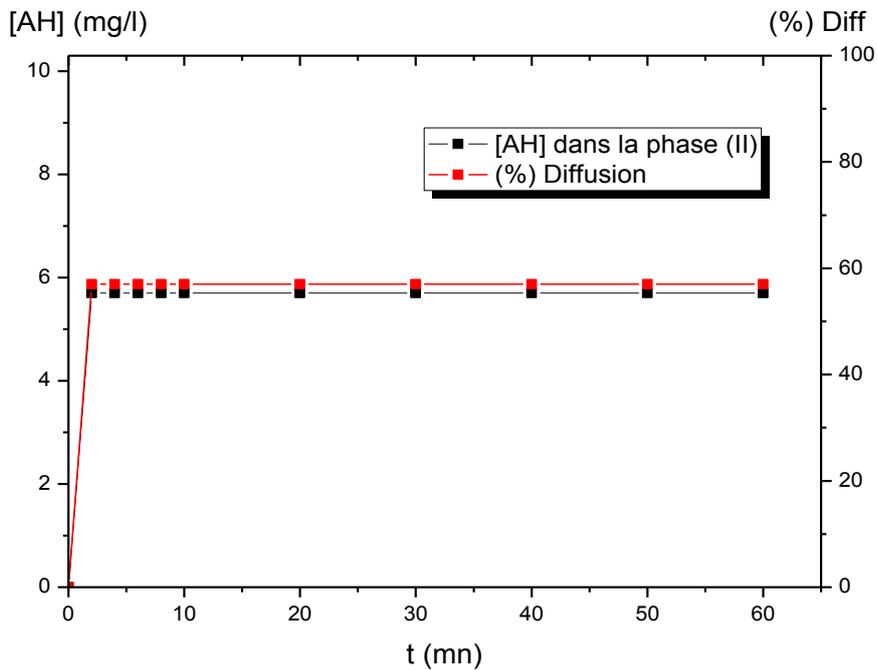


Figure IV.11 : Diffusion des AH dans la phase de réception par PDMS sec ; $[AH] = 10\text{mg/L}$; $pH = 10$; $T^\circ \text{ ambiante}$; $V = 600\text{tr/min}$.

✓ *Extraction et transport des espèces d'AH à travers une MLS de PDMS/TOPO/Toluène*

Lorsque la membrane PDMS/TOPO/Toluène prend place dans la cellule, nous avons remarqué que les résultats de l'extraction ont changé par rapport aux précédents. Les rendements correspondant passent de 40% (PDMS sec) jusqu'à 86% environ (MLS), (figure IV.12). Alors que la quantité diffusante des espèces AH vers la phase de réception est restée identique (figure IV.13).

Ceci peut être expliqué par le mauvais transport et la perméabilité médiocre des espèces dans la membrane par le ligand TOPO ou encor les espèces extraites sont restées, peut être, complexées et concentrées (retenues) dans la membrane c.-à-d. elles n'ont pas pu être décomplexées (relâchées) à la deuxième interface du compartiment (II) à cause probablement de la constitution de la phase de réception (de H₂O distillée).

Ce qui nous a emmenés à remplacer cette dernière par une solution aqueuse non chargée en AH mais avec, pratiquement, le même milieu (NaOH) puisque ce dernier était utilisé dans la préparation de la solution d'AH et aussi dans d'autres travaux de recherches similaires [64]. La concentration de NaOH choisie est de 0.4M.

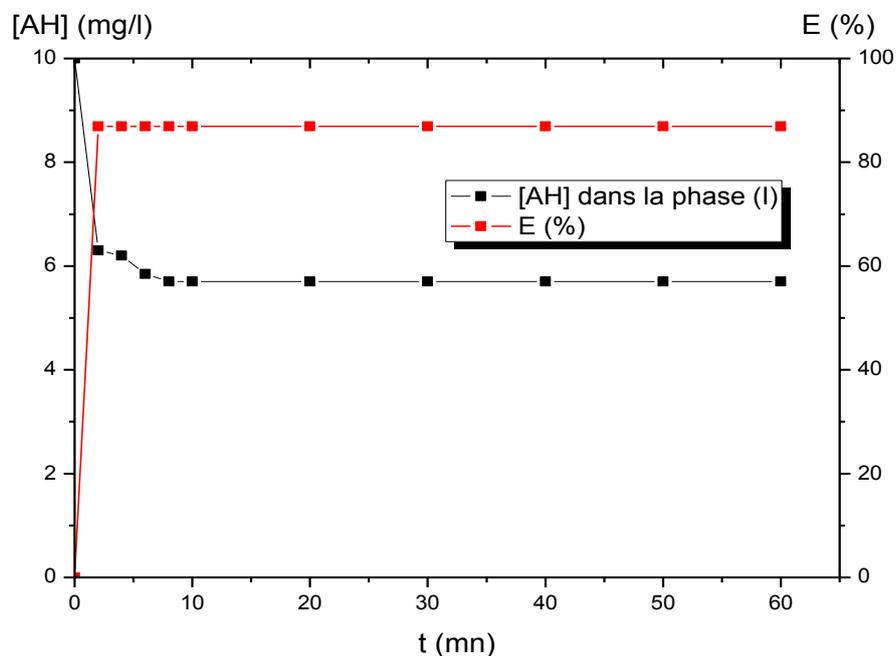


Figure IV.12 : Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation par PDMS/TOPO/Toluène, $[AH] = 10\text{mg/L}$; $pH = 10$; $T^\circ \text{ ambiante}$; $V = 600\text{tr/mn}$; $[TOPO] = 0.2M$.

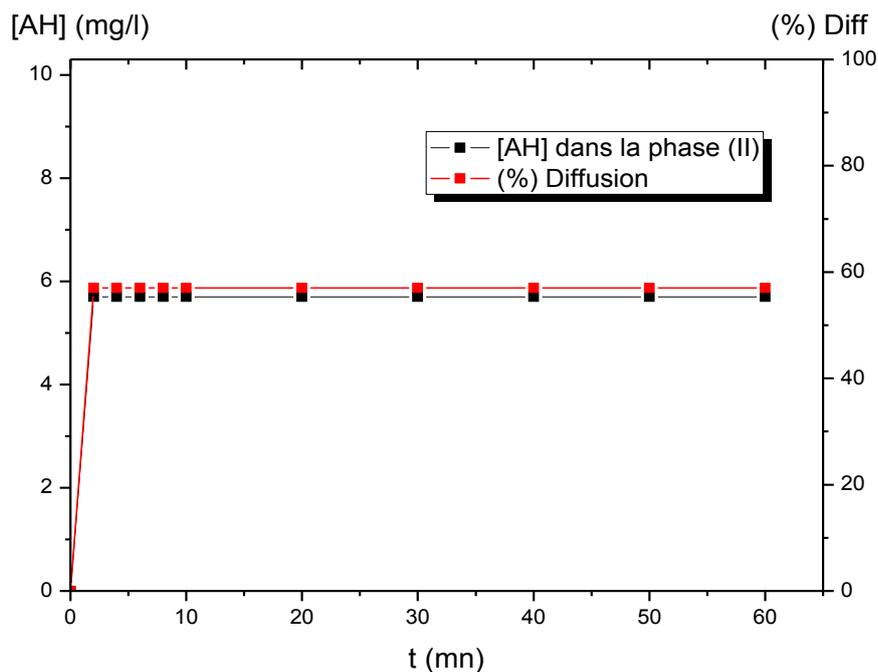


Figure IV.13 : Diffusion des AH dans la phase de réception \equiv eau distillée ;
 $[AH] = 10\text{mg/L}$; $pH = 10$; T° ambiante ; $V = 600\text{tr/mn}$; $[TOPO] = 0.2M$.

Afin de comparer ces résultats, nous avons jugé utile de les regrouper dans un tableau récapitulatif, tableau IV.5.

Tableau IV.5 : comparatif et récapitulatif donnant le rendement d'extraction, flux et coefficients de diffusion des AH à travers PDMS sec et PDMS /TOPO/Toluène à 0.2M.

PDMS sec							
$[AH]_r$ (mg/L) (I)	$[AH]$ (mg/L)	$[AH]$ (mg/L) (II)	$f.c$	E (%)	% Diffusion	$J \times 10^{+2}$ $\text{mg.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$	$D \times 10^{+2}$ $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
5.85	----	5.7	----	41.5	57	---	---
PDMS/TOPO/Toluène à 0.2M							
$[AH]_r$ (mg/L) (I)	$[AH]$ (mg/L)	$[AH]$ (mg/L) (II)	$f.c$	E (%)	% Diffusion	$J \times 10^{+2}$ $\text{mg.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$	$D \times 10^{+2}$ $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
5.7	38.8	5.7	3.88	86.89	57	5.9	3.16

Dans la présente étude, nous mettons l'accent sur l'étude des paramètres donnés ci dessous, et qui n'ont pas été déjà abordés:

- Effet de la vitesse d'agitation,
- Effet de la concentration de TOPO,
- Effet de la concentration de NaOH dans la phase réceptrice,
- Effet du pH de la phase d'alimentation,
- Effet de la concentration initiale d'AH dans la phase d'alimentation.

Calcul du coefficient de perméabilité

Une membrane liquide-supportée de PDMS/TOPO/Toluène a été utilisée pour le calcul du coefficient de perméabilité.

IV.4.1. Effet de la vitesse d'agitation sur le transport des AH

L'effet de la vitesse d'agitation dans la phase d'alimentation et de réception a été étudié afin de minimiser l'épaisseur de la couche limite aqueuse et pour une perméabilité efficace. Ainsi, l'agitation des deux phases a été réalisée de 400 à 900 tours par minute.

Les courbes $\ln \frac{[AH]}{[AH]_{ini}} = f(t)$ sont portées sur la figure IV.14.

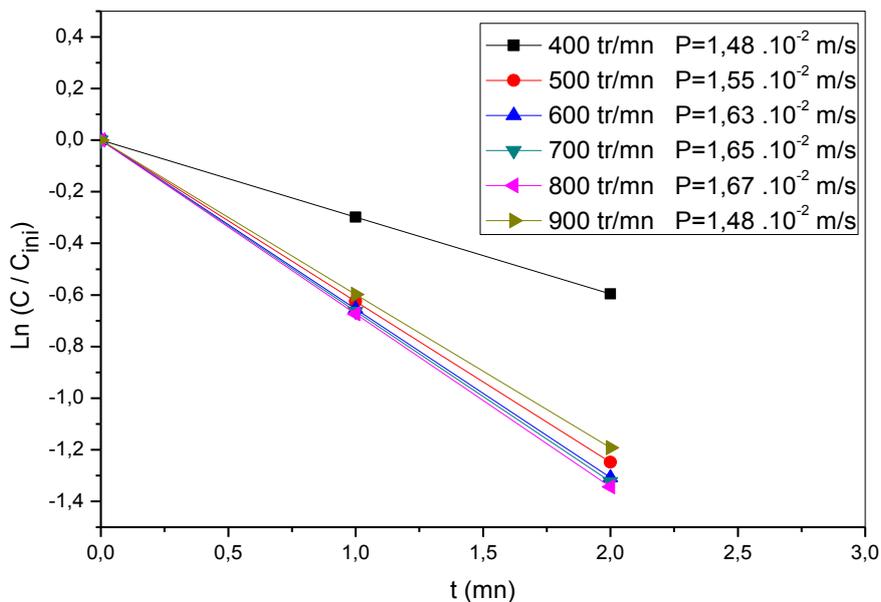


Figure IV.14 : Variation de $\ln \frac{[AH]}{[AH]_{ini}}$ en fonction du temps.

Le tableau IV.6 regroupe les résultats obtenus. Les courbes correspondantes sont présentées en Annexe C.

Tableau IV.6 : Rendement d'extraction, de diffusion, flux et coefficients de diffusion des AH en fonction de la vitesse d'agitation.

Vitesse d'agitation (tr/mn)	$[AH]_r$ (mg/L) (I)	$[\overline{AH}]$ (mg/L)	$[AH]$ (mg/L) (II)	$f.c$	E (%)	% Diffusion	$J . 10^{+4}$ $mg.s^{-1}.cm^{-2}$	$D . 10^{+2}$ $cm^2.s^{-1}$	P $cm.s^{-1}$
400	5.05	42.3	5.35	4.23	89.34	53.5	2.1	1.2	1.48
500	5.4	40.5	5.65	4.06	88.25	56.5	1.1	0.6	1.55
600	5.1	41.9	5.15	4.19	89.15	51.5	2.1	1.2	1.63
700	5.2	41.08	4.9	4.11	88.76	49	2.1	1.3	1.65
800	5.15	71.12	4.95	7.11	93.25	49.5	2.1	1.3	1.67
900	5.15	42.56	5.15	4.25	89.2	51.5	1.1	0.64	1.48

La variation des coefficients de perméabilité en fonction de la vitesse d'agitation est représentée sur la figure IV.15.

