

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

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : GENIE CHIMIQUE

**ETUDE PARAMETRIQUE DE L'EXTRACTION
DE L'ACIDE NICOTINE EN UTILISANT UNE
MEMBRANE LIQUIDE PLASTIFIEE**

Présenté par :

CHERFI DJAZIA

TOUATI IMANE

Encadreurs:

M^{eme} TAOUALIT.N

Année universitaire 2019/2020

ملخص

الغرض من هذه الدراسة هو استخراج واستعادة ونقل فيتامين B3 (حمض النيكوتين) الموجود في النفايات الصيدلانية باستخدام غشاء بوليمري ملدن MPP مصنوع من البولي فينيل كلوريد (PVC) كبوليمر أساسي، أكسيد ثلاثي أوكثيل فوسفين (TOPO) كناقل (مستخلص) وملدن ثنائي أوكثيل فتالات (DOP). تجميع الأعمال المختلفة التي قام بها الباحثون والمتعلقة بموضوعنا. درسوا تأثير العديد من العوامل على كفاءة محصول الاستخراج، من بينها: تكوين الغشاء (طبيعة البوليمر الأساسي، المستخلص، الملدن، إلخ)، سمكها، التركيب الكيميائي للمراحل المائية بتركيزاتها، إلخ.

الكلمات المفتاحية: فيتامين B3، TOPO، DOP، غشاء بوليمري ملدن MPP (إدراج)

Résumé

La présente étude a pour but l'extraction-la récupération et le transport de la vitamine B3 (l'acide nicotique) présente dans les rejets pharmaceutiques en utilisant une membrane polymérique plastifiée MPP constituée de polychlorure de vinyle (PVC) comme polymère de base, l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) comme un transporteur (extractant) et d'un plastifiant dioctyl phtalate (DOP).

Une synthèse des différents travaux, effectués par des chercheurs, liés à notre sujet, a été réalisée. Ils ont étudié l'influence de plusieurs paramètres sur l'efficacité de rendement d'extraction, parmi eux : la composition de la membrane (la nature du polymère de base, l'extractant, le plastifiant...), son épaisseur, la composition chimique des phases aqueuses avec leurs concentrations etc...

Mots clés : vitamine B3, TOPO, DOP, membrane polymérique plastifiée MPP (à inclusion)

Abstract

The aim of the present study is to extract-recover and transport vitamin B3 (nicotine acid) present in pharmaceutical discharges using a plasticized MPP polymeric membrane made of polyvinyl chloride (PVC) as the base polymer, trioctylphosphine oxide (TOPO) as a transporter (extractant) and a dioctyl phthalate (DOP) plasticizer.

A synthesis of various works, carried out by researchers, related to our subject, was carried out. They studied the influence of several parameters on the efficiency of extraction yield, among them: the composition of the membrane (the nature of the base polymer, the extractant, the plasticizer, etc.), its thickness, the chemical composition of the aqueous phases with their concentrations, etc.

Keywords: vitamin B3, TOPO, DOP, MPP plasticized polymeric membrane (inclusion)

REMERCIEMENTS

Nous tiens avant toute chose, à remercier *DIEU* et à lui rendre grâce pour la force et le courage qu'il nous donnés et qu'il nous a permis de surmonter tous les obstacles rencontrés durant la réalisation de ce travail et de le mener à son terme.

Nos remerciements les plus vifs vont à *nos parents* qui nous ont enseignés les valeurs et l'honnêteté avec lesquelles nous essayons d'aborder notre travail.

Nous tiens à adresser nos remerciements les plus sincères à notre promotrice *Mme TAOUALIT.N* pour le temps précieux qu'elle nous a consacré, pour son sérieux et pour son suivi et ses conseils judicieux.

Nos vifs remerciements s'adressent aux membres *de jury* d'avoir honorés d'examiner notre travaille.

Nous tiens remercier également tous les enseignants de département de génie des procédés, pour leur aide pendant les années de nos études.



DEDICACE

C'est avec toute l'ardeur de mes sentiments que je dédie

Ce modeste travail qui est le fruit de ma profonde

Reconnaissance à : Mes parents, que dieu

les gardes et les protèges

A mon chère frère: Lotfi

A toutes ma famille: Touati

A Mon binôme: Djazia

A ma très chère amie: Wafa

Mes enseignants et mes amis de l'étude.

Tous ceux que j'aime dans le monde.

Imane

Avec ma profonde gratitude et grand amour, je dédie ce modeste travail à :

- *Mes très chers parents que j'aime énormément, pour leur soutien, leur offert et leur sacrifice pour ma réussite et mon bonheur. Que dieu les garde et les protège ;*
- *Mon cher fiancé Achour pour son aide et ses encouragements ;*
- *Ma jolie et charmante sœur Lamia, et mon frère Mohemed Amine*
- *A les deux filles qui devenent des sœurs pendant ces 5 ans :Zineb et Kaouther*

SOMMAIRE

RÉSUMÉ

REMERCIEMENT

LISTES DES FIGURES

LISTES DES TABLEAUX

LISTES DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

INTRODUCTION GÉNÉRALE	2
CHAPITRE 1 : MEMBRANES LIQUIDES PLASTIFIÉES	3
1.1. Généralité sur les procédés d'extraction par membranes	3
1.2. Différents types de membranes	3
➤ Membranes non poreuse –dense	4
➤ Membranes chargées électriquement	4
➤ Membranes asymétriques ou anisotropes	4
➤ Membranes en céramique et en métal	5
➤ Membrane liquide	5
1.3. Membranes polymériques plastifiées MPP	6
1.3.1. Composants d'une membrane polymère plastifiée (MPP)	7
a) Polymère de base	7
b) Plastifiant	7
c) Transporteur	8
• Extractants acides ou les échangeurs de cations	8
• Extractants basiques ou échangeurs d'anion	8
• Extractants solvatants	9
1.4. Principes de l'extraction par les membranes liquides polymériques plastifiées	10
• Lois de distribution	10
• Coefficient de distribution	11
• Efficacité de l'extraction	12
• Facteur de séparation	12
1.5. Mécanisme d'extraction par TOPO (par solvation)	13
1.6. Mécanisme de transport à travers les membranes liquides plastifiées	14
CHAPITRE 2 : L'ACIDE NICOTINE	15
2.1. Définition	15

2.2. Sources de la vitamine B3	15
2.3. Propriétés physico-chimiques	16
2.4. Bienfaits et rôle de la vitamine B3 dans l'organisme	17
CHAPITRE 3 : SYNTHÈSES BIBLIOGRAPHIQUES	18-22
CONCLUSION GÉNÉRALE	23
REFFERNCES BIBLIOGRAPHIQUE	

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Les trois configurations de systèmes « membrane liquide » ou S: phase source, M : membrane, R: phase de réception	6
Figure 1.2: Structure de l'extractant organophosphoré TOPO	13
Figure 2.1: Structure de la niacine et ses dérivés	15

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1: Quelques propriétés physico-chimiques du TOPO	13
Tableau 2.1: Source de la vitamine B ₃	16

