

UNIVERSITE SAAD-DAHLAB DE BLIDA 1

**Faculté de Technologie
Département de génie des procédés**

THÈSE DE DOCTORAT

En
Chimie Industrielle

**TECHNIQUES MEMBRANAIRES
DE L'EXTRACTION–CONCENTRATION–RECUPERATION DES ESPECES
METALLIQUES ET ORGANIQUES.
APPLICATION AUX TRAITEMENTS DES EAUX**

Par

Nadjet TAOUALIT

Devant le jury composé de :

M.W. NACEUR	Professeur, U.de Blida	Président
M. KRÉA	Professeur, U. de Médéa	Examineur
D. ABDESSEMED	Professeur, U.S.T.H.B. Alger	Examineur
H. LOUNICI	Professeur, U. de Bouira	Examineur
A. AOUABED	Professeur, U.de Blida	Examineur
D.E. HADJ-BOUSSAAD	Professeur, U.de Blida	Rapporteur

Blida, Mai 2018

Résumé

Dans ce travail nous avons utilisé trois types particuliers de membrane liquide polymérique (membrane liquide-gel MLG, membrane liquide supportée MLS et membrane liquide plastifiée MLP ou MPP) pour le traitement, la récupération et la concentration des ions de cuivre, de calcium, de magnésium, de chlorure, des acides humiques (AH) et de phénol à partir des solutions aqueuses.

La technique d'extraction liquide est basée sur les principes de l'extraction liquide-liquide.

Le processus de l'extraction liquide-gel (LG) et liquide-supportée (LS) peut être résumé selon les étapes suivantes :

1. *préparation de la membrane liquide par simple immersion d'un support polymérique dans une solution organique d'extractant (TBP, TOPO ou DEHPA) dilué ou pas dans un solvant. Le petit volume de gonflement $V_{imp.}$ (ou $V_{org.}$) est utilisé pour la récupération des espèces extraites,*
2. *une fois la membrane obtenue, elle est placée directement en contact avec une solution aqueuse de volume $V_{aq.}$ chargée d'une ou de plusieurs espèces à extraire.*
3. *par diffusion, les espèces ioniques sont transférées, et donc concentrées dans le petit volume $V_{org.}$ de la membrane liquide.*

Divers polymères ont été utilisés comme supports de la phase organique extractante de la MLG : le Polyéthylène téréphtalate (PET), le Polychlorure de vinyle (PVC) et l'Éthyle acétate de vinyle (EVA), les polybutadiènes (BR1, BR2) et le polydiméthylsiloxane PDMS. Ce dernier a été utilisé pour préparer les MLS aussi.

Les résultats obtenus montrent que la cinétique d'extraction liquide est rapide.

L'utilisation de ces membranes polymériques permet de traiter de grands volumes de phases aqueuses avec de faibles quantités de membranes sans problèmes de séparation de phases.

Ceci représente une possibilité intéressante pour la concentration des espèces extraites.

L'extraction et le transport des acides humiques à travers une membrane liquide-supportée constituée d'un support polymérique dense de PDMS gonflé dans le TOPO dissout dans le toluène à 0,2 M a été effectuée.

L'étude de l'extraction et de transport du phénol à travers une membrane polymérique plastifiée MPP constituée de PVC comme polymère de base et TOPO comme transporteur en présence d'un plastifiant, le dioctylphtalate DOP a été mise en évidence. L'influence des paramètres opératoires a été étudiée tels que : la vitesse d'agitation dans les deux compartiments, la concentration initiale des espèces chimiques, la concentration de TOPO, pH de la phase d'alimentation, la nature de la phase réceptrice et la température de la solution dans les deux compartiments.

Presque 100% d'élimination d'AH ont été obtenus sous les conditions opératoires optimales, par contre environ 32% seulement d'AH ont pu traverser le système membranaire PDMS/TOPO/Toluène vers le compartiment de réception.

Plus de 90% de phénol ont été extraits et de faibles quantités ont pu traverser la MLP PVC/TOPO/DOP vers le deuxième compartiment. Ils sont restés piégés (concentrés) dans la membrane.