Au vu des résultats, nous constatons que le coefficient de perméabilité augmente avec la vitesse d'agitation de 400 à 800 tours par minute puis diminue. Cela indique que l'épaisseur de la couche limite aqueuse diminue de façon continue avec l'augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à une valeur minimale atteinte à la vitesse d'agitation d'environ 800 tours par minute correspondant au maximum de perméabilité.

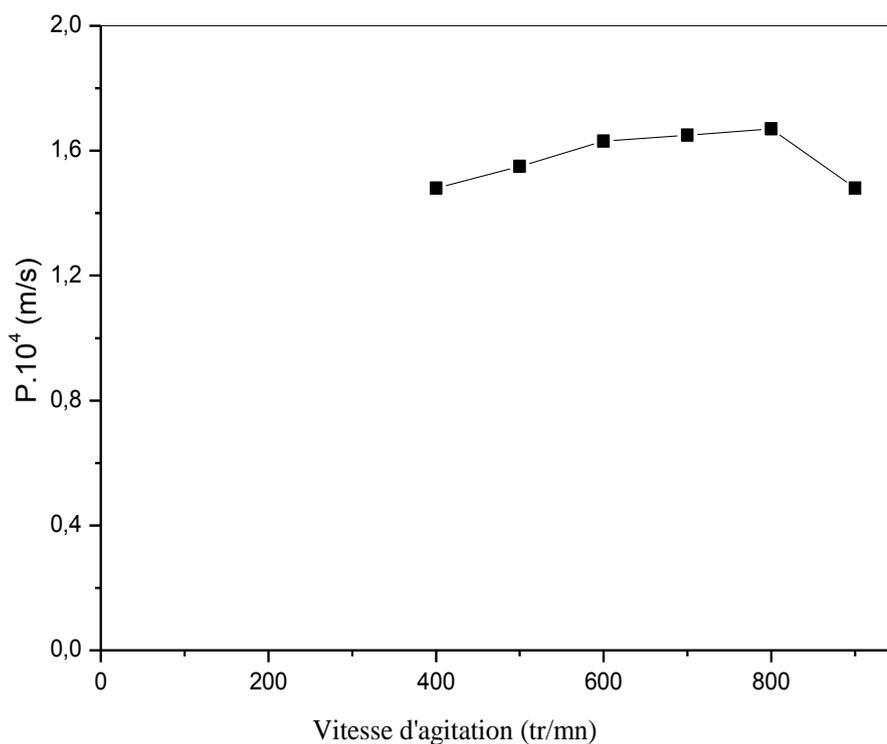


Figure IV.15 : Effet de la vitesse d'agitation sur le transport des AH à travers PDMS/TOPO/Toluène; $[AH] = 10\text{mg/L}$; $[TOPO] = 0.2\text{M}$; $[NaOH] = 0.4\text{M}$.

Des vitesses d'agitation plus élevées (>800 tours par minute) conduisant à une certaine baisse dans le transport des AH peut être expliquée par la forte turbulence causée par l'agitation, ce qui pourrait provoquer le déplacement de certaines molécules de TOPO (du transporteur) dans la membrane.

Par conséquent, une vitesse d'agitation de 800 tours par minute a été maintenue dans la phase d'alimentation et la phase de réception pour le reste de notre travail.

IV.4.2. Effet de la concentration de TOPO

Sachant que le transporteur joue un rôle important dans le transport des espèces d'acide humique à travers la membrane liquide supportée. Pour cela, nous avons envisagé de suivre l'évolution de la concentration des AH dans les trois phases (aqueuses et organique) en fonction de la concentration de l'extractant TOPO.

La gamme de concentration de TOPO choisie est de : 0.1M, 0.2M, 0.5M et 1M. Alors que les autres conditions opératoires sont maintenues constantes (température, pH, vitesse d'agitation...).

Les courbes IV.16 jusqu'à IV.24 montrent que la concentration en AH diminue dans la première phase et elle augmente dans la deuxième phase. Cette observation permet de confirmer les propriétés du transport des AH par TOPO.

Sur chaque représentation : a, b, c et d, de la figure IV.24, nous observons aussi que les deux courbes ne tendent pas vers zéro après un temps de 60 minutes de transport et un état stationnaire est atteint au bout de 2 minutes seulement.

L'écart entre ces deux courbes représente la quantité d'acide humique accumulée dans la membrane. La symétrie des deux courbes montre qu'une quantité importante d'AH complexée par TOPO sous forme d'un complexe d'AH.TOPO reste accumulée dans la membrane.

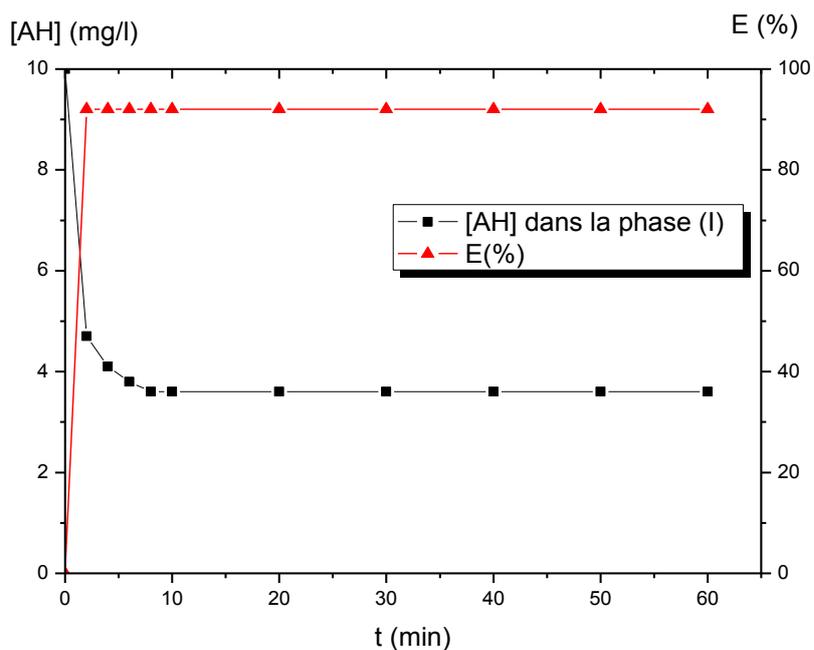


Figure IV.16 : Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation, $[TOPO] = 0.1 M$.

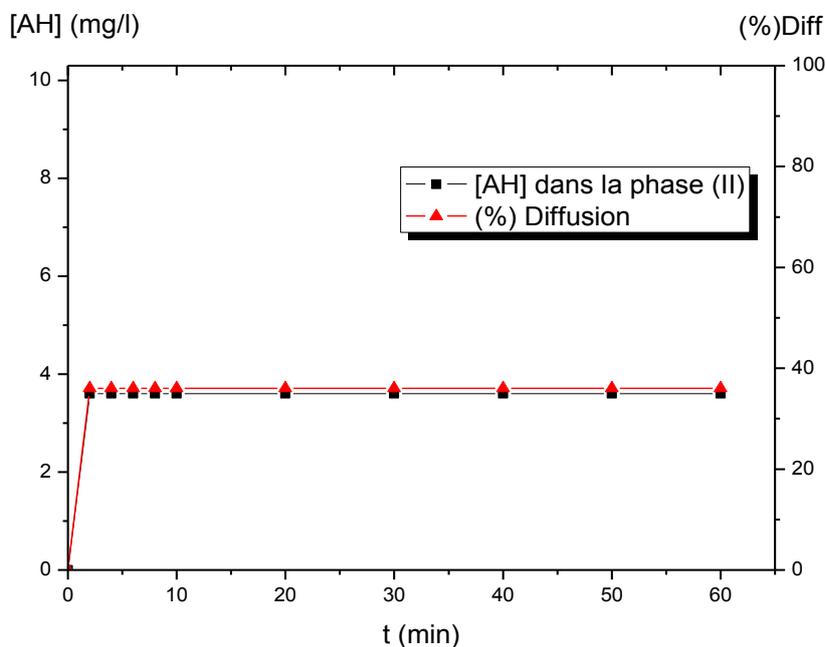


Figure IV.17 : Diffusion des AH dans la phase de réception, $[NaOH] = 0.4 M$
 $[TOPO] = 0.1 M$.

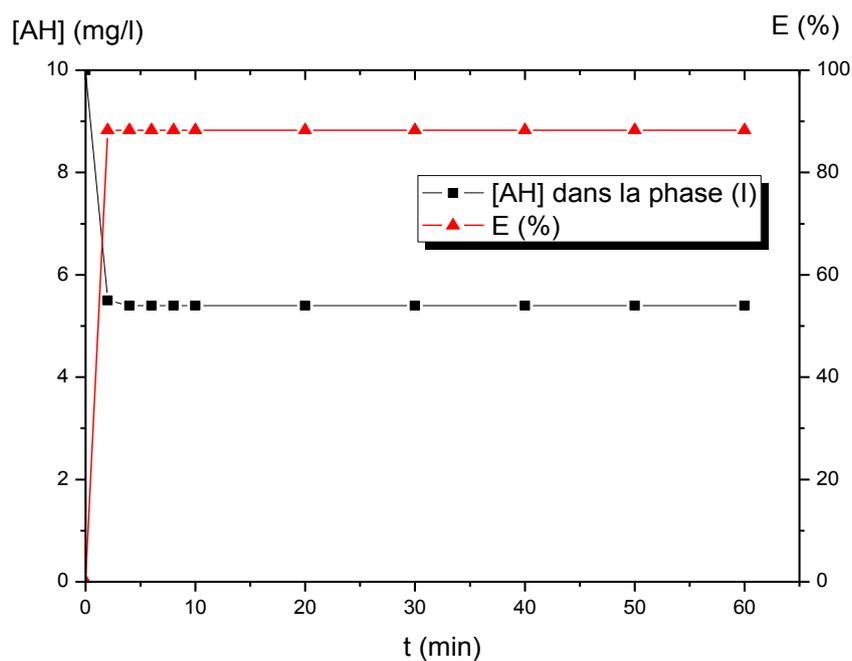


Figure IV.18 : Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation ;
 $[TOPO] = 0.2 M$.

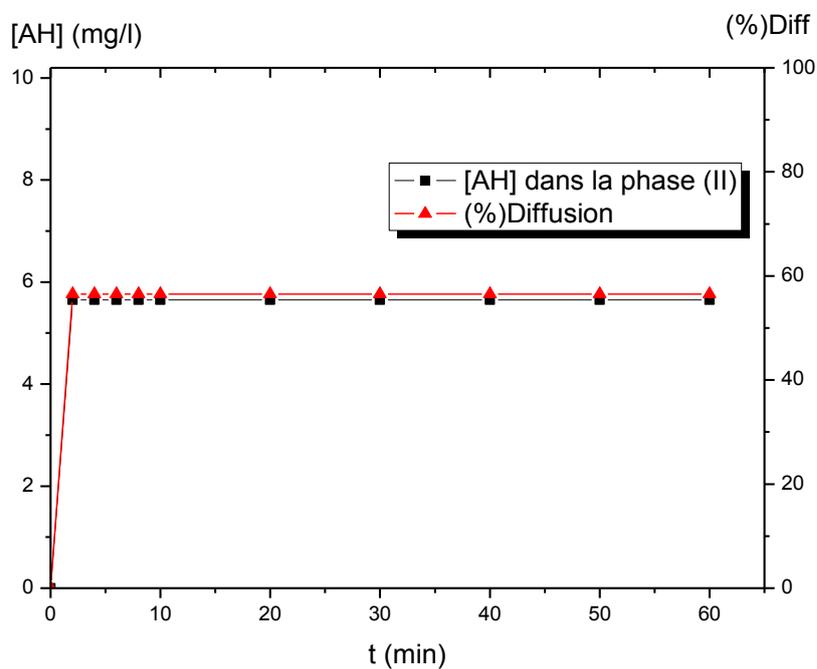


Figure IV.19 : Diffusion des AH dans la phase de réception, $[NaOH] = 0.4 M$;
 $[TOPO] = 0.2 M$.