LISTES DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

2-NPOE : 2-nitrophényl octyle éther

2-NPPE : 2-nitrophényl pentyle éther

CA : Acétate de cellulose

CTA : triacétate de cellulose

Cyphos IL10 : trihéxyltétradécylphosphonium

Cyphos IL104: phosphinates de bis (2, 4, 4-72triméthylpentyl)

D2EHPA : Acide di (éthyle-2hexyl) phosphorique

DOP : dioctylphthalate

HCl : Acide chlorhydrique

MAF : microscope à force atomique

MEB : microscope à balayage électronique

MLE : membrane liquide en émulsion

MLS : membrane liquide supportée

MLV : membrane liquide volumique

MPI : membrane polymère à inclusion

MPP : membrane polymère plastifiée

N503 : N, N-di (1-méthylheptyl) acétamide

NAD: nicotinamide adénine dinucléotide

NADP: nicotinamide adénine dinucléotide phosphate

NPOE : nitrophényle octyle éther

ONPOE : O-nitrophényl octyle éther

ONPPE : O-nitrophényl pentyle éther

PABT : poly (Adipate de butylène-co-téréphalate)

PP : pellagra preventive

PVC : Polychlorure de vinyle

PVDF : polyfluorure de vinylidène

TAC : Triacétate de cellulose

TBP : phosphate de tributyle

TDA : tridodécylamine

TIOA : la triisooctylamine

TOA : trioctylamine

TOPO : L'oxyde de trioctylphosphine

D: Coefficient de distribution

E (%): Efficacité de l'extraction

RF% : Facteur de récupération

a : Activité thermodynamique du métal en phase aqueuse

α_A : Facteur de séparation

μ : Potentiel chimique en phase aqueuse

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

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

μ° : Potentiel chimique standard en phase organique

K_d : Constante de distribution

f_a : Facteur d'activité

INTRODUCTION

La technologie des membranes continue à offrir de plusieurs solutions à des contraintes techniques, rencontrées dans les procédés d'hydrométallurgie, appliqués à la récupération et à la séparation des métaux. Actuellement, les procédés membranaires sont utilisés pour séparer et surtout concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution, et/ou séparer des particules ou des micro-organismes en suspension dans un fluide. Ces procédés sont la mise en œuvre des membranes permselective. Parmi les plus importantes figurent ; l'hyper filtration, l'ultrafiltration, la dialyse, l'électrodialyse et la piezodialyse. Ils peuvent être utilisés dans de nombreux secteurs comme l'industrie pharmaceutique, industrie agro-alimentaire, la production de l'eau potable, l'environnement et la production d'énergie [1].

La séparation par membrane liquide est une technique récente fondée sur le principe de l'extraction par solvant mais présentant l'originalité de mettre en œuvre simultanément les opérations d'extraction et de dés-extraction [2].

Les avantages de ces procédés, comparés aux techniques conventionnelles, sont nombreux :

- Les procédés sont réalisés à température ambiante (utilisable pour récupérer des molécules fragiles), particulièrement important dans l'industrie agro-alimentaire et la biotechnologie.
- Ils ne nécessitent pas forcément l'utilisation d'extractants chimiques (séparation des gaz).
- Le fractionnement se fait sans changement de phase, ce qui est très avantageux au niveau énergétique comparé à la distillation ou à l'évaporation.
- L'intégration industrielle est facile : les équipements membranaires sont modulaires c'est-à-dire avec toujours un dimensionnement ajusté et les opérations peuvent être facilement conduites en continu et automatisée avec fiabilité.
- L'environnement est respecté : les opérations intégrant les membranes sont à considérer comme des opérations propres.

Ils présentent, par contre, quelques inconvénients dont les principaux sont la durée de vie liée à la perte de résistance mécanique, qui peut être due à des nettoyages fréquents ou à l'utilisation des réactifs concentrés (acides, bases, détergents,...etc.) [1].

Introduction Générale

Dans la présente étude, nous nous sommes intéressés particulièrement à l'extraction et la récupération de la vitamine B₃ (l'acide nicotique) présente dans les rejets pharmaceutiques, en utilisant une membrane liquide plastifiée constituée d'un polymère de base (PVC), d'un transporteur (ou extractant : Trioctylphosphine Oxide) et d'un plastifiant (Dioctyl Phtalate : DOP).

Ce présent mémoire est subdivisé en trois chapitres comme suit :

- Chapitre 1 : consacré aux quelques rappels théoriques sur l'extraction par les membranes liquides et notamment les membranes liquides plastifiées (MPP).
- Chapitre 2 : des généralités sur l'acide nicotique.
- Chapitre 3 : consacré à une synthèse des différents travaux, en relation avec notre thème de recherches, effectués par les chercheurs.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale.

CHAPITRE 1

1.1. Généralités sur les procédés d'extraction par membranes

La technologie membranaire est devenue une véritable technologie de séparation durant cette dernière décennie. Les principaux avantages de cette technologie est le fait qu'elle nécessite peu de produits chimiques, consommation d'énergie relativement faible et une conduction du procédé facile et bien arrangée.

Le terme technologie membranaire est un terme générique pour différents procédés de séparations très caractéristiques. Ces procédés sont du même type, car dans chacun d'eux une membrane est utilisée. Les membranes sont de plus en plus utilisées pour des procédés de traitements des eaux souterraines, de surface, ou usées. Les membranes sont maintenant compétitives par rapport aux techniques conventionnelles [3].

Les procédés membranaires font partie de nouvelles technologies qui peuvent jouer un rôle important dans le domaine de la purification. Ces procédés peuvent être utilisés pour le traitement des eaux usées et pour la production de l'eau potable. Actuellement les procédés membranaires ouvrent de nouvelles possibilités dans l'exploitation de sources d'eau, notamment les océans. Auparavant ils étaient difficilement utilisables pour des raisons techniques ou économiques [4,5].

Le principe des procédés membranaires est basé sur le passage plus ou moins aisé d'une espèce en solution à travers une membrane sous l'effet d'une force motrice. Cette dernière appliquée de part et d'autre des parois de la membrane entraîne un déplacement du solvant et/ou des espèces en solution à travers la couche filtrante.

Une membrane peut être définie comme étant une couche mince de matière (barrière matérielle) : film polymère, céramique, ou rarement métallique, permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances dissoutes, sous l'action d'une force motrice de transfert. La force motrice peut avoir trois origines, selon le procédé utilisé : un gradient de pression (procédés baromembranaires), un gradient de concentration (dialyse) ou un gradient de potentiel électrique (électrodialyse) [6] ou encore un gradient d'activité combinant la pression et la concentration.

1.2. Différents types de membranes

Les membranes peuvent être classées selon leur morphologie.

➤ **Membrane non poreuse-dense**

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

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

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

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

Généralement, ce type de membranes possède une morphologie anisotrope afin d'améliorer le flux [4,7].

➤ **Membranes chargées électriquement**

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

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

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

La concentration des ions en solution et leur charge influencent le processus d'extraction. Ces membranes sont généralement utilisées pour le traitement des solutions électrolytiques tel que dans le procédé d'électrodialyse [4,7].