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

La caractérisation de la membrane liquide-supportée et la membrane liquide plastifiée en termes de flux, de perméabilité et de coefficient de diffusion ont complété les résultats obtenus par la technique spectroscopique IR à transformée de Fourier (FTIR).

Mots clés : membrane-liquide-gel, membrane-liquide-supportée, membrane-liquide-plastifiée, TBP, TOPO, DEHPA, cuivre, magnésium, chlorures, acides humiques, phénol.

Abstract

In this work we have used three particular types of polymeric liquid membrane (liquid membrane-gel LMG, supported liquid-membrane SLM and polymer inclusion membrane PIM or PPM) in order to treat, recover and concentrate copper, calcium, magnesium, chlorides ions, the humic acids (HA) and the phenol from aqueous solutions.

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

The process of liquid-gel (LG) and supported liquid (SL) extraction can be summarized in the following steps:

1. *preparation of the liquid-membrane by simple immersion of a polymeric support in an organic solution of extractant (DEHPA; TBP or TOPO) diluted or not in a solvent. The small swelling volume V_{imp} (or $V_{org.}$) will be used for extracted species' recovery.*
2. *once the liquid membrane has been obtained, it is immediately placed in contact with an aqueous solution of a volume $V_{aq.}$ containing one or several species to extract.*
3. *by diffusion, species ions are transferred and thus concentrated in the small volume $V_{org.}$ of the liquid membrane.*

Divers polymers have been used as supports of extractant organic phase of LMG: the terephthalate Polyethylene (PET), the Polyvinyl chloride (PVC) and the Ethylene vinyl acetate (EVA), the polybutadiene and the polydimethylsiloxane PDMS which was used for preparing SLM also. Obtained results show that the kinetics of liquid extraction is fast.

Use of these polymeric membranes makes it possible to treat great volumes of aqueous phases with small quantities of membranes without problems of separation of phases. This presents an interesting possibility for the concentration of the extracted species.

The extraction and transport of the humic acids through a supported liquid membrane SLM consisting of a dense PDMS polymeric carrier swollen in TOPO dissolved in 0.2 M toluene was carried out.

The study of the extraction and transport of phenol through a plasticized polymeric membrane PPM consisting of PVC as a base polymer and TOPO as a carrier in the presence of a plasticizer, the dioctyl phthalate DOP, was highlighted.

The influence of the operating parameters such as: stirring speed in the two compartments, initial concentration of the chemical species, TOPO concentration, pH of the feed phase, nature of the receptor phase and temperature of the solution in the two compartments, was studied.

Almost 100 % of HA removal was obtained under the optimum operating conditions, whereas only about 32% of HA crossed PDMS/TOPO/Toluene to the second compartment. More than 90 % of phenol was extracted and feeble quantities could pass through the PLM PVC/TOPO/DOP to the second compartment. They were trapped (accumulated) in the membrane.

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

The characterization of the SLM and the PPM in terms of flux, permeability and diffusion coefficient completed the results obtained by the spectroscopic technique Fourier transform infrared microscopy (FTIR).

Keywords: *liquid-membrane-gel, supported-liquid-membrane, plasticized -liquid-membrane, TBP, TOPO, DEHPA, copper, magnesium, chlorides, humic acids, phenol.*

ملخص

استعملنا في هذا العمل ثلاث أنواع خاصة من الأغشية البوليميرية السائلة (غشاء سائل-هلامي MLG ، غشاء سائل مُدَعَّم MLS و غشاء سائل بوليميري مدرج MPP أو MPI) من أجل معالجة، استرجاع و تركيز شوارد النحاس، الكالسيوم، المغنيزيوم، الكلور، الأحماض الدبالية و الفينول من المحاليل المائية. تركز تقنية الاستخلاص الغشاء-السائل على مبادئ تقنية الاستخلاص السائل-السائل.