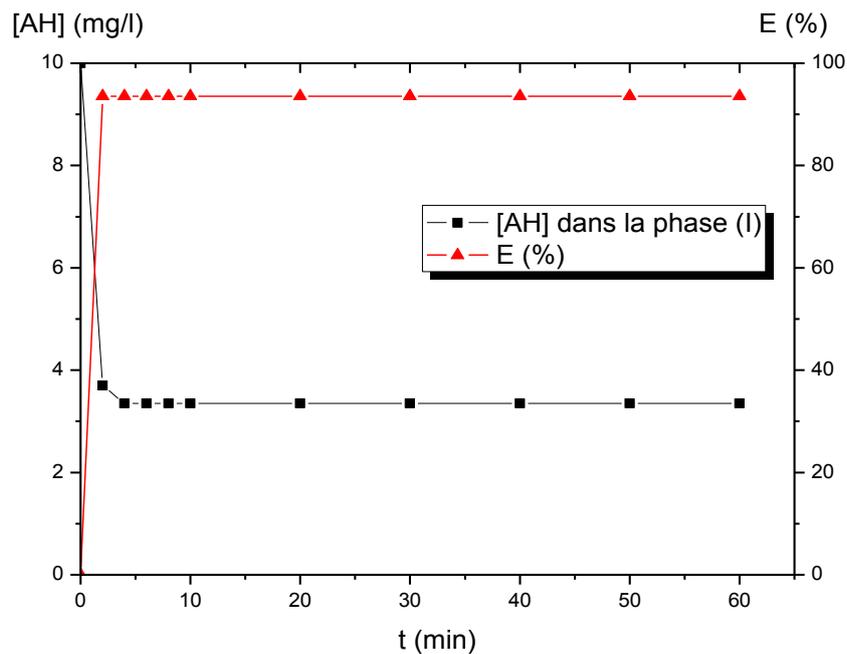


Figure IV.20 : Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation,
 $[TOPO] = 0.5 M$

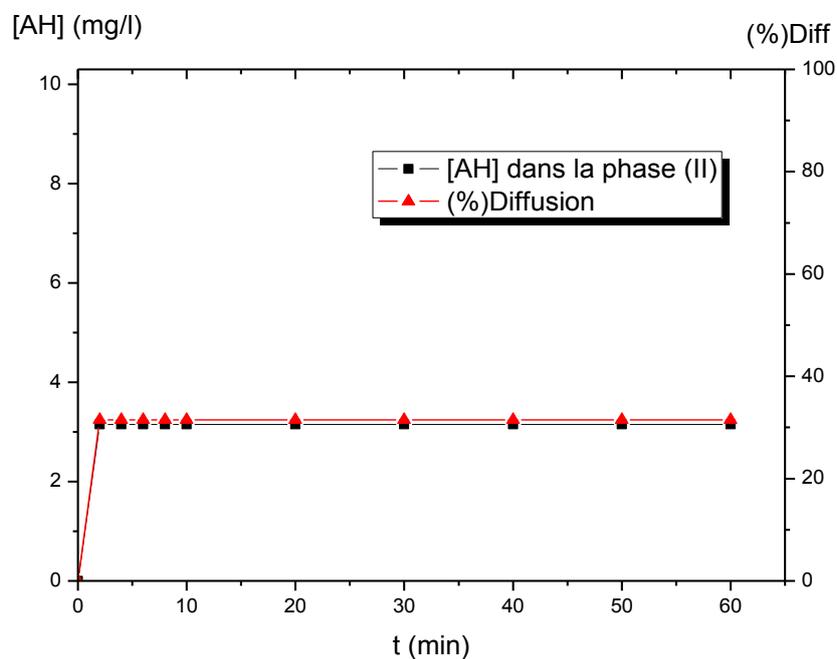


Figure IV.21 : Diffusion des AH dans la phase de réception, $[NaOH] = 0.4 M$;
 $[TOPO] = 0.5 M$

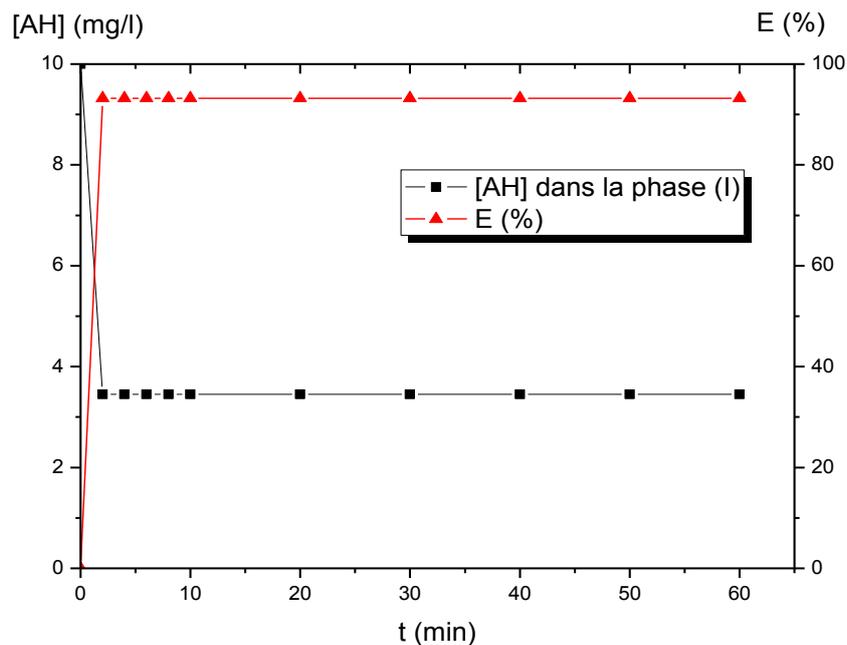


Figure IV.22 : Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation, $[TOPO] = 1M$.

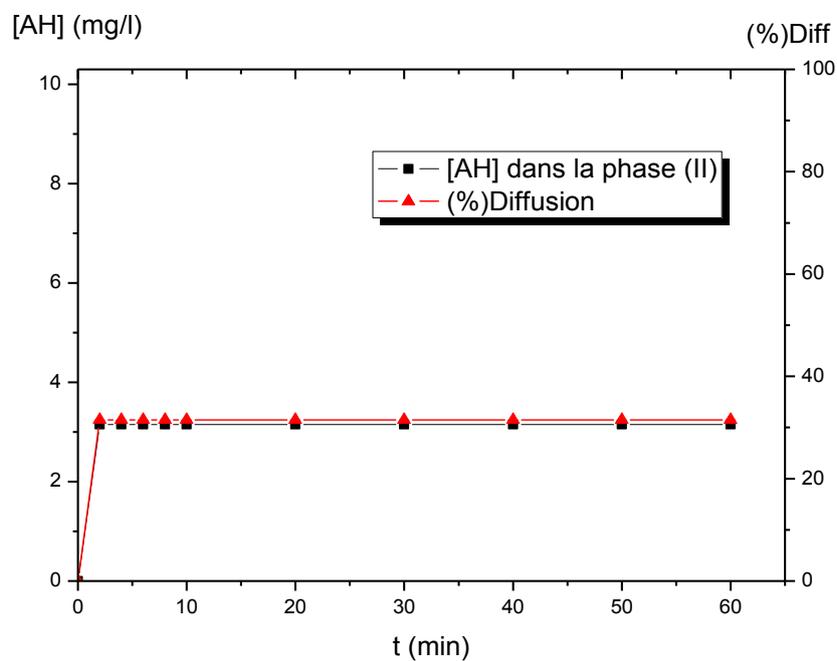


Figure IV.23 : Diffusion des AH dans la phase de réception, $[NaOH] = 0.4M$
 $[TOPO] = 1M$.

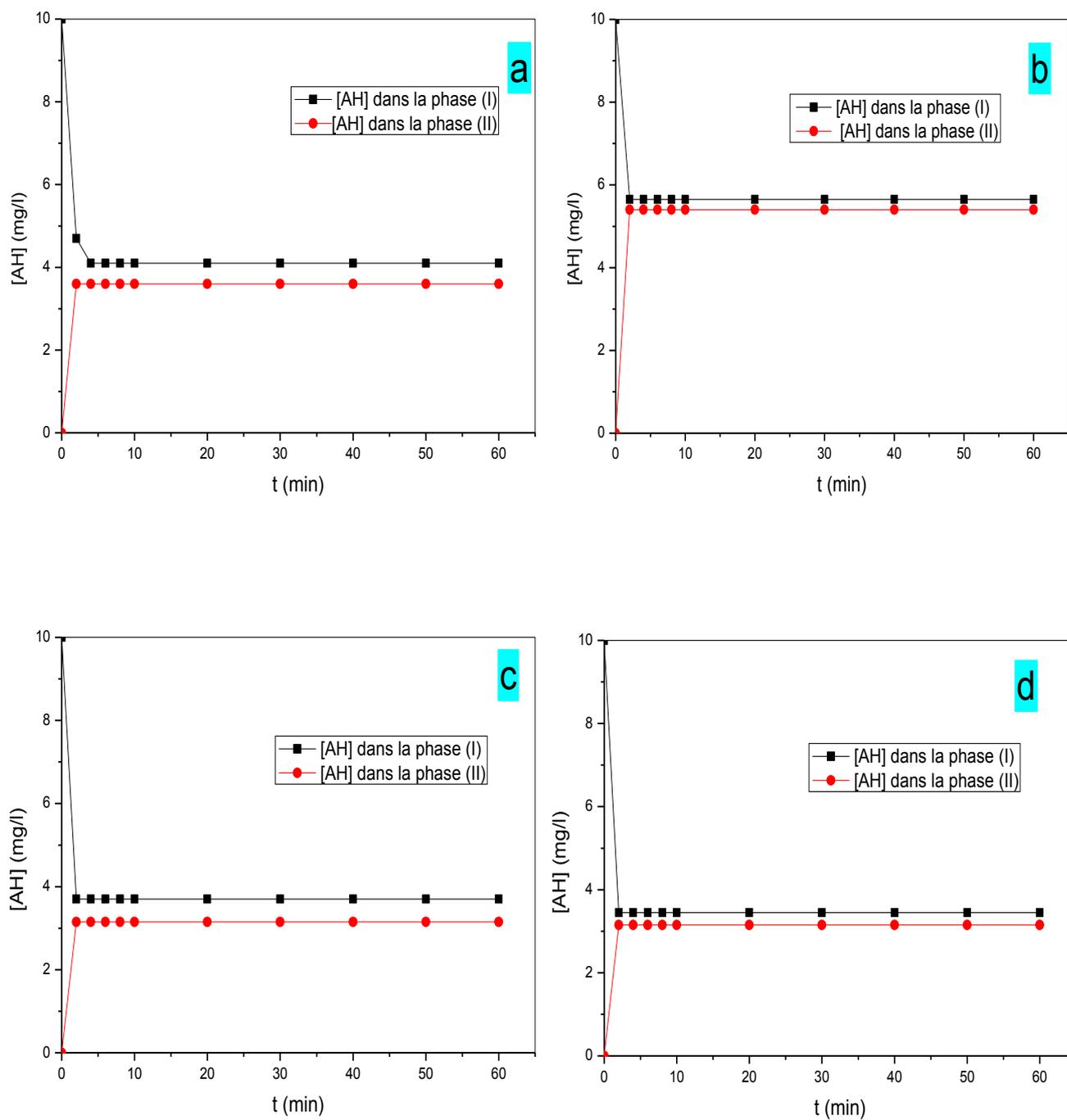


Figure IV.24 : Profils des concentrations des AH dans les deux compartiments:

a) [TOPO] = 0.1M b) [TOPO] = 0.2M c) [TOPO] = 0.5M d) [TOPO] = 1M.

La variation de $\ln(C/C_{ini})$ en fonction du temps et les coefficients de perméabilité calculés pour les différentes concentrations en TOPO sont illustrés sur la figure IV.25

Nous observons que le coefficient de perméabilité des AH augmente rapidement de 8.10^{-3} jusqu'à $27,5.10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, lorsque la concentration du TOPO varie de 0.1M à 0.2M respectivement (figure IV.25).

L'augmentation de la concentration de TOPO pourrait conduire à la formation importante du complexe AH.TOPO et une augmentation du gradient de concentration à l'intérieur de la membrane.

Cet effet se traduit par l'amélioration du pourcentage d'extraction.

Au-delà de 0.2M de TOPO, le coefficient de perméabilité des AH diminue dû, probablement, à l'augmentation de la viscosité de la solution organique à des concentrations plus élevées de TOPO, qui se traduit par une augmentation de la résistance de la membrane liquide à la diffusion des espèces complexées et une diminution de la vitesse de migration de ces complexes AH.TOPO dans la membrane.

Ce résultat peut être expliqué aussi par une éventuelle dimérisation du TOPO à des concentrations élevées dans la phase organique, ce qui rend la complexation des AH par le TOPO à la première interface difficile.