➤ **Membranes asymétrique ou anisotropes**

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

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

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

En raison du taux de transport élevé et des flux élevés, la plupart des procédés commerciaux utilisent des membranes asymétriques [4,7].

➤ Membranes en céramique et en métal

Ce sont des membranes microporeuses et utilisées dans les applications de la microfiltration et de l'ultrafiltration, utilisables dans les phases acides, basiques et organiques et possèdent une stabilité thermique. Les membranes métalliques denses, en particulier les membranes de palladium, sont utilisées pour la récupération de l'hydrogène à partir des mélanges gazeux [4,7].

➤ Membranes liquides

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

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

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

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

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

- La diffusion du soluté dans le film aqueux (de la phase I),
- La diffusion du ligand dans la membrane vers l'interface,

- La complexation du soluté par le ligand à l'interface,
- La diffusion du complexe formé dans la membrane.

Selon la définition de leur configuration, trois groupes de membranes liquides sont considérés (Figure 1.1). Tous les autres types de membranes liquides peuvent être classés dans ces catégories.

1. Membrane liquide volumique ou épaisse : MLV ou Bulk Liquid Membrane: BLM.
2. Membrane liquide supportée ou immobilisée : MLS/MLI ou Supported Liquid Membrane: SLM/ILM.
3. Membrane liquide en émulsion : MLE ou Emulsion Liquid Membrane: ELM. [4,7]

La figure 1.1 qui suit représente les différents types de membranes :

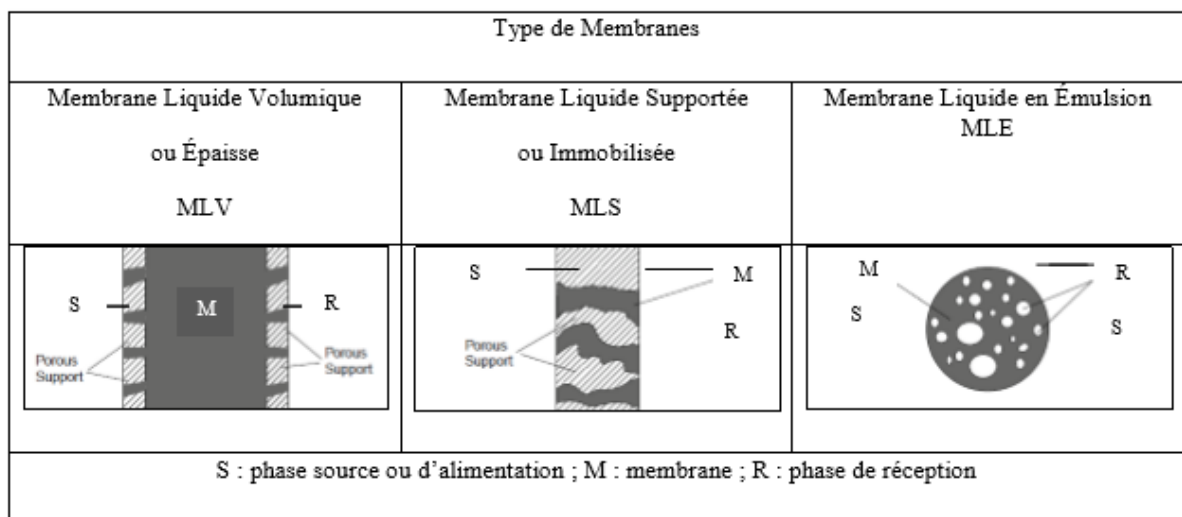


Figure 1.1 : Les trois configurations de systèmes “membrane liquide” où S : phase source ou d'alimentation ; M : membrane ; R : phase de réception.

1.3. Membranes polymériques plastifiées MPP

Introduction

Récemment, les membranes polymères plastifiées (MPP) ont attiré une attention considérable due à leurs avantages par rapport aux MLS et MLE pour le transport des ions métalliques [4,8].

Pour pallier aux problèmes d'instabilité des MLS, à cause de leur durée de vie limitée et malgré les avantages qu'elles présentent, des membranes dites polymères plastifiées (MPP)

ou polymères à inclusion (MPI) ont été développées. La stabilité dans ce type de membrane provient du fait que la solution organique est piégée à l'intérieur même de la matrice polymère d'où leur appellation membranes liquides à inclusion (MPI) empêchant ainsi sa fuite vers les deux phases aqueuses adjacentes[9].

Ces membranes (MPP) offrent une stabilité à long terme, un transport rapide des espèces chimiques, une sélectivité élevée et une facilité de mise en œuvre [4,10,11].

Une MPP est composée donc de trois composantes principales, le support polymérique, le transporteur et le solvant. Le transport est principalement affecté par les caractéristiques physico-chimiques de ces trois composantes [4,10].

1.3.1. Composants d'une membrane polymère plastifiée (MPP)

a) Polymère de base

Les polymères de base jouent un rôle important en fournissant de la force mécanique aux membranes. Malgré le nombre de polymères actuellement utilisés dans de nombreux usages industriels, le chlorure de polyvinyle (PVC) [4,12-13] et le triacétate de cellulose (TAC) [4,14-15] sont les deux polymères majeurs utilisés dans la plupart des études concernant la préparation des membranes MPP menées jusqu'à présent.

b) Plastifiant

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

Le rôle d'un plastifiant est de pénétrer entre les molécules de polymère de base et de "neutraliser" ses groupements polaires avec ses propres groupements.

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

Il est rapporté que l'ajout du plastifiant améliore la compatibilité du support avec le polymère, et améliore son élasticité par la création d'une solution polymère [4,10].

Bien qu'il y ait un grand nombre de plastifiants disponibles dans le commerce, peu d'entre eux ont été testés pour des applications dans les MPP, parmi eux, le 2-nitrophényl

octyle éther (2-NPOE) et le 2-nitrophényl pentyle éther (2-NPPE) qui ont été utilisés dans la majorité des études.

Les plastifiants peuvent être divisés en deux catégories : les plastifiants internes et les plastifiants externes.

- Les plastifiants externes : ne sont pas fixés aux chaînes de polymères par des liaisons covalentes et peuvent donc être perdus par évaporation, migration ou extraction.
- Les plastifiants internes : font intrinsèquement partie du plastique et restent partie intégrante du produit.

Parfois, des mélanges de plastifiants binaires ou même ternaires peuvent être utilisés pour améliorer certaines propriétés de performance et/ou pour réduire les coûts.

Les plastifiants les plus utilisés dans le monde sont les esters d'acide phtalique. Les esters de phtalate se sont d'abord avérés sans danger pour les êtres humains et ont donc été utilisés dans divers produits tels que les jouets pour enfants et les plastiques médicaux où ils peuvent entrer en contact étroit avec le corps humain [17].

c) Transporteur

Le transport à travers les MPP se fait grâce à un extractant qui joue le rôle d'un complexant ou d'un échangeur d'ions. Le complexe ou la paire d'ions formée entre l'ion métallique et le transporteur est solubilisé dans la membrane, ce qui facilite le transport des différentes espèces chimiques [4,10].