يمكن تلخيص عملية الاستخلاص السائل-الهلامي و السائل المُدَعَّم حسب الخطوات التالية:

1. تحضير الغشاء السائل عن طريق غمر البوليمار في محلول عضوي متكون من المُستخرج (TOPO, TBP, DEHPA) مُخَفَّف أو لا في مذيب. يُستعمل الحجم الصغير للانتفاخ V_{org} من أجل استرجاع الأنواع الكيميائية.
2. يوضع الغشاء المحضّر مباشرة في اتصال مع محلول مائي ذي حجم V_{aq} محمّل بنوع كيميائي واحد أو أكثر.
3. بفضل عملية الانتشار، يتم نقل الأنواع الشاردية ثم تركيزها أي حَبْسُها داخل الحجم V_{org} .

استُخدمت عدة بوليميرات كمدعّم للجزء العضوي المُستخلص MLG منها: البولي إيثيلين تيريفثاليت PET، البولي فيلين كلوريد PVC، الإيثيل فينيل أسيتات EVA، البولي بوتديين (BR1, BR2) و البولي دي مثيل سيلوكزان PDMS و الذي استعمل كذلك في تحضير MLS.

بيّنت النتائج المتحصّل عليها على سرعة حركية الاستخلاص السائل.

تسمح عملية استعمال الأغشية البوليميرية بمعالجة كميات كبيرة من المحاليل المائية مع كميات ضئيلة من الأغشية بدون مشكلة فصل الطبقات و هذا يمثل إمكانية مثيرة للاهتمام لتركيز الأنواع الكيميائية المُستخرجة.

أجرى استخراج و نقل الأحماض الدبالية عبر غشاء-سائل مُدَعَّم متكون من البوليمير PDMS منتفخ مسبقا في TOPO المُذاب في Toluène بتركيز 0,2 M.

لقد تمّت عملية استخراج و نقل الفينول عبر غشاء بوليميري مُدرج متكون من البوليمير PVC و المُستخرج TOPO مع وجود المادة البلاستيكية الذي أوكتيل الفثاليت DOP.

تمّت دراسة تأثير العوامل التجريبية مثل سرعة التحريك في المقصورتين، التركيز الابتدائي للأنواع الكيميائية، تركيز TOPO، درجة حموضة المحلول المائي المُموّل، طبيعة المحلول المائي المُستقبل و درجة حرارة المحلول المائي داخل المقصورتين.

تمّ الحصول على إزالة ما يقارب 100 % من الأحماض الدبالية تحت الشروط التجريبية المثلى و لكن 30 % فقط تمكّنت من عبور الغشاء PDMS/TOPO/Toluène إلى المقصورة الثانية (المستقبل).

تمّ استخراج أكثر من 90 % من الفينول و كميات قليلة فقط من استطاعت عبور الغشاء PVC/TOPO/DOP إلى المقصورة الثانية. لقد بقيت محجوزة داخل هذا الغشاء.

تمّ تحديد ستوكيوميتريّة و طبيعة و آلية نقل المُركّبات المُشكّلة داخل الغشاء (الطبقة العضوية).

حدّدت خصائص الغشاء السائل المُدَعَّم و الغشاء البوليميري المدرج بواسطة حساب التدفق، النفاذية و معامل الانتشار و كذا باستعمال التقنية الطيفية تحويل فورييه ألمجهري بالأشعة تحت الحمراء (FTIR).

الكلمات المفتاحية: الغشاء السائل-الهلامي، الغشاء السائل المُدَعَّم، الغشاء السائل البوليميري المدرج، TBP, TOPO, DEHPA، النحاس، الكالسيوم، المغنيزيوم، الكلور، الأحماض الدبالية، الفينول.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein du département de génie des procédés de la faculté de Technologie à l'Université Saad-DAHLAB de Blida 1 sous la direction de Monsieur le professeur Djamel-Eddine HADJ-BOUSSAAD.

Je remercie en premier lieu, Dieu le tout puissant de m'avoir accordé la patience et la volonté pour terminer ce travail.