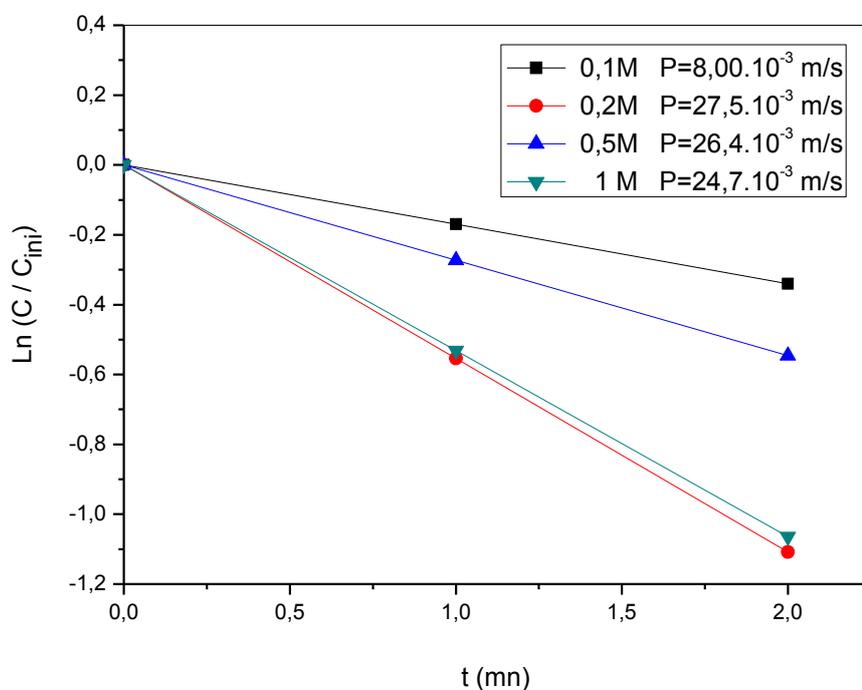


Figure IV.25 : Effet de la concentration de TOPO sur la perméabilité des AH.

IV.4.3. Effet de la concentration NaOH

Les résultats expérimentaux (figures IV.26) montrent que les augmentations de la concentration de NaOH de 0.1 à 0.4 mol. L⁻¹, favorisent l'augmentation des coefficients de perméabilité.

Un coefficient de perméabilité maximal de $15.7 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ est observé à une concentration de NaOH égal à 0.4 mol. L⁻¹.

Une augmentation supplémentaire de la concentration de NaOH jusqu'à 2M, n'a aucun effet significatif sur le coefficient de perméabilité des AH.

L'augmentation de la perméabilité dans la gamme de concentration de NaOH de 0,1 à 0,4 mol.L⁻¹ peuvent être attribuées à la diffusion à travers la membrane liquide supportée (MLS) en raison de la décomplexation renforcée (améliorée) des AH à la deuxième interface.

Lorsque la concentration de NaOH est supérieure à 0,4M, la concentration des AH libre à l'interface et dans la solution d'extraction diminue et se rapproche de zéro et le coefficient de perméabilité devient quasi-constant.

Par conséquent, la concentration 0,4M de NaOH a été choisie comme la concentration optimale de la phase réceptrice pour la suite de notre étude.

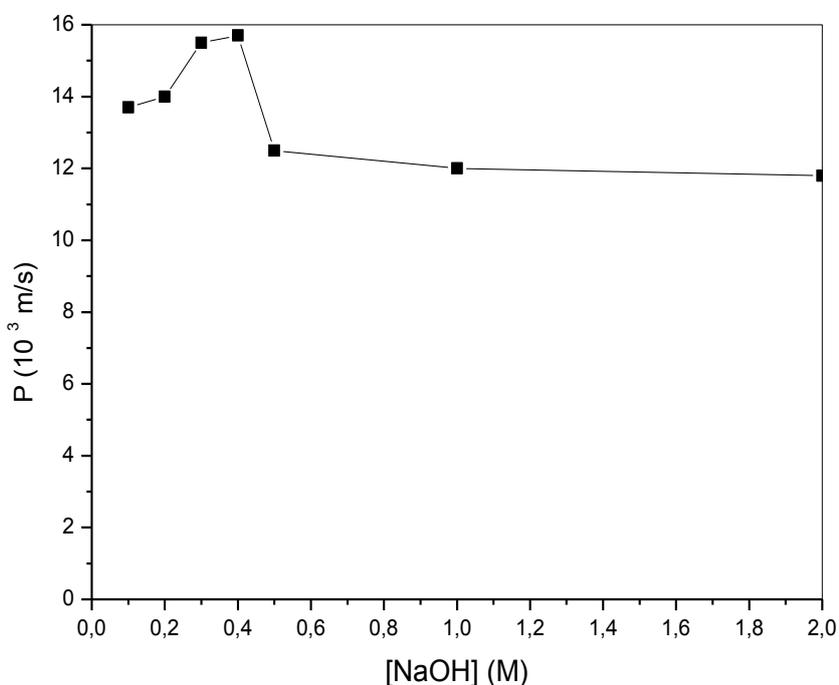


Figure IV.26 : Influence de la concentration NaOH sur le transport d'AH;

$$[AH] = 10 \text{ mg/L} ; [TOPO] = 0.2 \text{ M} ; V = 800 \text{ tr/mn.}$$

IV.4.4. Effet de pH de la phase d'alimentation

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

La figure IV.27 illustre la variation du coefficient de perméabilité des AH à travers PDMS/TOPO/Toluène à 0.2M, pour trois valeurs de pH : 3, 7 et 10.

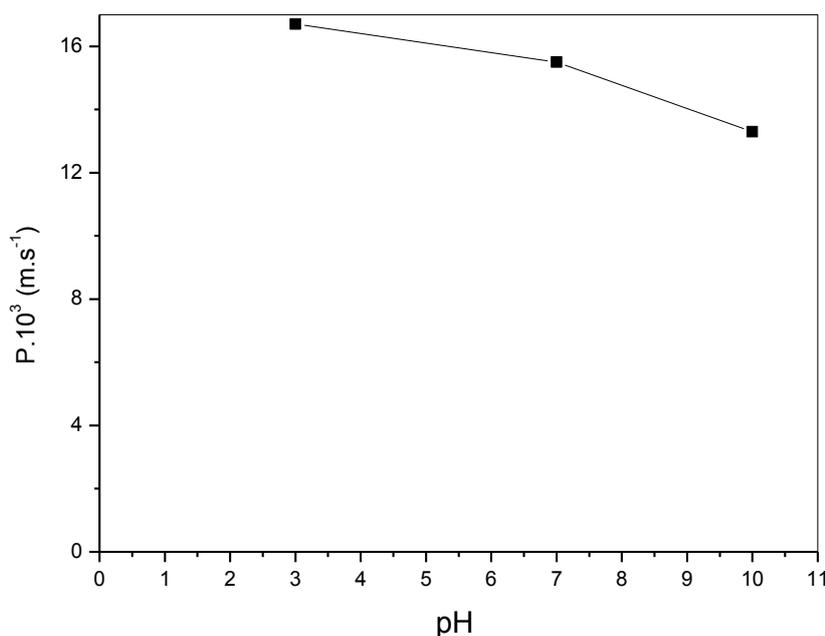
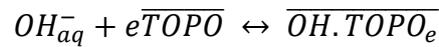


Figure IV.27 : Variation du coefficient de perméabilité en fonction de pH dans la phase d'alimentation, $[AH] = 10 \text{ mg/L}$; $[NaOH] = 0.4 \text{ M}$; $[TOPO] = 0.2 \text{ M}$; $V = 800 \text{ tr/mn}$.

L'analyse de la courbe montre que le coefficient de perméabilité diminue avec l'augmentation du pH de la phase d'alimentation. Il atteint un maximum à une valeur de pH égal à 3.

Lorsque le pH augmente, il y a une diminution des ions H^+ et apparition des ions OH^- libérés par la solution de soude (d'ajustement) en plus pour des valeurs de pH supérieures au pK_a , ($pK_a = 4.8$), les groupements carboxyliques des AH deviennent chargés négativement, ce qui laisse réfléchir qu'il s'agit bien d'une compétition entre les particules d'AH chargées

négativement et les ions OH^- qui peuvent être complexés et transportés (solvatés) par TOPO selon le mécanisme suivant :



D'autre part, les groupements carboxyliques des acides humiques sont protonés au pH inférieur au pK_a , ce qui rend la complexation des AH et leur déplacement dans la membrane favorable (milieu acide).

Par conséquent, la perméabilité et le flux de transport des espèces d'AH diminuent également avec l'augmentation de pH de la phase d'alimentation.

Pour cela et pour la suite de notre travail, la valeur du pH de la phase d'alimentation a été fixée à 3.

IV.4.5. Effet de la concentration initiale des AH dans la phase d'alimentation

Dans ce présent travail, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de la concentration initiale des acides humiques, dans la phase d'alimentation de pH égal à 3, sur le transport des AH à travers PDMS/TOPO/Toluène à 0.2M.

La phase réceptrice est une solution de NaOH à 0.4M. La vitesse d'agitation des deux compartiments est de 800 tours par minute.

Nous avons fait varier la concentration initiale des AH dans la phase d'alimentation comme suit: 1, 2, 3, 5, 8, 10 et 15 mg.L^{-1} .

Les mêmes étapes de dosage et de calcul ont été utilisées que précédemment pour le coefficient de perméabilité et le flux de diffusion des espèces d'acides humiques. Les résultats sont illustrés sur la figure IV.28.

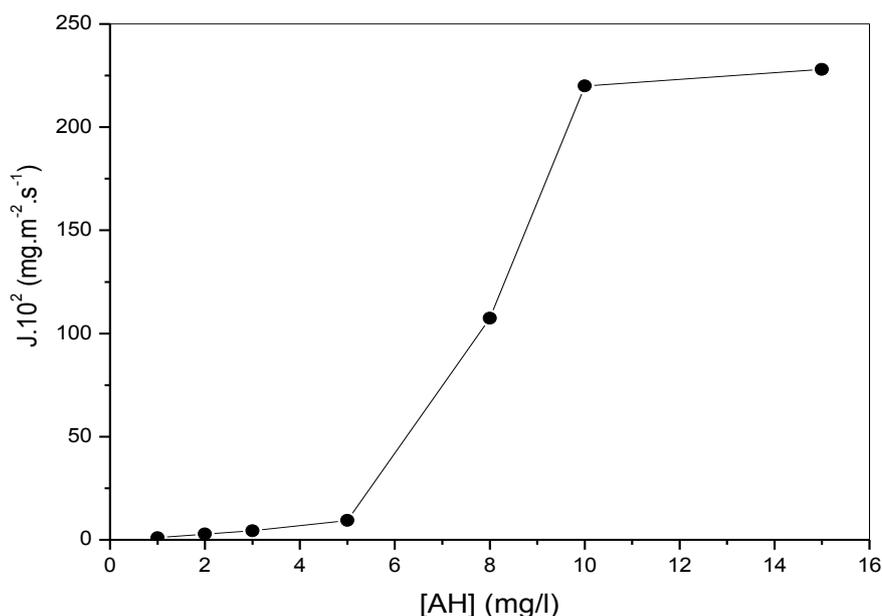


Figure IV.28 : Effet de la concentration initiale des AH sur le flux de diffusion,
 $[NaOH] = 0.4 M$; $[TOPO] = 0.2 M$; $V = 800 \text{ tr}/mn$; $pH = 3$.

Le flux augmente de manière significative à partir de 1.03×10^{-2} jusqu'à $220 \times 10^{-2} \text{ mg.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ quand la concentration initiale des AH augmente de 1 à 10 mg.L^{-1} dans la phase d'alimentation.

Donc le flux varie proportionnellement avec la concentration initiale des AH.

Cela signifie qu'une concentration initiale d'AH élevée dans la phase aqueuse d'alimentation conduit à un gradient de concentration (moléculaire) à travers la membrane plus important dans l'intervalle de concentrations considéré, de 1 jusqu'à 10 mg.L^{-1} .

Une augmentation supplémentaire de la concentration initiale des AH ($>10 \text{ mg/L}$), le flux se stabilise et un plateau est observé, probablement, dû à la saturation de la membrane et l'accumulation des molécules d'AH à l'interface.

IV.4.6. Effet de la température

Pour étudier l'influence de la température sur l'extraction et le transport des acides humiques à travers la MLS PDMS/TOPO/Toluène, nous avons fait varier la température comme suit : 20, 30 et 40°C .

Durant cette étude, les conditions opératoires ont été maintenues aux valeurs optimales comme mentionnées précédemment.

Les mêmes étapes d'analyse et de calculs ont été employées pour obtenir les flux, les coefficients de diffusion ainsi que les coefficients de perméabilité des espèces d'AH. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.7.

Nous observons que les paramètres calculés sont pratiquement identiques quelle que soit la température opératoire avec de très légères variations. Cela veut dire que soit la température n'influe en rien sur l'extraction et le transport des AH à travers cette MLS choisie, soit l'intervalle de température choisi n'est pas suffisant et un balayage de température plus large est recommander. Il faut souligner qu'à partir de 50°C, nous avons remarqué une dilation de la membrane PDMS/TOPO/Toluène.