On distingue trois catégories de transporteurs : acides, basiques et neutres selon leurs comportements chimiques [1,18-19].

Un transporteur peut être acide, basique, solvant (neutre):

- Extractants acides ou les échangeurs de cations:

Ils extraient les métaux par le mécanisme d'échange de cations. Ce sont des extractants chélatants ou non-chélatants contenant un ou plusieurs protons ionisables. L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations (solutés à extraire) de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les propres protons de l'acide pour former un complexe neutre. Les transporteurs de cette catégorie sont les suivants: les hydroxyoximes (P50, LIX84, LIX860), les β -hydroxyquinoléines (Kelex100), les β -dicétones (acétylacétone, LIX54), les acides carboxyliques (acides naphthéniques, acides versatiques), les acides organophosphoriques (DEHPA, D2EHPA, DBP), les acides organophosphoniques (PC88A, Ionquest 801) et les acides organophosphiniques (Cyanex272, DTPA).

- Extractants basiques ou échangeurs d'anion:

Les extractants les plus courants sont les sels d'ammonium à fort poids moléculaire. Le soluté sous la forme d'une espèce anionique dans la phase aqueuse est extrait comme un ion par le sel d'amine. Les transporteurs de cette catégorie inclus : (Primene JMT), les amines secondaires (Amberlite LA-2), les amines tertiaires (TOA, TNOA, Alamine 336) et les sels d'alcylammonium quaternaire (Aliquat 336).

- Extractants solvatants:

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison.

L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre.

Les extractants solvatants les plus utilisés sont : Les éthers, les cétones, les alcools, les composés phosphorylés tels que l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) et les esters phosphoreux (TBP).

Le choix d'un extractant est un élément clé du procédé d'extraction. L'extractant doit assurer un compromis entre des caractéristiques physico-chimiques et des aspects technico-économiques :

- Relativement pas cher.
- Il devra être capable de donner un coefficient de distribution le plus élevé possible, afin qu'il y ait une extraction efficace de soluté.
- Pour assurer une bonne décantation, il est nécessaire que la différence des masses volumiques entre les deux phases soit supérieure à 10%. Une différence importante favorise la vitesse de décantation.
- La viscosité doit être assez faible (inférieure à 5mPa.s). Elle a une influence sur la dispersion de la vitesse du transfert de matière entre les phases et peut être abaissée par ajout d'un diluant.
- L'extractant doit être insoluble ou très peu soluble dans l'eau pour éviter une perte de solvant dans le raffinat et passage d'eau dans l'extrait.
- Il ne doit être ni corrosif et ni chimiquement très réactif dans les conditions de son utilisation.

- De même, l'utilisation d'un extractant toxique, volatil et inflammable doit être limitée.
- L'extractant doit rester chimiquement et thermiquement stable au cours de l'opération, il ne doit ni cristalliser, ni précipiter et son point de congélation doit être assez bas. [20]

1.4. Principes de l'extraction par les membranes liquides polymériques plastifiées

Les principes de l'extraction par les membranes liquides polymériques (plastifiées) sont les mêmes que ceux de l'extraction liquide-liquide.

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

L'une des phases est en générale une solution aqueuse, l'autre une solution organique non soluble (ou peu soluble) dans l'eau. Le principe est relativement simple et consiste en fait à rendre soluble un sel ou un acide minéral dans un solvant organique en les complexant avec un composé ayant un groupement hydrophile et des radicaux hydrophobes. C'est un processus qui a lieu à l'interface entre les deux liquides mis en contact.

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

Définitions

- **Lois de distribution**

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

Par définition [4] :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad 1.1$$

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \bar{a}_i \quad 1.2$$

Avec

μ_i : potentiel chimique en phase aqueuse

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

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

μ_i° : potentiel chimique standard en phase organique

Et a_i : activité thermodynamique du métal en phase aqueuse.

À l'équilibre d'extraction :

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

D'où

$$\bar{a}_i/a_i = (-\Delta\mu_i^{\circ}/RT) \quad 1.4$$

La loi donnée par la relation (1.1), dite loi thermodynamique de distribution, implique qu'à température et pression constantes, le rapport \bar{a}_i/a_i est constant à l'équilibre.

Ainsi

$$\bar{a}_i/a_i = K_d \quad 1.5$$

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

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

Avec f_a : facteur d'activité

Dans le cas des solutions infiniment diluées, f_a tend vers 1

D'où :

$$\lim_{c \rightarrow 0} \bar{a}_i/a_i = \bar{c}_i/c_i \quad 1.7$$

$$K_d = \bar{c}_i/c_i \quad 1.8$$

- **Coefficient de distribution**

La relation (1.8) n'est valable que si le soluté se trouve sous la même forme chimique dans les deux phases. Comme cela est rarement le cas, un paramètre plus utile est utilisé. Il s'agit du coefficient de distribution D :

$$\bar{c}_i/c_i=D \quad 1.9$$

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

- **Efficacité de l'extraction**

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

$$E(\%)=\bar{c}_i.v\bar{v}/(\bar{c}_i.v\bar{v}+c_i.v)x100 \quad 1.10$$

v : volume de la phase aqueuse et v : volume de la phase organique.

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

D'où

$$E(\%)=D/ (D+v\bar{v}) x100 \quad 1.11$$

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

$$E(\%)= (D+1) x100 \quad 1.12$$

- **Facteur de séparation**

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

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

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

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

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

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

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

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

Ce caractère "solvant" des atomes d'oxygène confère à la molécule organique TOPO qui les porte des propriétés extractives vis-à-vis des acides et des sels métalliques électriquement neutre (figure 1.2).

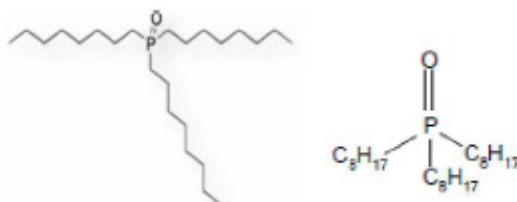


Figure 1.2: Structure de l'extractant organophosphoré TOPO

Le tableau 1.1 regroupe quelques propriétés physiques du TOPO.

Tableau 1.1: quelques propriétés physico-chimiques du TOPO [4,21]

-Formule chimique	$(nC_8H_{17}) P=O$
-Masse molaire	386,65g
-Température de fusion	54,5-60 °C
- Température d'ébullition	180-205 °C à P=0
-Densité	0,88 à T=20°C

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



De cet équilibre découle l'expression de la constante

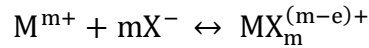
$$K_{eq} = \frac{[\overline{MX_mTOPO_e}]}{[M^{m+}].[X^-]^m.[TOPO]^e} \quad 1.14$$

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

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

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

Si nous tenons compte des équilibres successifs



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

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

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

1.6. Mécanisme de transport à travers les membranes liquides plastifiées

Malgré le progrès accompli avec les MPP, jusqu'ici les implications de leur structure dans le transport ont été seulement mises à jour de façon limitée, et il est encore difficile de comprendre les variables principales qui influencent le comportement de la membrane dans un problème de séparation spécifique. En plus, différents mécanismes de transport (la diffusion de transporteur, le saut à site fixe et à site mobile, la coalescence des micro-domaines de phase liquide et les divers types dépendant du plastifiant utilisé) ont été associées à ces membranes, mais peu d'études visent à clarifier les différences observées sur la base de la structure de la membrane [4].