Au cours de la rédaction de ce manuscrit, j'ai imaginé en de nombreuses occasions avec impatience le moment où j'écrirai cette page de remerciements, le soulagement de terminer ce long « parcours du combattant » et de tourner une page de ma vie. Mais face à cette page blanche, je m'aperçois que l'effort consacré en méritait la peine et que j'ai eu la chance de travailler avec des personnes passionnées par ces disciplines scientifiques, qui m'ont aidée et m'ont conseillée durant ces années et surtout qui m'ont beaucoup apportée dans tous les sens du terme. Je vous dis tous merci.

Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur Djamel-Eddine HADJ-BOUSSAAD, professeur à l'Université Saad-Dahlab de Blida 1, pour avoir dirigé ce travail avec compétence, pour les conseils constructifs et bénéfiques et le soutien qu'il m'a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.

Je tiens à remercier également Monsieur Mohamed Wahib NACEUR, professeur à l'Université Saad-DAHLAB de Blida1, d'avoir accepté de présider le jury.

J'adresse mes vifs remerciements aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'examiner et juger ce modeste travail de recherche ; Monsieur Djamel ABDESSEMED Professeur à l'Université Houari BOUMEDIENE d'Alger, Monsieur Mohamed KRÉA Professeur à l'Université Yahia FARES de Médéa, Monsieur Hakim LOUNICI Professeur à l'Université Akli Mohand OULHADJ de Bouira et Monsieur Ali AOUABED professeur et doyen de la faculté de Technologie à l'Université Saad-DAHLAB de Blida1.

Je remercie mes très chers parents pour leurs tendresses, leurs encouragements et leurs sacrifices, pour l'espoir qu'ils ont semé en moi. Sans votre soutien et implication cette thèse ne serait pas devenue une réalité. Je vous remercie d'avoir été toujours là. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Un grand merci à mon mari, nous avons parcouru un long chemin ensemble en partageant de très bons moments, mais également de moments difficiles.

Je remercie mes enfants pour leur patience, pour avoir supporté mon humeur parfois changeant surtout pendant la rédaction.

Mes chaleureux remerciements vont en particulier à mes sœurs et mes frères et leurs petites familles.

Je remercie mes deux chères amies Mme Zoubida CHEMAT et Mme Khalida BOUTEMAK qui m'ont toujours soutenue et encouragée.

Je remercie tous les techniciens, tous les ingénieurs et toute l'équipe administrative du département de génie des procédés et ceux du département de mécanique de l'Université Saad –DAHLAB de Blida1.

TABLE DES MATIERES

RÉSUMÉ	
REMERCIEMENTS	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES	
INTRODUCTION GENERALE	26
CHAPITRE 1	30
PRINCIPES DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	
1.1. Définitions	30
1.1.1. Lois de distribution	30
1.1.2. Coefficient de distribution	31
1.1.3. Efficacité de l'extraction	31
1.1.4. Facteur de séparation	32
1.2. Principaux extractants et mécanismes d'extraction	32
1.3. Extraction par échange de cations - Extractants acides	33
1.4. Extraction par chélation - Extractants Acides	34
1.5. Extraction par échange d'anions extractants basiques	35
1.6. Extraction par solvatation - Extractants neutres	36
1.7. Choix de l'extractant	37
1.8. Rôle du solvant	38
1.9. Synergisme en extraction liquide-liquide	39
1.9.1. Synergisme	39
1.9.1. Phénomène antagoniste et synergisme négatif	39
1.10. Quelques caractéristiques des extractants utilisés	40
1.10.1. Propriétés physico-chimiques	40
a. TOPO	40
b. TBP	40
c. HDEHP	41

1.11. Applications industrielles de l'extraction liquide-liquide	41
1.12. Inconvénients de l'extraction liquide-liquide	42
1.13. Comportement des polymères en présence de solvants	42
1.13.1. Phénomène de gonflement et solubilité	42
1.13.2. Paramètre de solubilité et prévision de la solubilité	43