Par conséquent nous avons choisi la température égale à 30°C comme étant la température optimale.

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

Tableau IV.7 : Flux, coefficient de diffusion et de perméabilité des AH en fonction de la température.

Température (K)	293	303	313
$E_{extr.}$ (%)	87.94	90.3	89.33
$E_{diff.}$ (%)	51.5	49.0	52.50
J ($mg.cm^{-2}.s^{-1}$)	2.19	2.03	2.09
D ($cm^2.s^{-1}$)	12.75	12.40	12.0
P ($cm.s^{-1}$)	1.57	1.67	1.70

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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{IV.1}$$

avec

$$\Delta G = -RT \ln K_e, \quad \text{IV.2}$$

Où ΔG , ΔH et ΔS sont respectivement l'enthalpie libre de Gibbs, l'enthalpie et l'entropie de la réaction de formation du complexe AH.TOPO traversant la membrane PDMS/TOPO/Toluène (réaction d'extraction).

D'après la relation III.16, nous avons pu déterminer les valeurs de K_e .

Par conséquent, nous pouvons obtenir les valeurs numériques de ΔH et de ΔS à partir de la pente et de la valeur à l'origine de la droite $\ln K_e$ en fonction de $1/T$.

La figure IV.29 illustre la variation de $\ln K_e$ en fonction de $1/T$.

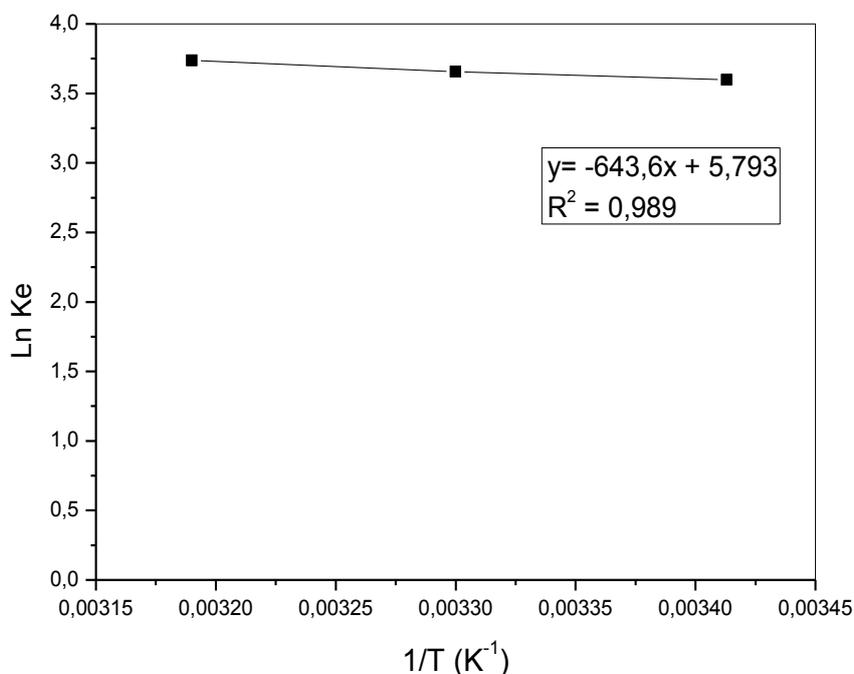


Figure IV.29 : Variation de $\ln K_e$ en fonction de $1/T$.

Les valeurs positives de ΔH reflètent la nature endothermique de l'extraction (complexation) et les valeurs de l'énergie libre de Gibbs comme données dans le tableau IV.8 indiquent la nature spontanée de l'extraction des AH en solution aqueuse.

Tableau IV.8 : Valeurs Thermodynamiques de l'extraction des AH par la MLS PDMS/TOPO/Toluène.

Température (K)	293	303	313
ΔH ($Kj.mol^{-1}$)	5.3509	5.3509	5.3509
ΔS ($j.mol^{-1} . K^{-1}$)	48.16	48.16	48.16
ΔG ($Kj.mol^{-1}$)	-8.7609	-14.5934	-15.07502

Application des conditions opératoires optimales

Nous avons suivi et contrôlé l'extraction et le transport des espèces d'acides humiques à travers une MLS constituée de PDMS gonflée dans le TOPO à 0.2M.

Les autres conditions opératoires sont maintenues aux valeurs optimales comme suit :

$[AH]_{ini} = 10 \text{ mg/L}$; $vitesse \text{ d'agitation} = 800 \text{ tr/min}$; $pH=3$; $[NaOH] = 0.4M$; $T = 30^\circ C$; $[TOPO] = 0.2M$.

Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau IV.9.

Tableau IV.9 : Rendement d'extraction, de diffusion, facteur de concentration, flux, coefficient de diffusion et de perméabilité de PDMS/TOPO/Toluène sous les conditions optimales.

$[AH]_r$ (mg/L) (I)	$[AH]$ (mg/L)	$[AH]$ (mg/L) (II)	$f.c$	E (%)	% <i>Diffusion</i>	$J \cdot 10^{+4}$ $mg.s^{-1}.cm^{-2}$	$D \cdot 10^{+2}$ $cm^2.s^{-1}$	P $cm.s^{-1}$
3.46	55.23	3.25	5.52	94.67	32.5	1.34	1.16	2.64

Nous remarquons bien qu'il ne reste presque plus d'AH dans la phase aqueuse d'alimentation puisque le rendement d'extraction atteint les 94.67%. Celui de la diffusion ne dépasse pas 32%.

Nous pouvons conclure que le choix des conditions opératoires optimales, se fait selon l'objectif à atteindre, soit c'est le transport des espèces d'AH ou bien une simple extraction de celles-ci.

N.B : durant tout ce présent travail :

Nous avons remarqué que les AH diffusent du compartiment (I) vers le compartiment (II) en 2 mn 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 2 mn, la relation III.15 n'est plus vérifiée.

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

Après l'apparition de l'espèce diffusante dans la phase de réception, nous observons que la pente des droites $\text{Ln } [\text{AH}]_{\text{diff}}/[\text{AH}]_{\text{A}}$ en fonction du temps reste constante à partir de 2 mn environ. Ceci implique qu'un état stationnaire ou pseudo-stationnaire est atteint. Nous pouvons alors définir un flux de transfert.

IV.5. Nature des complexes extraits-transportés

Résultats

Le tableau IV.10 regroupe l'ensemble des résultats donnant la concentration d'acide humique à l'équilibre pour différentes concentrations initiales de l'extractant.

Tableau IV.10 : $[\text{AH}]$ à l'équilibre pour différentes $[\text{TOPO}]_{\text{ini}}$.

[TOPO] (M)	Log [TOPO]	$[\text{AH}]_{\text{r}}$ (mg/l)	$[\text{AH}]_{\text{gel}}$ (mg/l)	D	Log D
0.1	-1.7	3.3	41.6	11.55	1.06
0.2	-0.7	3.6	58.7	12.43	1.09
0.5	-0.3	3.35	48.7	13.30	1.12
1	0	3.45	47.4	13.74	1.14

D'après la figure IV.30 qui représente $\text{Log D} = f(\text{Log } [\text{TOPO}])$, nous remarquons que la pente est au voisinage de 1, ainsi le complexe formé est bien de type : $\overline{\text{AHTOPO}}$.

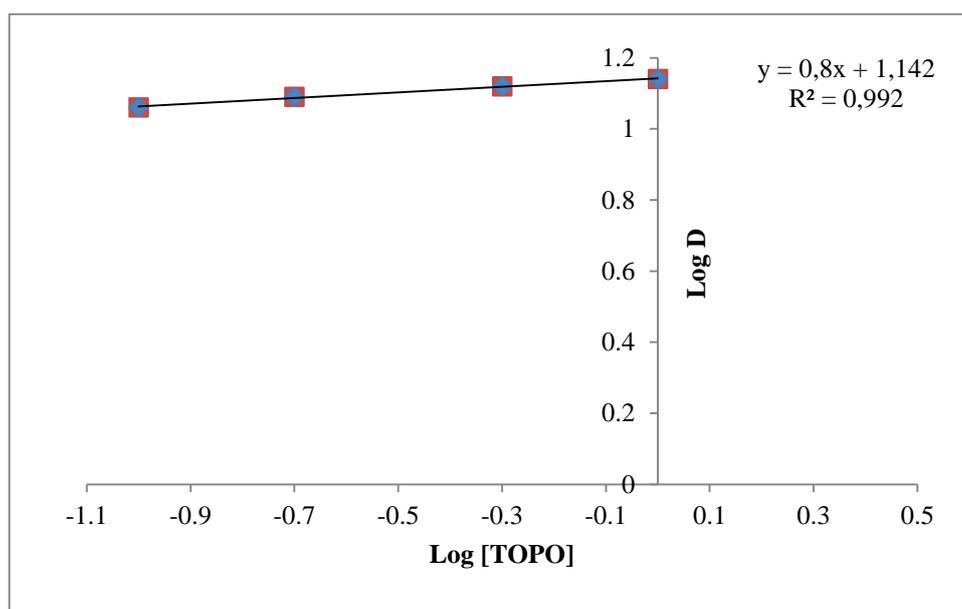


Figure V.30 : Variation de LogD en fonction de Log [TOPO].

Conclusion générale

Le but de cette étude est l'élaboration de membranes liquides supportées (MLS) à partir d'un film polymérique dense de PDMS contenant un complexant spécifique TOPO et leurs applications dans le traitement de milieux aqueux chargés en substances d'acides humiques.

Le complexant utilisé pour élaborer ces membranes d'affinité est un extractant solvatant neutre existant à l'état solide et à l'état dissous dans les solvants usuels de l'extraction liquide-liquide: le Toluène, le pentane et le Heptane.

Une étude préliminaire de l'extraction liquide-membrane-gel a été effectuée en système batch à 25°C. Le facteur de concentration obtenue suit l'ordre croissant, selon le pH, comme suit: $10 < 7 < 3$, et selon le diluant, comme suit : *Toluène < Pentane < Heptane*.

Alors que l'efficacité de l'extraction tourne autour de 99% quelque soit la nature du solvant utilisé et quelque soit la valeur de pH (3, 7 et 10).

Plusieurs facteurs affectant le transport des AH, comme la vitesse d'agitation des deux phases aqueuses, la concentration initiale d'AH, le pH de la phase d'alimentation et la concentration de NaOH dans la phase de réception ont été étudiés.

Les expériences ont indiqué que plus de 94% de l'AH peut être efficacement complexé avec un coefficient de perméabilité de $27.5 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ pendant une durée de transport de 2 min, une vitesse d'agitation de 800 tours par minute, une concentration initiale d'AH égale à 10 mg.L^{-1} , en utilisant 0.2M de TOPO dans le Toluène, 0.4 mol.L^{-1} de NaOH comme phase de réception, un pH de la solution d'alimentation égal à 3 et une température de 30°C.

La température n'a pas un effet significatif dans l'intervalle de température considéré.

L'étude de l'influence des paramètres des phases aqueuses d'alimentation et réceptrice déjà cités a permis de définir l'espèce complexée et transportée par le tri -n-octylphosphine.

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

Le coefficient de diffusion du complexe (AH.TOPO) à travers la membrane est de $45.10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-2}$.

L'épaisseur de la couche de diffusion entre la phase d'alimentation et la phase de membrane a été estimée à 300 μm .

Les résultats obtenus établissent que la technique utilisant la membrane liquide-supportée PDMS/TOPO/Toluène est appropriée pour le traitement d'effluents contenant des substances telles que les acides humiques.

En perspectives, des études complémentaires sont nécessaires pour mieux maîtriser ce système de diffusion, en faisant varier d'autres paramètres opératoires aussi importants que ceux cités plus haut, tel que l'épaisseur de la membrane, la nature de l'extractant acide, basique ou neutre, le taux de réticulation du polymère PDMS, autres supports polymériques et d'augmenter le nombre d'étage dans la cellule de transport afin d'améliorer l'efficacité et le transfert des espèces dans le deuxième compartiment.

L'étude de la stabilité de la membrane liquide-supportée est un paramètre intéressant.

Annexe A

Les courbes d'étalonnage

- Dissoudre 1g d'acide humique dans un volume de 62.5ml de NaOH (2N), et compléter par l'eau distillée jusqu'à 1L.
- Couvrir la solution avec du papier Aluminium et placer la sous l'agitation pendant 24 heures [74].
- A partir d'une solution mère d'acide humique de 1g/L, nous avons préparé les solutions suivantes par dilution comme montré dans le tableau A.1 à un pH connu.