CHAPITRE 2

2.1. Définition

La niacine, nom générique de l'acide pyridine 3-carboxylique, aussi connue comme la vitamine PP ou vitamine B3, est le nom donné à deux molécules qui ont toutes deux une activité vitaminique, l'acide nicotinique et le nicotinamide. Cette dernière est le précurseur de deux dérivés importants sur le plan métabolique : (1) la nicotinamide adénine dinucléotide (NAD) formée de deux nucléotides combinés par leur résidu phosphorylé et : (2) la nicotinamide adénine dinucléotide phosphate (NADP) qui diffère de la précédente par la présence d'un radical phosphorylé sur le carbone 2' du ribose associé à l'adénine.

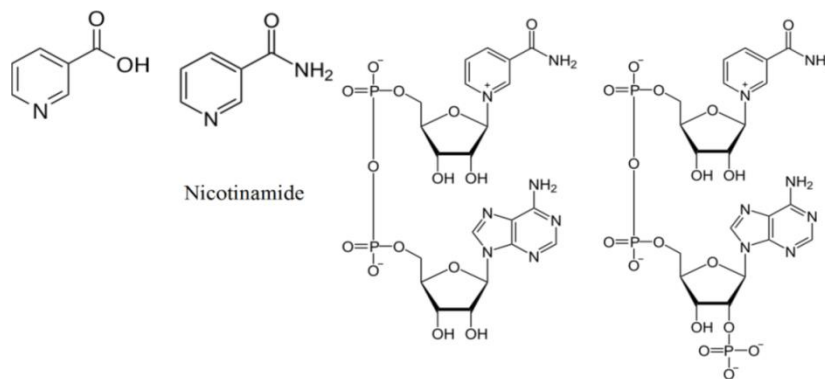


Figure 2.1 : Structure chimique de la niacine et ses dérivés[22]

La vitamine B3 possède les fonctions suivantes :

- La vitamine B3 intervient dans le métabolisme énergétique en participant aux réactions de glycolyse et de lipolyse.
- Elle est impliquée dans la transformation de certains acides aminés qui interviendront dans la synthèse de neurotransmetteurs tels que la dopamine, la noradrénaline et la sérotonine.
- Elle intervient dans la synthèse de la kératine, composant de cheveu et de la couche cornée de la peau [23,24].

2.2. Sources de la vitamine B3

La vitamine B3 se trouve principalement dans le foie, la volaille, le poisson, les légumes et les fruits frais et secs (Tableau 2.1). L'apport journalier recommandé est de 16

Chapitre 2 Acide Nicotine

mg /jour [25,26]. Cette quantité doit être augmentée dans les cas d'allergie au soleil, problèmes de sérotonine (anxiété, fluctuation de l'humeur, anorexie/boulimie), cholestérol et triglycérides.

Tableau 2.1 : Sources de la vitamine B3.

Aliments	Teneur (mg/100g)
Foie cuit	13
Thon	13
Levure alimentaire	25
Poulet	14
Saumon fumé	7,8-10
Poivron	15
Pomme de terre	0,5 - 1,5
Légumineuses	0,6 - 1,7
Pain complet	2,5
Lait (200mL)	0,15
artichaut	1

2.3. Propriétés physico-chimiques

L'acide nicotinique se présente sous forme de cristaux aiguilletés, incolores et stable à l'air. Il est soluble dans l'eau (1 g/60 mL) et l'éthanol (1 g/80mL) et insoluble dans le diéthyloxy. Une solution aqueuse d'acide nicotinique peut être autoclavé pendant 10 min à 120°C, sans décomposition.

Le nicotinamide se présente sous forme de cristaux aiguilletés, incolores. Il est soluble dans l'eau (1 g/mL), l'éthanol (1 g/1,5mL) et le glycérol (1 g/10mL). Le nicotinamide est soluble dans l'acétone, le chloroforme et le butanol, mais il n'est que légèrement soluble dans le diéthyloxy et le benzène.

En solution aqueuse, il peut être autoclavé pendant 10 min à 120°C, sans décomposition.

L'acide nicotinique et le nicotinamide sont stables à la lumière et résistent aux oxydations [27].

2.4. Bienfaits et rôle de la vitamine B3 dans l'organisme

- Régule la cholestérolémie : la niacine intervient dans le métabolisme des lipides. Cette vitamine a un effet hypocholestérolémiant, si bien qu'elle est fréquemment utilisée pour faire baisser les taux de lipides dans le sang.
- Prévient l'athérosclérose : la vitamine B3 participe au maintien de l'intégrité des tissus, et notamment ceux des artères dont elle préserve l'élasticité. En combinaison avec d'autres molécules, elle aurait une action particulièrement intéressante pour prévenir l'athérosclérose.
- Entre dans la composition des coenzymes NAD et NADP : ces deux coenzymes sont indispensables à l'action de plusieurs enzymes. Elle permet entre autres la production d'énergie dans les cellules et la synthèse de molécules lipidiques telles que les sels biliaires ou les hormones stéroïdes.
- Bon fonctionnement cérébral : la niacine préserverait les cellules neuronales du vieillissement prématuré et pourrait, en ce sens, prévenir les maladies neurodégénératives (Alzheimer, Parkinson, etc....) [28].

SYNTHESES BIBLIOGRAPHIQUES

Synthèse des différents travaux effectués par les chercheurs

Un certain nombre d'études ont été menées sur les MLV, MLE et MLS pour l'extraction et le transport de composés organiques. Mais il y a seulement quelques études de ce type impliquant les membranes liquides plastifiées (membrane d'inclusion polymérique MIP).

Les travaux de recherches, cités dans ce qui suit, ont porté sur l'extraction des substances organiques et inorganiques présentes en solutions aqueuses en utilisant les membranes liquides plastifiées MLP (ou MIP).

Citons le travail de N. Benosmane et al. [29](2018) qui ont présenté une étude sur l'élimination et le transport de phénol d'une solution aqueuse à travers une membrane MIP basée sur un mélange de triacétate de cellulose (CTA) et d'acétate de cellulose (CA) comme support (75/25%), un dérivé de risorcinarène Calix [4] de différents types (RC8 et RCpH) comme support et l'éther 2-nitrophényl octylique (2-NPOE) comme plastifiant.

L'analyse du modèle a montré qu'une membrane contenant 15 g/g de mélange de polymère de support Calix [4] de types RC8 et (0,03 mL/g de mélange de polymère) de plastifiant (2-NPOE) a fourni le pourcentage d'efficacité d'élimination de phénole plus élevé (95%) sur un transport de 6 jours.