CHAPITRE 2

GÉNÉRALITÉS SUR LES PROCÉDÉS D'EXTRACTION PAR MEMBRANES	46
Différents types de membranes	47
✓ Membranes non poreuses-denses	47
✓ Membranes chargées électriquement	47
✓ Membranes asymétriques ou anisotropes	48
✓ Membranes en céramique et en métal	48
✓ Membranes liquides	48
2.1. Membranes liquides supportées	50
2.1.1. Composition des membranes liquides supportées	52
2.1.2. Mécanisme de transport à travers les membranes liquides supportées	52
Paramètres affectant l'efficacité du transport à travers une membrane-liquide-supportée	53
a. Internes	53
b. Externes	53
2.2. Membranes liquides plastifiées MPP	53
2.2.1. Différents constituants d'une membrane polymérique plastifiée MPP	54
a) Polymère de base	54
b) Plastifiant	54
c) Transporteur	55
2.2.2. Mécanisme de transport à travers les membranes-liquides-plastifiées	55
2.3. Membranes liquides à émulsion	56
2.4. Membranes liquides-gels	57

CHAPITRE 3	58
TRANSPORT ET DIFFUSION DES ESPÈCES CHIMIQUES À TRAVERS LES MEMBRANES LIQUIDES	
3.1. Rappel du traitement mathématique du phénomène de diffusion	59
3.1.1. Définition du coefficient de diffusion	59
3.1.2. Mesure des coefficients de diffusion dans les membranes-liquides-Étude de passage de l'espèce diffusante ou des complexes "soluté-ligand" à travers la membrane liquide polymérique	60
3.1.3. Calcul du coefficient de perméabilité	61
3.2. Types de transport, modèles proposés	61
Classification des ML selon les mécanismes de transport	62
a) Transport facilité simple	63
b) Transport couplé	63
Application du modèle diffusionnel à la perfusion	63
Mécanismes du phénomène de diffusion par perfusion	65
a) Diffusion en volume	65
b) Diffusion aux joints de grains	65
c) Diffusion superficielle	66
CHAPITRE 4	
SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	67
4.1. Extraction par les membranes-liquides-supportées	67
4.2. Extraction par les membranes-liquides-plastifiées ou les membranes polymère à inclusion	70
4.3. Extraction par les membranes liquides gels	74
CHAPITRE 5	
GÉNÉRALITÉS SUR LES ESPÈCES ÉTUDIÉES (À EXTRAIRE)	78
5.1. Les acides humiques	78
Composition, caractéristiques et structure des acides humiques	78
Effets indésirables de la présence des acides humique dans les eaux de surface	80

5.2. Le phénol	81
Propriétés du phénol	82
Toxicité et écotoxicité du phénol	82
État de l'art sur le traitement des solutions phénolées	83
Le phénol dans les eaux usées des moulins d'huile d'olive	83
5.3. Le cuivre	84
Généralités sur le Cuivre (Cu)	85
Toxicité par le cuivre	86
Présence du cuivre dans les eaux	86
Les rejets en cuivre	87
5.4. Le calcium et le magnésium des eaux saumâtres	88
Le magnésium	89
Effets nocifs	89
Effets favorables	89

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE 6 : MATÉRIEL ET MÉTHODES **90**

6.1. Produits chimiques	90-
	91
6.2. Préparation des différentes membranes liquides	92
6.2.1. Membranes liquides-gels et membranes liquides supportées	92
6.2.2. Membranes polymérique plastifiées MPP (ou MPI, MLP)	92
6.2.3. Caractéristiques des supports polymériques utilisés	93
➤ Membranes liquides-gels et membranes liquides supportées	93
Polyvinyles de chlorure PVC	93
Polybutadiène BR	94
Polydiméthylsiloxane PDMS	94
6.3. Extraction-concentration-récupération de différentes espèces chimiques cuivre, calcium, magnésium, chlorures, acides humiques et phénol par les membranes-liquides-gels	94
6.3.1. Taux de gonflement massique des membranes-liquides-gels et liquides supportées	94