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

Concentration (mg/l)	1	2	3	4	5	8	10	15
Volume de la solution à prélever (ml)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.8	1	1.5

Les courbes d'étalonnage sont illustrées sur les figures A.1 à A.3.

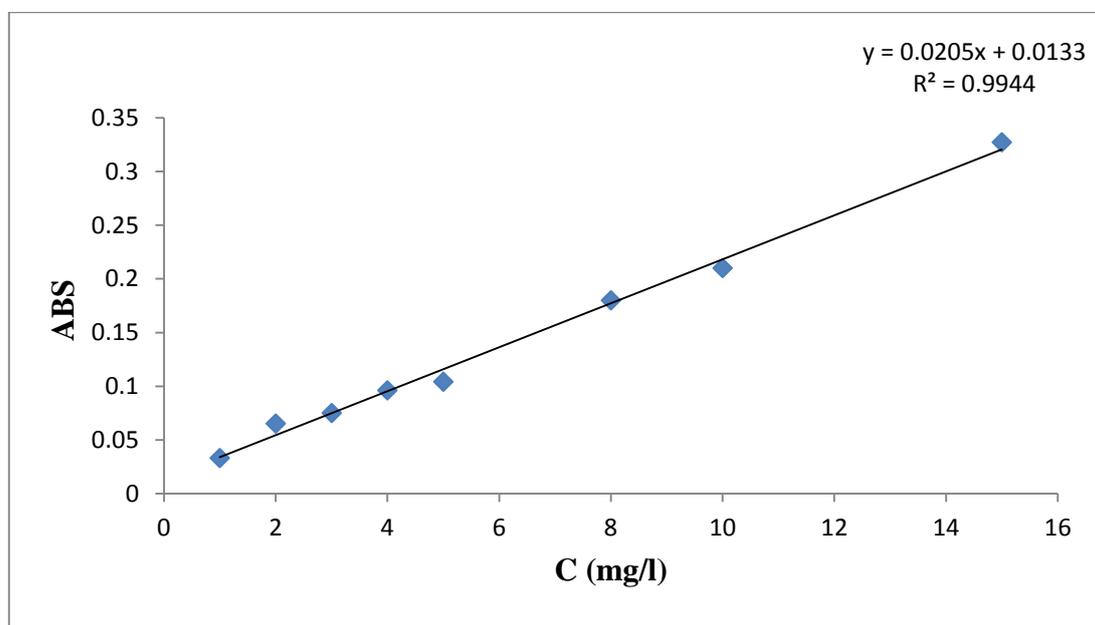


Figure A.1 : Courbe d'étalonnage de l'acide humique à pH=10.

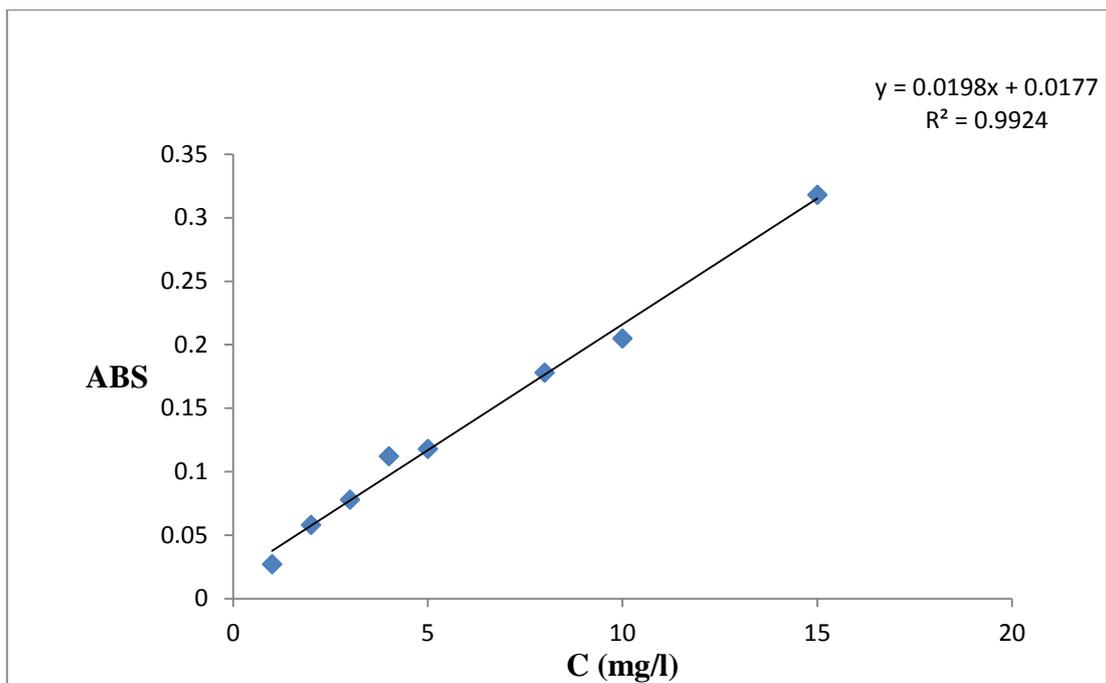


Figure A.2 : Courbe d'étalonnage de l'acide humique à pH=7.

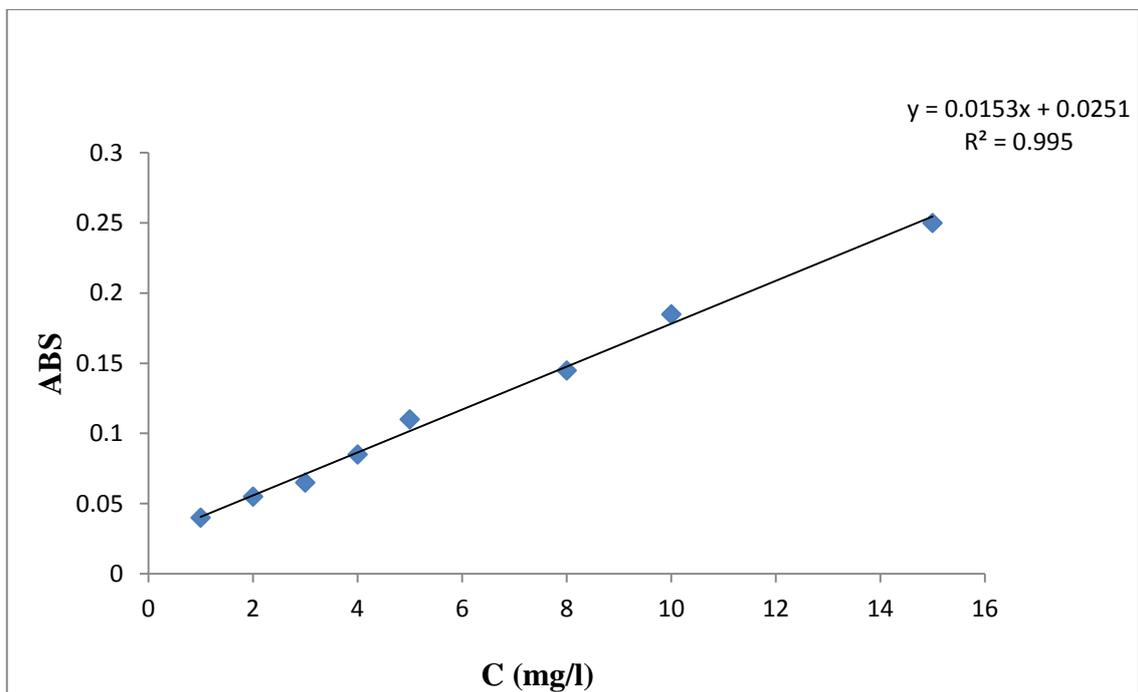


Figure A.3 : Courbe d'étalonnage de l'acide humique à pH=3.

Annexe B

Dosage de l'acide humique par spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible a été utilisée pour déterminer la concentration restante d'une espèce chimique.

Le spectrophotomètre est de marque SHIMADZU, de type UV-1700 pharma spec, piloté par un ordinateur pour les différents traitements informatiques. Les conditions opératoires adoptées sont telles que :

- Domaine de fréquence pour l'UV 200-400 nm et pour le visible 400- 800 nm.
- Les cuvettes ou cellules d'épaisseur 1 cm, doivent être en verre lorsqu'elles sont employées dans le visible, en dessous de 400 nm le 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 deux cellules 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 analyser.

Annexe C

Cinétique, rendement d'extraction et diffusion des AH à travers MLS.

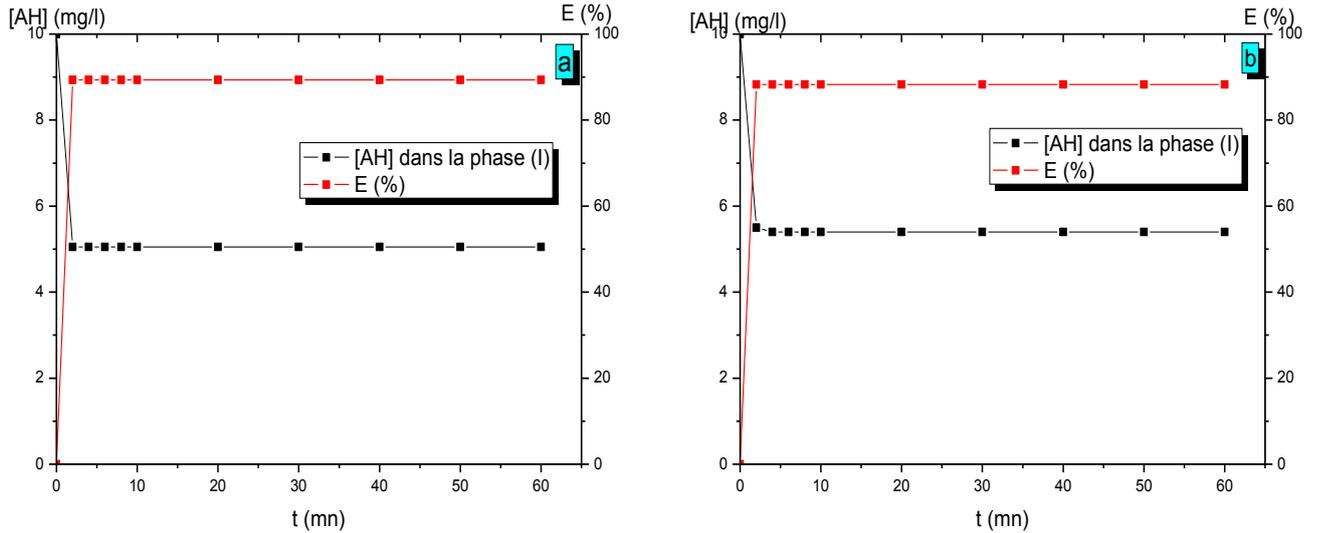


Figure C.1 : Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation pour :

a) $V=400$ tr/mn ; b) $V=500$ tr/mn.

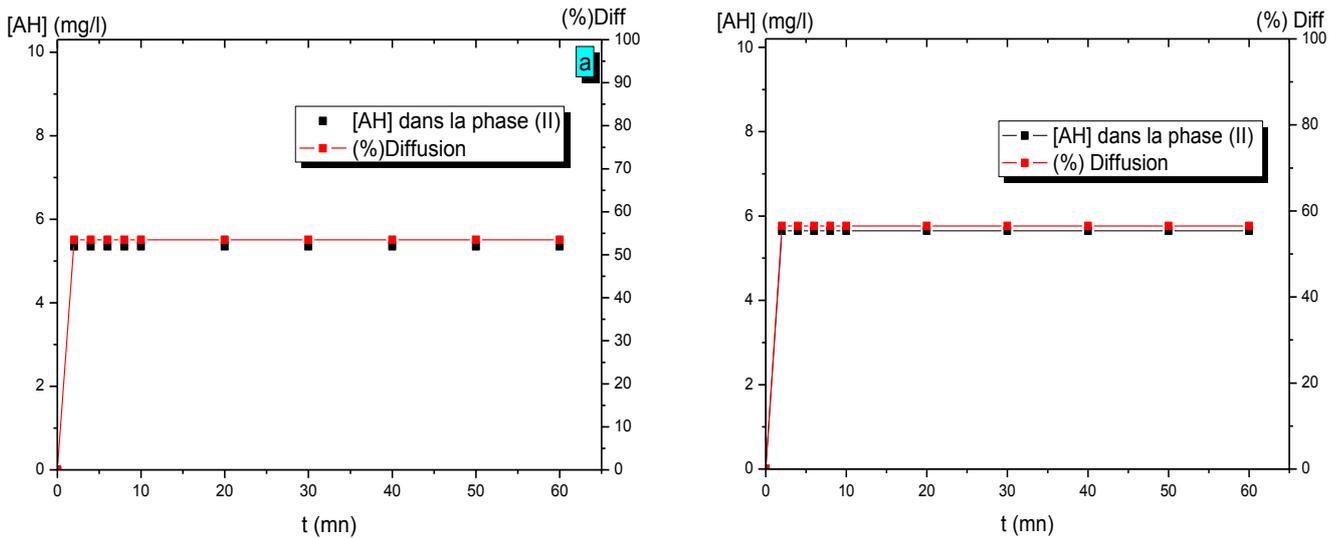


Figure C.2 : Diffusion des AH dans la phase de réception pour :

a) $V=400$ tr/mn ; b) $V=500$ tr/mn.