Luiz A. V. Sarmantoa et al. [30](2008) a constaté que lors de l'étude d'extraction de polyphénols à partir de grains de cacao à l'aide de CO₂ supercritique avec et sans l'ajout d'un co-solvant (éthanol) à travers une membrane polymérique, le CO₂ supercritique pure n'était pas efficace comme solvant d'extraction des polyphénols.

L'analyse statistique des résultats obtenus a montré que la concentration d'éthanol est le seul facteur significatif qui influence sur le rendement de l'extraction.

Le rendement maximal d'extraction atteint de 42,8% lorsque le procédé était réalisé à 40°C, 80 bars et un volume d'éthanol de 92,8°GL (d=0.80 à 40°C) correspondant à 200% de la masse de cacao.

B. Pospiech [31](2015) a utilisé des membranes d'inclusion polymère (MIP) constituées de triacétate de cellulose (CTA) comme support de polymère, d'éther d'O-nitrophényl octyl (ONPOE) comme plastifiant et de Cyanex 471X (sulfure de tri-isobutyl

phosphine) comme porteur d'ions, dans le but d'étudier le transport facilité des ions de Palladium (II) des solutions d'acide chlorhydrique.

Les résultats obtenus montrent que le processus de transport à travers la MPI contenant 19,9 % en poids de TAC et 24,9% en poids de Cyanex et 55,2% en poids d'ONPOE permet une extraction au-dessus de 87% de Pd(II) à partir de 0,1M HCl.

N. Abdellaoui et al. [32](2019) a utilisé une nouvelle classe de membrane d'inclusion de polymère préparée par deux mélanges de polymère : le polyfluorure de vinylidène (PVDF) et le triacétate de cellulose (TCA) plastifiée par le dioctylphthalate (DOP) et dopé par le composé organophosphoré TOPO comme support mobile, dans le but d'étudier le transport facilité des ions Pb^{+2} et Cd^{+2} à partir de la phase source aqueuse de nitrate. Toutes les membranes sont thermiquement stables jusqu'à près de 178°C.

J. Rajewski [33](2018) a analysé la stabilité des membranes d'inclusion de polymère à base de TAC et de PVC respectivement contenant de l'acide bis(2-Ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) comme support pour la séparation du chrome (III) à partir d'un mélange d'ions Cr(III)/Cr(VI). Sur la base des résultats, la plage optimale de concentration de support dans les deux membranes garantissant le processus le plus rapide a été trouvée. De plus, les MIP avec (D2EHPA) comme support ont fonctionné comme des barrières sélectives pour les ions Cr(VI). Cependant dans le cas TAC/MIP, l'augmentation de la concentration en Cr(VI) au-dessus de 0,05mol/dm³ a influencé négativement sur le transport de Cr(III). Le PVC/MIP n'a pas été influencé par les ions Cr(VI), donc le PVC était certainement un meilleur polymère pour la séparation des ions Cr (III).

Les résultats rapportés dans cette étude suggèrent que le facteur qui détermine la stabilité des MIP avec D2EHPA est la présence d'eau dans la membrane et la formation de structures micellaires instables.

A. Makowka et al. [34](2019) a utilisé une membrane polymère à inclusion MPI, contenant du triacétate de cellulose TAC, nitrophényloctyle éther NPOE, et en présence de deux supports d'ions : l'acide di (2-éthylehexyle) phosphorique D2HPA et le phosphate de tributyl TBP, dans le but d'étudier le transport facilité du Lanthane(III) à partir de solution acides de nitrate(V). Le meilleur transport a été observé dans le cas de D2HPA.

B. Pospiech [35](2014) a étudié l'influence des divers paramètres (La concentration des ions métalliques, la concentration de HCl dans la phase source et la composition de la

membrane), sur le transport facilité du cobalt(II) et du lithium(I) à travers une membrane polymère à inclusion MPI avec o-nitrophényl-pentyl éther ONPPE ou o-nitrophényloctyl éther ONPOE comme plastifiants. Le facteur de récupération atteint 74,5% du Co(II) et 5,5% du Li(I) après 24h, et l'ONPPE représente le meilleur plastifiant.

F.Sellami et al. [36](2019) ont obtenu une forte amélioration de l'efficacité et la stabilité de la membrane polymère à inclusion MPI lors de l'extraction de Cr(VI). La membrane contenant le triacétate de cellulose TAC et poly (Adipate de butylène-co-téréphtalate) PABT contenant un liquide ionique Aliquat336 comme extractant. Le facteur de récupération augmente avec la teneur de PABT dans la composition de la membrane.

B. Pospiech [37](2017) a préparé des membranes polymère à inclusion MPI contenant un liquide ionique d'ammonium comme support efficace et a étudié le transport facilité du Palladium(II). L'influence de la composition membranaire sur la cinétique de transport de Pd (II) a été évaluée. Les ions Pb(II) étaient transportés à partir de la solution de la phase source HCl 1M à travers MPI dans de Thiourée 0,3M comme phase de réception.

Y. Yildiz et al. [38](2016) ont mené une étude qui a rapporté sur la séparation sélective de Co (II) à partir des solutions mélanges de Cobalt et de Nickel en utilisant des membranes polymère à inclusion MPIs à base de triacétate de cellulose (TAC), dont le chlorure de trioctylméthylammonium (commercial), Aliquat 336 a été incorporé. Le tributyle phosphate (TBP) a été utilisé comme modificateur et l'éther 2-nitrophénylpentyl (2-NPPE) a été appliqué comme plastifiant pour préparer ces membranes. Le facteur de récupération des ions de Cobalt était de 100% pendant 4 h aux conditions optimales suivantes: concentration en plastifiant de 0,2mL, pH de la solution d'alimentation de 4, vitesse d'agitation de 900tr/min, une solution de réception de 1MNH₃ + 1M TEA avec 0,5Mde complexant (transporteur NH₄SCN) en présence de 25% m/m de TBP.

Le travail de F. Oughlis-Hammache et al. [39](2015) articulé sur la modélisation du processus d'extraction du phénol à partir des solutions aqueuses en utilisant une membrane polymérique à inclusion (MPI) à base de PVA-β-CD, a révélé un rendement d'extractant environ 33% au bout de 50 minutes d'équilibre. L'analyse du modèle a montré que les paramètres, influents sur le rendement d'extraction du phénol dans le domaine d'étude choisi, les plus importants sont: la concentration initiale du phénol avec un effet positif ($b_1 = + 3,85$), le pH de la solution ayant un effet négatif ($b_2 = -4,62$) et la vitesse d'agitation

avec un effet négatif et faible ($b_3 = -1$). L'étude cinétique a montré que la diffusion du phénol à travers la membrane PVA / β -CD est gouvernée par la théorie de volume libre «free volume» où le phénol est transféré d'une zone amorphe à une autre par le mécanisme de saut «jumping» d'un site CD vers un autre.