6.3.2. Dispositifs expérimentaux utilisés pour l'étude cinétique de l'extraction liquide-gel	96
6.3.3. Effet du pH sur l'extraction liquide-gel des ions de cuivre	99
6.3.4. Effet de la concentration de l'extractant sur l'extraction liquide-gel des ions de calcium	99
6.3.5. Effet du volume de la solution aqueuse sur l'extraction liquide-gel des espèces ioniques	99
6.3.6. Détermination de la nature des complexes extraits	100
6.4. Extraction et transfert de calcium, magnésium, phénol et acides humiques à travers la membrane-liquide supportée MLS et la membrane liquide plastifiée MLP	102
6.4.1. Dispositif expérimental de la diffusion	102
6.4.2. Caractérisation de la membrane liquide supportée PDMS/TOPO/Toluène	104
6.5. Étude paramétrique de l'Extraction et Diffusion des acides humiques (AH) à travers la membrane-liquide- supportée PDMS/TOPO/Toluène	104
6.5.1. Effet de la vitesse d'agitation sur le transport des AH	104
6.5.2. Effet de la concentration de TOPO	104
6.5.3. Effet de la nature de la phase de réception et de la concentration de NaOH	104
6.5.4. Effet du pH de la phase d'alimentation	105
6.5.5. Effet de la concentration initiale des AH dans la phase d'alimentation	105
6.5.6. Effet de la température	105
6.6. Étude paramétrique de l'Extraction et Diffusion de phénol (PhOH) à travers la membrane-liquide-supportée PDMS/TOPO/Octane	105
6.6.1. Effet de la concentration de TOPO	105
6.6.2. Influence de la nature de la phase réceptrice et de la concentration de NaOH sur le transport de phénol	106
6.7. Effet de l'épaisseur sur le transport de phénol à travers la membrane polymérique à inclusion PVC/DOP/TOPO	106
6.8. Caractérisation de la membrane-liquide supportée PDMS/TOPO/Toluène par FTIR	106

CHAPITRE 7

RÉSULTATS ET DISCUSSION 107

7.1. Extraction liquide-membrane-gel	107
7.1.1. Extraction liquide-gel du Cuivre	107
7.1.1.1. Résultats de l'étude du gonflement des polymères utilisés	107
7.1.1.2. Concentration et récupération des ions Cu^{2+} seuls par les différentes MLG	109

7.1.1.2.1. Effet du pH sur l'extraction liquide-gel des ions de cuivre	110
7.1.1.2.2. Étude cinétique de l'extraction liquide-membrane-gel du cuivre en milieu considéré	112
7.1.1.2.3. Nature des complexes de cuivre extraits	127
7.1.1.2.4. Modélisation de la cinétique d'extraction liquide-gel des ions de cuivre	127
7.1.1.3. Extraction liquide-membrane-gel du cuivre en présence du zinc	128
7.1.2. Extraction liquide-gel des ions de Calcium, de Magnésium et de Chlorures en système batch	130
Influence du volume de la solution aqueuse sur l'extraction liquide-gel des espèces ioniques	136
Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction liquide-gel de calcium	139
7.1.3. Extraction liquide-gel des acides humiques	140
7.1.3.1. Résultats de l'étude du gonflement massique de PDMS	140
7.1.3.2. Extraction-concentration-récupération des AH par la MLG PDMS/TOPO/Diluant	141
Établissement des courbes d'étalonnage	141
Effet du pH sur l'extraction liquide-gel des AH	142
7.1.4. Extraction liquide-gel du phénol	147
7.1.4.1. Résultats de l'étude du gonflement massique de PDMS	147
7.1.4.2. Extraction-concentration-récupération du phénol par la MLG PDMS/TOPO/Octane en système batch	148
7.2. Extraction et transport des espèces chimiques à travers une membrane-liquide-supportée	149
7.2.1. Étude paramétrique de l'extraction et du transport des acides humiques (AH) à travers la MLS PDMS/TOPO/Toluène	149
✓ Effet de la vitesse d'agitation sur le transport des AH	149
✓ Effet de la concentration de TOPO	156
✓ Effet de la nature de la phase de réception et la concentration de NaOH	161
✓ Effet du pH de la phase d'alimentation	162
✓ Effet de la concentration initiale des AH dans la phase d'alimentation	163
✓ Effet de la température-Étude thermodynamique	164
✓ Étude thermodynamique de l'extraction-complexation des AH par TOPO	165
✓ Application des conditions opératoires optimales	166
✓ Nature des complexes extraits-transportés	167
7.2.2. Étude paramétrique de l'extraction et transport de phénol PhOH à travers la MLS PDMS/TOPO/Octane	169
✓ Effet de la concentration de TOPO	169
✓ Influence de la concentration de NaOH sur le transport de phénol	173