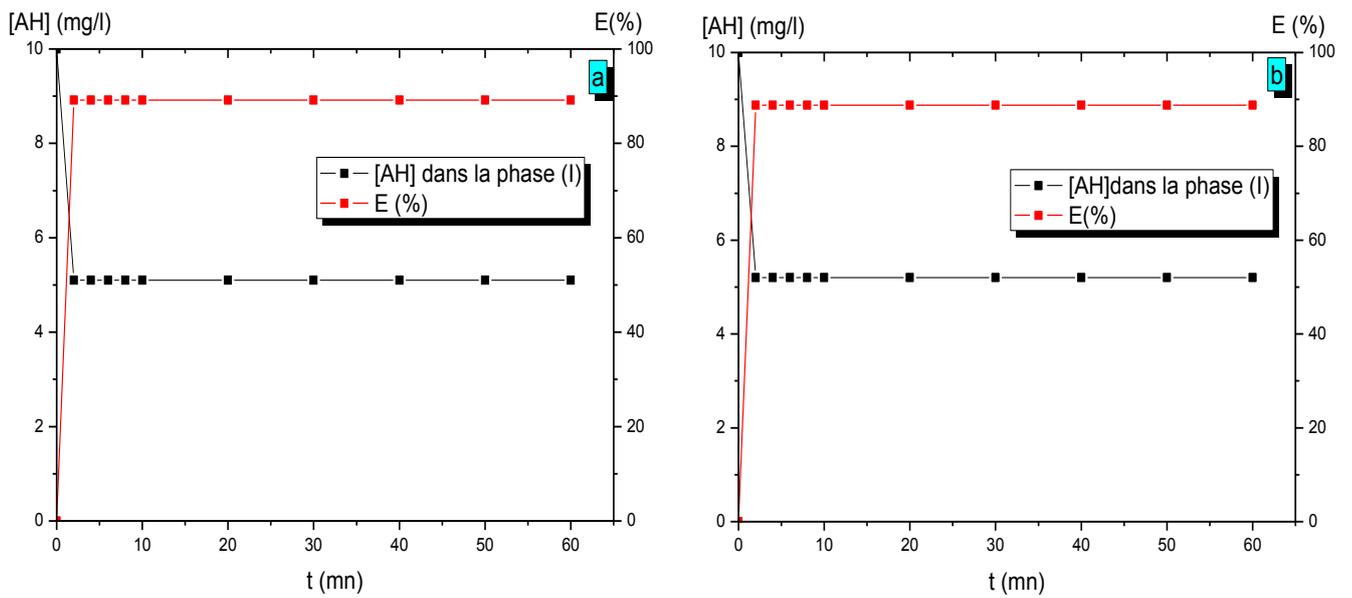


Figure C.3 : Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation pour :
 a) $V= 600$ tr/mn ; b) $V= 700$ tr/mn.

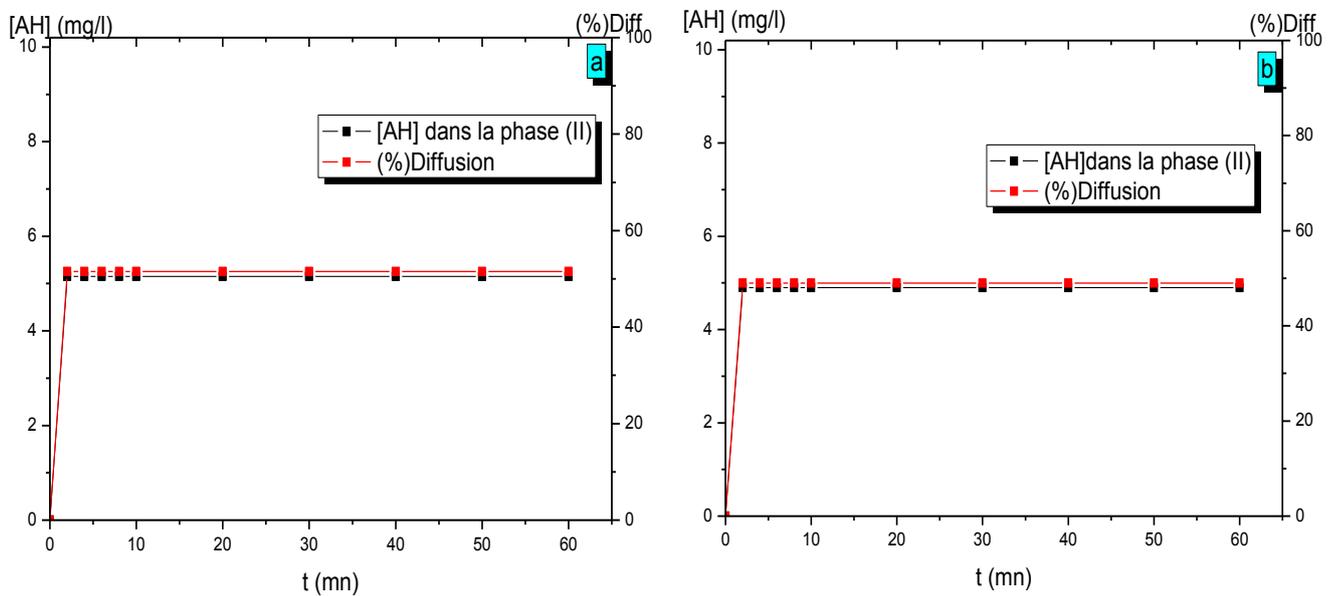


Figure C.4 : Diffusion des AH dans la phase de réception pour :
 a) $V= 600$ tr/mn ; b) $V=700$ tr/mn.

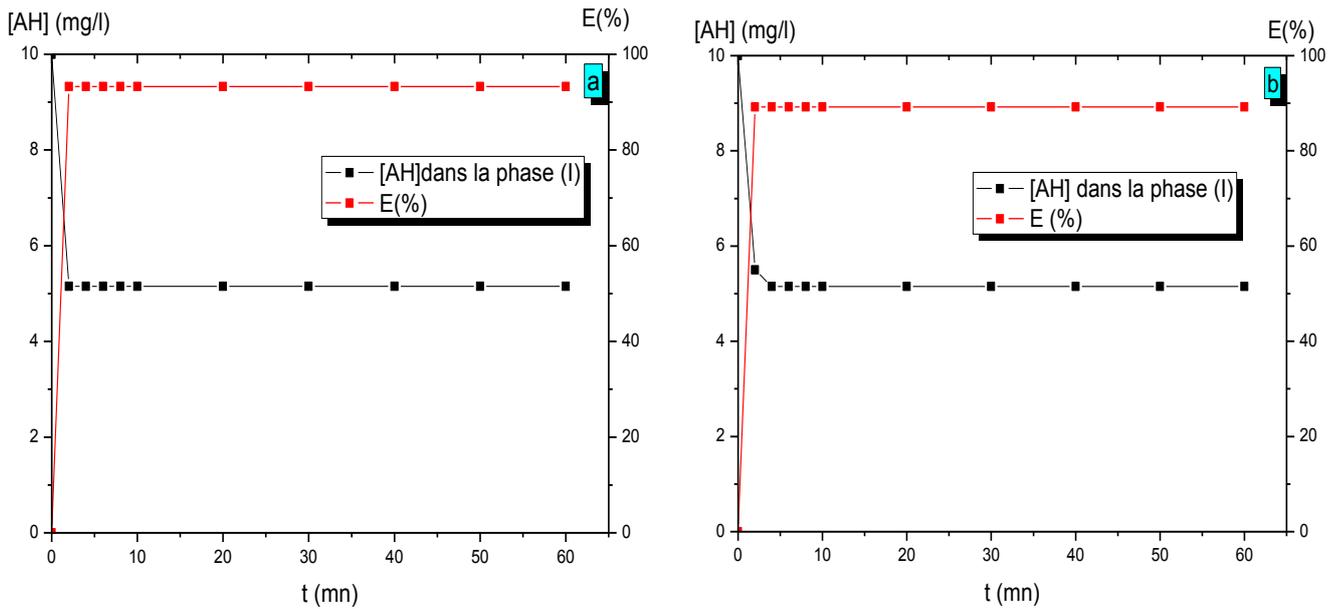


Figure C.5 : Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation pour :
 a) $V= 800$ tr/mn ; b) $V=900$ tr/mn .

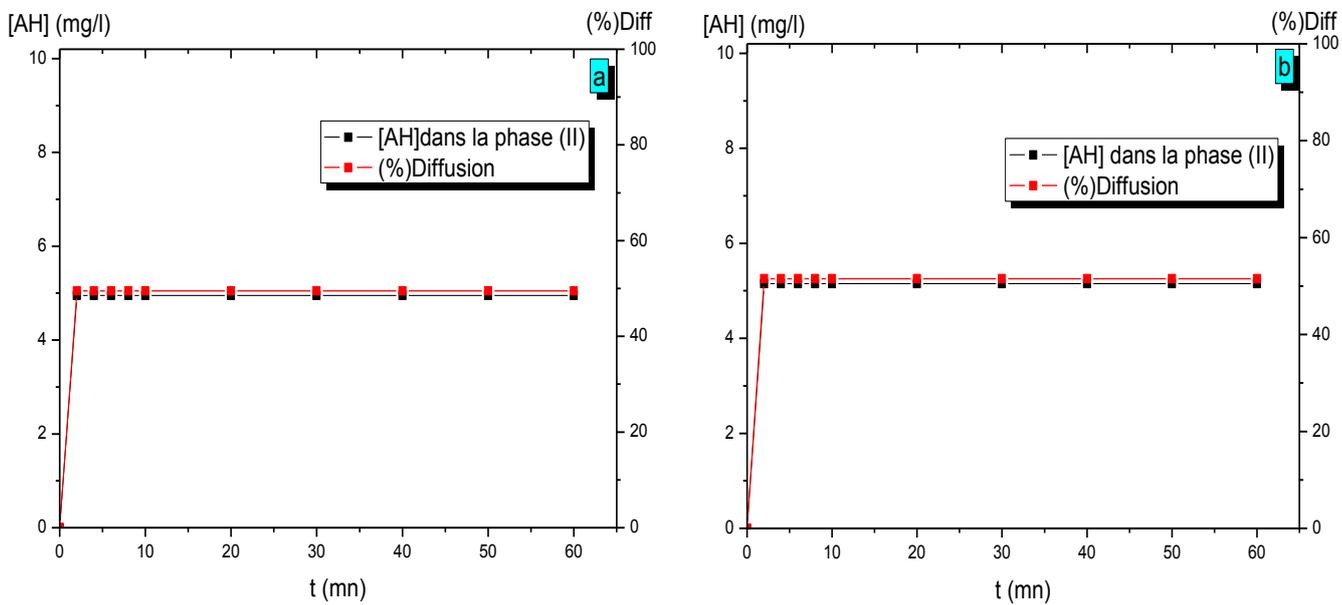


Figure C.6 : Diffusion des AH dans la phase de réception pour :
 a) $V= 800$ tr/min ; b) $V= 900$ tr/mn.

REFERENCES

- [1] Ph., Steyer E., Drion R. & Hiligsmann S., 1998. La gestion biologique d'une décharge. Tribune Eau, 590/591, 3-12.
- [2] AYELE, J., FABRE, B., MAZET, M. (1993). Influence de l'origine et de la nature des substances humiques sur l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre , Revue des sciences de l'eau, 6, 381-394.
- [3] ACHOUR, S., GUERGAZI, S., HARRAT, N. (2009). L'état des ressources en eau au Maghreb (Chapitre 14: Pollution organique des eaux de barrage de l'est algérien et effet de la chloration), 241-256, Ed. GEB-Environnement-UNESCO, Maroc.).
- [4] ROOK, J.J. (1974). «Formation of haloforms during chlorination of natural waters», Journal of Water Treatment, 23,234 -243.
- [5] S. Benomar, D.E. Hadj-Boussaad, « Extraction Liquide-Gel du Chrome (+VI) en milieu KOH (30%) par un Extractant Chélatant : D₂EHPA », Mémoire d'ingénieur, Université de Blida, (1995).
- [6] N. Taoualit, D.E. Hadj-Boussaad, « Metallic Species (Ag⁺ and Cu²⁺ ions) transfer through a membrane-gel», Desalination 144(2002), p 273-277.
- [7] Azzouz A., Didi.M.A, «Physicochimie des agents complexants organophosphorés» Ed. Gama IASI, Roumanie (1998).
- [8] Cote G. Technique de l'ingénieur, J2760-2762 (1998).
- [9] DE. A.K Kouphar, S.M, Chalmers R.A, « Solvent extraction of metals», Van Nostand Reinhold company (1970).
- [10] RW.Cusack, « Solve Waste Water Problems with Liquid/Liquid Extraction», Chem Eng Prog (1996); April: 56-63.
- [11] RE.Treybal, «Liquid Extraction», 2nd Ed, New York: Mc Graw-Hill, (1963).