M. Baczyńska et al. [40](2015) a constaté que la composition de la membrane affecte significativement le transport de Zn (II) en milieu chloruré. Les images de MEB (microscope à balayage électronique) et MAF (microscope à force atomique) montrent les différences dans la morphologie de la surface des membranes à base de PVC et de TAC. Les meilleures capacités de transport à travers les membranes en TAC (avec des facteurs de récupération de Zn(II) supérieurs à 80%) obtenus par rapport à celles en PVC, indiquent que les différences structurales entre les deux polymères jouent un rôle crucial pour la perméabilité membranaire. Le meilleur flux initial et le meilleur coefficient de perméabilité sont obtenus pour les membranes plastifiées préparées avec le ligand chlorure de trihexyltétradécylphosphonium (Cyphos IL101) et le phosphinate de bis (2, 4, 4'-72triméthylpentyl); (Cyphos IL104) en présence de l'éther o-nitrophényloctyl (NPOE) comme plastifiant.

L'étude du transport du phénol à travers une MPI à base de PVC contenant le N, N-di (1-méthylheptyl) acétamide (N503) comme transporteur, à partir des solutions aqueuses, a révélé que la cinétique du transport du phénol suit le modèle de premier ordre [41]. La MPI présente une performance de transport optimale à un certain degré de stabilité quand le ligand N503 se trouve dans la membrane à 68,8%, à pH de 2 dans la solution source et 0,1 M de NaOH de solution réceptrice. Le flux initial à travers la MPI atteint $25 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ à $8000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ initialement de phénol dans la phase source. L'analyse thermodynamique a indiqué que le transport du phénol à travers cette MPI est contrôlé par le processus de diffusion dans l'intervalle de température de 0–45 °C.

Enfin, Ecaterina Anca Serban et al [42](2018) ont étudiés l'influence de divers paramètres (la concentration de soluté dans la phase d'alimentation, l'influence de la concentration d'agent de réception dans la phase de réception, le temps de transport a été surveillée) sur la récupération et le transport de deux composés pharmaceutiques (l'acide nicotinique B3 et l'acide p-aminobenzoïque B10) à travers une membrane liquide volumique contenant l'Aliquat 336 dans le chloroforme. Les meilleurs résultats du transport de B3 ont été obtenus à partir des solutions aqueuses sans correction de pH, en

utilisant l'acide nicotinique dans la phase d'alimentation de 10^{-3} mol/L et 1 mol/L de NaOH dans la phase de réception. L'efficacité de transport est proche de 90% pour l'acide nicotinique mais l'acide p-aminobenzoïque est transporté en très petites quantités.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

Le but du présent travail est l'étude paramétrique de l'extraction et le transport de la vitamine B3 à travers une membrane liquide plastifiée MPP en utilisant un extractant solvant le trioctylphosphine oxyde TOPO en présence d'un plastifiant le dioctylphtalates DOP supportés sur un polymère solide le PVC.

Malheureusement, on n'a pas pu effectuer les tests expérimentaux de l'extraction et le transport des espèces choisies à travers la membrane MPP à cause de la pandémie COVID19.

On peut s'attendre à ce que les prochaines futures recherches vont augmenter le nombre d'extractants (transporteurs) disponibles dans le commerce, des plastifiants ainsi que celui des polymères de base qui peuvent être utilisés.

On ne peut pas admettre que les systèmes de MPP remplaceront les systèmes traditionnels d'extraction par solvant et certainement pas dans un proche avenir, mais ils trouveront un rôle dans des domaines de niche tels que la séparation des acides aminés dans la biotechnologie, l'enrichissement du fructose dans la technologie de transformation des aliments, la récupération des métaux précieux à partir des déchets électroniques et des convertisseurs catalytiques, le traitement des flux des déchets radioactifs et dans le domaine de la protection environnementale tel que l'épuration des eaux contaminées...

En perspectives, des études supplémentaires sont nécessaires pour mieux métriser le système du transport à travers les MPP en faisant varier des paramètres opératoires aussi importants que ceux cités dans le manuscrits tels que la nature du transporteur (acide, basique et neutre), la nature du support polymérique, la nature du plastifiant ou encor augmenter le nombre d'étage dans la cellule de transport dans le but d'améliorer l'efficacité de ce type de membranes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE :

- [1] Benyahya N., " Séparation de Bi (III) et de Pb (II) par membrane liquide émulsionnée. Optimisation et modélisation du procédé ", Thèse de Doctorat, Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, Février 2015.
- [2] Ridjaline I., Boullak S., "Contribution à l'étude d'extraction de cérium (III) par membrane liquide émulsionnée", mémoire de master, Université A. Amira Bejaia, Juin 2016.
- [3] Kadous A., "Extraction de l'ion Uranyle par procédés d'extractions Solide-Liquide & membrane liquide supportée", Thèse de Doctorat, Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen Mai 2011.
- [4] Taoualit N., "Techniques membranaires de l'extraction-concentration-récupération des espèces métalliques et organiques, Application au traitement des eaux", Thèse de Doctorat, Mai 2018.
- [5] Mallevalle, J., Odendaal, P.E., Wiesner, M.R., "The emergence of membranes in water and waste water treatment, In: Water treatment membranes process", Chapitre 1, McC Graw-Hill 1996, p10.
- [6] Jacques Bikai, "Etude de l'évolution des propriétés de surface d'un matériau minéral à porosité contrôlée lors de sa mise en œuvre dans des tests d'ultra", Thèse de Doctorat, Université de Haute-Alsace, Spécialité de Génie des procédés ; Décembre 2015.
- [7] Akhtar, G., "Extraction of Metal Ions by Coupled Transport Mechanism using Supported Liquid Membranes", thèse de doctorat, Université de Peshawar Pakistan 2012.
- [8] Nghiem, L.D., Mornane, P., Potter, I.D., Perera, J.M., Cattrall, R.W., Kolev, S.D., "Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs)", J. Membr. Sci. 281(2006) 7-41.
- [9] I. AIT KHALDOUN, "Optimisation du transport des cations Cu(II), Zn(II) et Cd(II) par le Tri-n-Butylphosphate (TBP) à travers les membranes d'affinité", mémoire de magister, Université de Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou 2011.
- [10] Annane K., "Extraction et transport des ions de Cadmium(II) par membranes d'affinité dans des dispositifs microfluidiques", Thèse de doctorat, Tizi-Ouzou 2015.

[11] Wang, L., Paimin, R., Cattrall, R.W., Shen, W., Kolev, S.D., "The extraction of cadmium (II) and copper (II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membrane", *J. Membr. Sci.* 176(2000) 105-111.

[12] Kolev, S.D., Argiropoulos, G., Cattrall, R.W., Hamilton, I.C., Paimin, R., "Mathematical modelling of membrane extraction of gold (III) from hydrochloric acid solutions", *J. Membr. Sci.*, 137 (1998), 261-269.

[13] Kolev, S.D., Cattrall, R.W., Paimin, R., Potter, I.D., Sakai, Y., "Theoretical and experimental study of palladium (II) extraction into Aliquat 336/PVC membranes", *Anal. Chim. Acta.* 413 (2000), 241-246.