✓ Nature des complexes formés-extraits entre le phénol et TOPO	173
7.3. Étude paramétrique de l'extraction et transfert de phénol à travers la MLP PVC/TOPO/DOP	174
✓ Influence de la concentration de NaOH sur le transport de phénol	174
✓ Effet de l'épaisseur de la membrane	176
7.4. Caractérisation de la MLS PDMS/TOPO/Toluène par FTIR	177
CONCLUSION GÉNÉRALE	181
APPENDICES	185
RÉFÉRENCES	204

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 2.1	Les trois configurations de systèmes “membranes liquides”	49
Figure 2.2	Membrane liquide-supportée à fibres creuses	51
Figure 2.3	Schéma du mécanisme de transport à sites fixes dans une MPP	56
Figure 2.4	Schéma du mécanisme de transport contrôlé par la diffusion dans une MPP	56
Figure 3.1	Schémas de mécanisme de transport de soluté à travers des membranes liquides	62
Figure 5.1	Modèle de la structure de l’acide humique selon STEVENSON	78
Figure 5.2	Structure de la molécule de phénol	81
Figure 6.1	Structure chimique de PDMS	94
Figure 6.2	Dispositif expérimental de la perfusion	98
Figure 6.3	Dispositif expérimental du transport (cellule du transport)	102
Figure 7.1	Cinétique et rendement d’extraction liquide-gel du cuivre en fonction de Ph	111
Figure 7.2	Cinétique et rendement d’extraction des ions Cu^{2+} par les MLG constituées de D2EHPA dans le chloroforme	116
Figure 7.3	Cinétique et rendement d’extraction des ions Cu^{2+} par les MLG constituées de D2EHPA dans le toluène	117
Figure 7.4	Cinétique et rendement d’extraction des ions Cu^{2+} par les MLG constituées de D2EHPA dans le CCl_4	118
Figure 7.5	Cinétique et rendement d’extraction des ions Cu^{2+} par les MLG constituées de TBP dans le chloroforme	119
Figure 7.6	Cinétique et rendement d’extraction des ions Cu^{2+} par les MLG constituées de TBP dans le toluène	120
Figure 7.7	Cinétique et rendement d’extraction des ions Cu^{2+} par les MLG constituées de TBP dans le CCl_4	121
Figure 7.8	Cinétique et rendement d’extraction des ions Cu^{2+} par les MLG constituées de TOPO dans le chloroforme	122

Figure 7.9	Cinétique et rendement d'extraction des ions Cu^{2+} par les MLG constituées de TOPO dans le toluène	123
Figure 7.10	Cinétique et rendement d'extraction des ions Cu^{2+} par les MLG constituées de TOPO dans le CCl_4	124
Figure 7.11	Cinétique et rendement d'extraction des ions Cu^{2+} par la MLG BR1/TBP/n-heptane	125
Figure 7.12	Cinétique et rendement d'extraction des ions Cu^{2+} par la MLG BR2/TBP/n-heptane	126
Figure 7.13	Cinétique et rendement d'extraction des ions Cu^{2+} par la MLG BR1/TBP/n-hexane	126
Figure 7.14	Cinétique et rendement d'extraction des ions Cu^{2+} par la MLG BR2/TBP/n-hexane	126
Figure 7.15	Cinétique et rendement d'extraction par EVA/DEHPA/Chloroforme : A) Cuivre, B) Zinc	129
Figure 7.16	Cinétique et rendement d'extraction par EVA/ TBP/Chloroforme : A) Cuivre, B) Zinc	130
Figure 7.17	Cinétique et rendement d'extraction de Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^- par la MLG EVA/TOPO/Chloroforme, $V_{\text{aq}} = 100\text{mL}$	131
Figure 7.18	Cinétique et rendement d'extraction de Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^- par la MLG PVC/TOPO/Chloroforme, $V_{\text{aq}} = 100\text{mL}$	131
Figure 7.19	Cinétique et rendement d'extraction de Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^- par la MLG EVA/TOPO/Toluène, $V_{\text{aq}} = 100\text{mL}$	131
Figure 7.20	Cinétique et rendement d'extraction de Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^- par la MLG EVA/TOPO/ CCl_4 , $V_{\text{aq}} = 100\text{mL}$	132
Figure 7.21	Cinétique et rendement d'extraction de Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^- par la MLG EVA/TBP/Chloroforme, $V_{\text{aq}} = 100\text{mL}$	132
Figure 7.22	Cinétique et rendement d'extraction de Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^- par la MLG PVC/TBP/Chloroforme, $V_{\text{aq}} = 100\text{mL}$	132
Figure 7.23	Cinétique et rendement d'extraction de Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^- par la MLG EVA/TBP/Toluène, $V_{\text{aq}} = 100\text{ mL}$	133
Figure 7.24	Cinétique et rendement d'extraction de Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^- par la MLG PVC/TBP/Toluène, $V_{\text{aq}} = 100\text{ ML}$	133