- [12] T. Kirsch and G. Maurer, «Distribution of Citric, Acetic and Oxalic Acid between Water and Organic Solutions of Tri-n-Octylamine», *Fluid Phase Equilibria*, (1998); 142:235-266.
- [13] E. Sabolova, S. Schlosser, J. Martak. «Liquid-Liquid Equilibria of Butyric Acid in Water and Solvent Systems with Trioctylamine as Extractant», *J Chem Eng Data* (2001), 46: 735-745.
- [14] A. Senol, «Extraction Equilibria of Nicotinic Acid Using Alamine 336 and Conventional Solvents: Effect of Diluent», *Chem Eng Journal* (2001); 83: 155-163.
- [15] HH. Dong, KH Won, «Separation Characteristics of Lactic Acid in Reactive Extraction and Stripping», *Korean journal of chemical engineering* (1998); (17)5: 528-533.
- [16] C.LORRAIN, *Techniques de l'ingénieur*, 5, J 2755 (1981).
- [17] D.S. FLETT, *Chem. Ind*, 9, 706 (1977).
- [18] J. F. Loret, «Extraction de métaux précieux par des gels hydrophobes ». Thèse doctorat Louis Pasteur université Strasbourg, France (1987).
- [19] Stoyanov E.S., Popov V.M. et Mikhalov V.A., 40 (1), 77-84, (1984).
- [20] S.Lerneaux, Matériaux hybrides auto-organiques fonctionnels à complexant macrocyclique et fonction urée pour la réalisation de membranes à transport facilité. Etude du transport de solutés biologique. Thèse de Doctorat (2013) Université Montpellier II (France).
- [21] YKENE Epouse BOUCHAKOUR Zohra «Transport facilité des cations Zn^{2+} et Cd^{2+} à travers une membrane liquide supportée (MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP).
- [22] N. Taoualit, “contribution à l'étude de l'extraction liquid-gel de l'agent”, Mémoire de magister, Blida (1999).
- [23] Sheng-Ji Li , Huan-Lin Chen, Lin Zhang, Recovery of fumaric acid by hollow-fiber supported liquid membrane with strip dispersion using trialkylamine carrier, *Separation and Purification Technology*, Volume 66, Issue 1, 7 April 2009, Pages 25–34.

- [24] J.CURCHOD and F. ALARCON-LORCA, «Techniques de l'Ingénieur-Elastomères» A 7700.
- [25] John Burke (1984). « Part 2. Hildebrand solubility parameter». Retrieved 20/11/2007.
- [26] H. Vandenburg, et al.; et al. (1999). « A simple solvent selection method accelerated solvent extraction of additives from polymers». *The Analyst* 124:1707-1710.
- [27] W. NOLL, *Chemistry and technology of silicones*, Academic Press, 1968.
- [28] A. COLAS, *Silicones: preparation and performances*, Dow Corning, notice technique MMV0995-01, Dec. 95.
- [29] M.J. OWEN, *Why silicones behave funny*, CHEMTECH, 1981, 11, p. 288-292.
- [30] J.C. Aguilar et al, « Cd II and Pb extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier». *Journal of membrane Science*, 190 p 107-218 (2001).
- [31] N.M. Kochergunsky et al, «Recent advances in supported liquid membrane Technology», *Separation and purification technology*, 53 p 171-177 (2007).
- [32] D.K. Hale, National Research Development corp, British Patent, Br 738500 Oct, 12, (1955).
- [33] H. Small, (Sept. 3, 1963), the Dow Chemical Company, U.S Patent, 3, 102, 782.
- [34] Aharon M. Eyal, Eyal Bressler, *Industrial separation of carboxylic and amino acids by liquid membranes: Applicability, process considerations, and potential advantage*, *Biotechnology and Bioengineering*, pages 287–295, 5 February 1993
- [35] W. Cichy, S. Schlosser, J. Szymanowski, *RECOVERY OF PHENOL WITH CYANEX® 923 IN MEMBRANE EXTRACTION-STRIPPING SYSTEMS*, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, Volume 19, Issue 5, 2001, pages 905-923.
- [36] Janani Narayanan, K Palanivelu, *Recovery of acetic acid by supported liquid membrane using vegetable oils as liquid membrane*, *Indian Journal of Chemical Technology* Vol. 15, May 2008, pp. 266-270.
- [37] Chakrabarty, K.; Saha, P.; Ghoshal, A.K. *Separation of lignosulfonate from its aqueous solution using supported liquid membrane*. *J. Membr. Sci.* 2009, 340, 84-91.

- [38] Yang Liu, Baoli Shi, Hollow fiber supported liquid membrane for extraction of ethylbenzene and nitrobenzene from aqueous solution: A Hansen Solubility Parameter approach, *Separation and Purification Technology*, Volume 65, Issue 3, 12 March 2009, Pages 233–242.
- [39] Sheng-Ji Li, Huan-Lin Chen, Lin Zhang, Recovery of fumaric acid by hollow-fiber supported liquid membrane with strip dispersion using trialkylamine carrier, *Separation and Purification Technology*, Volume 66, Issue 1, 7 April 2009, Pages 25–34.
- [40] D. Easwaramoorthy, I. Mohammed Bilal, K. Palanivelu and N. Hajarabeevi, Facilitated transport of cationic dyes through a supported liquid membrane with D2EHPA as carrier, *Desalination* 245 (2009) 19-27.
- [41] W. Cichy, Š. Schlosser, J. Szymanowski, Extraction and pertraction of phenol through bulk liquid membranes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80 (2) (2005), pp. 189–197.
- [42] C. Zidi, R. Tayeb, M.B.S. Ali, M. Dhahbi, Liquid–liquid extraction and transport across supported liquid membrane of phenol using tributyl phosphate *J. Membr. Sci.*, 360 (1) (2010), pp. 334–340.
- [43] C. Zidi, R. Tayeb, M. Dhahbi, Extraction of phenol from aqueous solutions by means of supported liquid membrane (MLS) containing tri-*n*-octyl phosphine oxide (TOPO), *J. Hazard. Mater.*, 194 (2011), pp. 62–68.
- [44] A. Panigrahi, S.R. Pilli, K. Mohanty, Selective separation of Bisphenol A from aqueous solution using supported ionic liquid membrane, *Sep. Purif. Technol.*, 107 (2013), pp. 70–78.
- [45] S. Nosrati, N.S. Jayakumar, M.A. Hashim, Performance evaluation of supported ionic liquid membrane for removal of phenol, *J. Hazard. Mater.*, 192 (3) (2011), pp. 1283–1290.
- [46] P. Venkateswaran, K. Palanivelu, Recovery of phenol from aqueous solution by supported liquid membrane using vegetable oils as liquid membrane *J. Hazard. Mater. B*, 31 (2006), pp. 146–152.
- [47] Xiangjun Yang, Hengpan Duan, Deqiang Shi, Ruisi Yang, Shixiong Wang, Hong Guo, Facilitated transport of phenol through supported liquid membrane containing bis(2-ethylhexyl) sulfoxide (BESO) as the carrier, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Volume 93, July 2015, Pages 79–86.

- [48] Berthe, 2006, Berthe C., 2006. Étude de la matière organique contenue dans des lixiviats issus de différentes filières de traitement des déchets ménagers et assimilés. Thèse de doctorat : Université de Limoges (France).
- [49] Abdelghani Tahiri, Jacqueline Destain, Philippe Druart & Philippe Thonart, «Propriétés physico-chimiques et biologiques des substances humiques en relation avec le développement végétal (synthèse bibliographique)», Base [En ligne], Volume 18 (2014), Numéro 3, 436-445.
- [50] ANABUKI H. and S. MIYATA. Eur. Patent, 611, 75 (1982).
- [51] M.T. Kubo, T. Yano, H. Kobayachi and K. Ueno, Talanta, 24, 519 (1977).
- [52] Dj. GHERNAOUATE, «Elimination des acides humiques par floculation en lit fluidisé ». Mémoire de fin d'étude. Blida, 1993.
- [53] Filella M., Parthasarathy N. & Buffle J., 1995. Humic and fulvic Encycl. Anal. Sci., 2017-2027.compounds.
- [54] Kang K.H., Shin H.S. & Park H., 2002. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different ages and implications. Wat. Res., 36 (16), 4023-4032.
- [55] Xiaoli C., Shimaoka T., Qiang G. & Youcai Z., 2008. Characterization of humic and fulvic acids extracted from landfill by elemental composition, ¹³C CP/MAS NMR and TMAH-Py-GC/MS. Waste Manage., 28, 896-903.
- [56] L'acide humique – le chaînon manquant d'une alimentation saine, «NaturalSwiss, Svetla 1, 81102 Bratislava, Slovakia, enregistré sous le numéro de TVA SK2022247689 ».
- [57] S. ACHOUR, F. AFOUFOU, « Ancidence du procédé combine prechloration-floculation sur l'élimination des substances humiques », Larhyss/ Journal N°03, Juin 2004, pp. 63-73.
- [58] Amina ABOUZAIID, Abdelkrim MOUZDAHIR, EL Kbir LHADI, « Traitement d'effluents de l'industrie textile par combinaison de procédés de coagulation-floculation-nanofiltration », Traitement d'effluents de l'industrie textile.
- [59] S. ACHOUR, N. SEGHAIRI, « Possibilités de rétention de substances humiques par adsorption sur la bentonite », Larhyss Journal, N°01, Mai2002.
- [60] GUERGAZI S., AMIMEUR D., ACHOUR S, « Elimination des substances humiques de deux eaux de surface algériennes par adsorption sur charbon actif et sur bentonite », Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°13, Mars 2013, pp. 125-137.

- [61] B. Cheknane, F. Zermane, M.W. Naceur, M. Belhamel et M. Pontie, « Prétraitement de l'eau de mer par coagulation-floculation en lit fluidisé couplée à l'adsorption sur une argile algérienne modifiée », Rev. Energ. Ren. Vol. 9 (2006) 11 – 16.
- [62] P.Chassine, N.Nakaya et B. Le Berre, « Adsorption des acides humiques et fulviques par la montmorillonite », Clay Minerals (1977) 12,261.
- [63] E.BARRIUSO, F.ANDREUX et J.M. PORTAL, « Quantification des acides humiques et fulviques d'un sol acide de montage. Discussion methodologique », SCIECE DU SOL n° 1985/1 – pp. 23-35 – PLAISIR-France.
- [64] N. Taoualit, « Mémoire de magister», University de Blida (1999).
- [65] Katzonevas F., Technique de l'ingénieur, Elastomère A 7705 (1983).
- [66] Mercier J.P., Maréchal E., « Traité des matériaux. La chimie des polymères, Synthèse, réaction, dégradation », Presses polytechniques et universitaires Romands (1996).
- [67] Rifi E.H. et al, C.R Chimie 8, (2005).
- [68] H. Benguerghoura, T. Aouak, S. Moulay, « Use of pervaporation technique to monitor the oxidation of primary alcohols: n-propanol and n-butanol», Journal of Membrane Science 229 (2004) 107-116.
- [69] P. R. Dvornic, Thermal Properties of Polysiloxanes, in Silicon-Containing Polymers.,R.G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski, Eds., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands, 185, 2000.
- [70] N. Benselama, « Extraction Liquide Membrane-Gel de Cadmium», Mémoire de magister, Université de Blida, (2010).
- [71] J. Salvinien, B. Brun, J. Appel, Technique de l'Ingénieur – Analyse chimique et caractérisation – P 1515.
- [72] Champetier G., Monnaie L., « Introduction à la chimie macromoléculaire» cours de chimie Maitrise et Sciences, 3^{ème} cycle. Ecoles d'ingénieur, Masson (1969).
- [73] Fontanille M., Gnaou Y., " Chimie et physico-chimie des polymères", Ed. Dunod, Paris (2002).

[74] F. Zermane, M.W. Naceur, B. Cheknane, N. Ait Messaoudene, « Adsorption of humic acids by a modified Algerian montmorillonite in synthesized seawater», *Desalination* 179, (2005) 375-380.