[14] Kim, J.S., Kim, S.K., Cho, M.H., Lee, S.H., Kim, J.Y., Kwon, S.G., Lee, E.H., "Permeation of silver ion through polymeric CTA membrane containing acyclic polyether bearing amide and amine end-group", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 22 (10), (2001), 1076-1080.

[15] Kim, J.S., Lee, S.H., Yu, S.H., Cho, M.H., Kim, D.W., Kwon, S.G., Lee, E.H., "Calix [6] arene Bearing Carboxylic Acid and Amide Groups in Polymeric CTA Membrane", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 23 (8), (2002), 1085-1088.

[16] Suvorova, A.I., Demchik, L.Y., Peshekhonova, A.L., Sdobnikova, O.A., "Chemical structure of plasticizers, compatibility of components and phase equilibrium in plasticized cellulose diacetate. *Macromol*", *Chem. Phys.* 194 (5) (1993), 1315-1321.

[17] Congyu BAO, "Cellulose acetate/plasticizer systems: Structure, Morphology, and dynamics", *Université Claude Bernard Lyon, école Doctorale*, 2015.

[18] M. Ykene, "Transport des cations Zn^{2+} et Cd^{2+} à travers une membrane liquide supportée (MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP)", *mémoire de Magister, Université Tizi Ouzou*, (2011).

[19] P. M Jilka, S.W Geoff, "Use of Emulsion Liquid Membrane Systems in Chemical and Biotechnological Separations", *Taylor & Francis Group, LLC* (2009) 709–740.

[20] GUERDOU A., "Effet du Solvant sur L'extraction Liquide-Liquide du Cuivre(II) et du Chrome(III) par L'acide Laurique et La Salicylidèneaniline", *doctorat LMD en chimie industrielle, Université de Mohamed khider-Biskra*, Mai 2017

[21] Watson, EK, Rickelton, WA, "A review of the industrial and recent potential Applications of Trioctylphosphine Oxide", Solvent Extraction and Ion Exchange. Volume 10 (1992) 879-89.

[22] Douglas de Souza Castagnino, "Vitamine B, élément clés de l'efficacité métabolique : Effets de la nature de la diète sur les apports", Thèse de Doctorat en sciences animales Québec, Canada 2016.

[23] Dribault Hermine, "Les vitamines : Intérêt d'une supplémentation à visée préventive ou curative chez l'Homme", Thèse de doctorat, 13 Juin 2014.

[24] Wuyst D. Propriétés diététiques et médicinales de nos aliments et épices - Tome 2 : Nutriments. Bruxelles : Edition Satas, 2011, 928p

[25] Djermane M., "Etude des relations structurales dans la famille de l'acide nicotinique", Mémoire de Master, université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, Juin 2013.

[26] <http://www.guide-vitamine.org>

[27] Isabelle Garcia-Jocelyne Draï, Les «vitamines », Cahier de formation biologie médicale N°38 2007.

[28] Léa Zubiria, Diététicienne-Nutritionniste Juin 2018 D'après le travail de : Extenso 2011

[29] N. Benosmane, B. Boutemeur, Safouane M. Hamdi, M. Hamdi, "Removal of phenol from aqueous solution using polymer inclusion membrane based on mixture of CTA and CA", Applied Water Science (2018) 8:17.

[30] Luiz A.V. Sarmanto, Ricardo A.F. Machado, Jose C.C. Petrus, Thaisa R. Tamanini, Arioaldo Bolzan, "Extraction of polyphenols from cocoa seeds and concentration through polymeric membranes", Journal of supercritical Fluids 45 (2008) 64-69.

[31] B. Pospelich, "Highly efficient facilitated membrane transport of palladium (II) ions from hydrochloric acid solutions through plasticizer membranes with Cyanex 471X". Physicochemical problems of minerals processing 51(1), 2015, 281-291.

[32] N. Abdellaoui, O. Arous, "Efficient transport of heavy metals across plasticized CTA/PVDF membranes mediated by organo-phosphorous carrier" .Macromolecular Symposia 386(1), 1800244, 2019.

[33] J. Rajewski, "Transport of chromium (III) from mixtures of chromium ions by CTA and PVC based inclusion membranes", Journal of international association on water pollution .Nov 2018, 78(8):1792-1801.

[34] Makowka .A, Pospiech .B, "Synthesis of polymer inclusion membranes based on cellulose tracetete for recovery of Lanthanium(III) from aqueus solutions", Department of Chemistry, Czestochowa University of Technology, Armii Krajowej 19, 42-200 Czestochowa, Poland AUTEX Research Journal, Vol. 19, No 3, September 2019, DOI: 10.1515/aut-2018-0056 © AUTEX

[35]Pospiech .B, "Selective recovery of cobalt(II) towards lithium(I) from chloride media by transport across polymer inclusion membrane with triisooctylamine", Polish Journal of Chemical Technology, 16, 1, 15 — 20, 10.2478/pjct-2014-0003

[36]Ferhat Sellami^{1,2}, Ounissa Kebiche-Senhadji¹, Stéphane Marais², Nicolas Couvrat³, Kateryna Fatyeyeva^{2*}, "Polymer inclusion membranes based on CTA/PBAT blend containing Aliquat 336 as extractant for removal of Cr(VI): efficiency, stability and selectivity", Manuscript_9380919a40999277d6a80f6e9ed2ed66

[37]Pospiech .B, "Facilitated transport of palladium (II) across polymer inclusion membrane with ammonium ionic liquid as effective carrier", article is an open access publication, Chem. Pap. (2018) 72:301–308

[38] Yıldız, Y., Manzak, A., Tutkun, O., "Selective Extraction of Cobalt Ions through Polymer Inclusion Membrane containing Aliquat 336 as a Carrier", Desalination and Water Treatment, Volume 57, Iss. 10(2016), 4616-4623.

[39] Oughlis-Hammache, F., Senhadji-Kebiche, O., Ait Ali, S., Lahlou H., Benamor, M., "Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Polymer Inclusion Membranes (PIMs): Modeling of the Extraction Process", 5th International Conference on Environment Science and Engineering Volume 83 of IPCBEE (2015) DOI: 10.7763/IPCBEE. 2015. V83. 31.

[40] Baczynska, M., Regel-Rosocka, M., Nowicki M., Wisniewski, M., "Effect of the structure of polymer inclusion membranes on Zn (II) transport from chloride aqueous solutions", Journal of Applied Polymer Science, Volume132, Issue 30(2015). DOI: 10.1002/app.42319.

[41] X. Meng, Chen'guang Gao, L. Wang, X. Wang, W. Tang, He'nan Che. Transport of Phenol through Polymer Inclusion Membrane with N, N-di (1-methylheptyl) Acetamide as Carriers from aqueous solution. *Journal of Membrane Science*. Volume 493 (2015) 615–621.

[42] Ecaterina Anca Serban et al, “Assesment of operational parameters in the process of recovery and separation of pharmaceutical products through the thechnique of bulk liquid membranes”, international symposium “the environment and the industry”, SIMI 2018, Book of abstracts.