Figure 7.25	Cinétique et rendement d'extraction de Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^- par la MLG EVA/TBP/ CCl_4 , $V_{\text{aq}} = 100 \text{ mL}$	133
Figure 7.26	Cinétique et rendement d'extraction de Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^- par la MLG PET/TBP/ CCl_4 , $V_{\text{aq}} = 100 \text{ mL}$	134
Figure 7.27	Cinétique et rendement d'extraction de Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^- par la MLG EVA/D2EHPA/Chloroforme, $V_{\text{aq}} = 100 \text{ mL}$	134
Figure 7.28	Cinétique et rendement d'extraction de Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^- par la MLG PVC/D2EHPA/Chloroforme, $V_{\text{aq}} = 100 \text{ mL}$	134
Figure 7.29	Cinétique et rendement d'extraction de Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^- par la MLG, PET/D ₂ EHPA/Chloroforme, $V_{\text{aq}} = 100 \text{ mL}$	135
Figure 7.30	Cinétique et rendement d'extraction de Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^- par la MLG EVA/D ₂ EHPA/Toluène, $V_{\text{aq}} = 100 \text{ mL}$	135
Figure 7.31	Cinétique et rendement d'extraction de Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^- par la MLG EVA/D ₂ EHPA/ CCl_4 , $V_{\text{aq}} = 100 \text{ mL}$	135
Figure 7.32	Cinétique et rendement d'extraction de Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^- par la MLG PVC/TBP/Toluène, $V_{\text{aq}} = 200 \text{ mL}$	138
Figure 7.33	Cinétique et rendement d'extraction de Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^- par la MLG PVC/TBP/Toluène, $V_{\text{aq}} = 200 \text{ mL}$	138
Figure 7.34	Cinétique et rendement d'extraction de Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^- par la MLG EVA/TOPO/ CCl_4 , $V_{\text{aq}} = 200 \text{ mL}$	138
Figure 7.35	Variation du taux de gonflement massique (τ) de PDMS dans les diluants purs	140
Figure 7.36	Variation du taux de gonflement massique (τ) de PDMS dans la solution TOPO/diluant	141
Figure 7.37	Cinétique et rendement d'extraction des AH à pH = 10	144
Figure 7.38	Cinétique et rendement d'extraction des AH à pH = 7	145
Figure 7.39	Cinétique et rendement d'extraction des AH à pH = 3	146
Figure 7.40	Variation du taux de gonflement massique (τ) de PDMS dans l'Octane pur	148
Figure 7.41	Variation du taux de gonflement massique (τ) de PDMS dans la solution organique TOPO/Octane	148

Figure 7.42	Cinétique et rendement d'extraction de PhOH à pH = 5,58 par la membrane PDMS/TOPO/Octane	149
Figure 7.43	Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation pour les vitesses d'agitation 400 et 500 tr/min	150
Figure 7.44	Diffusion des AH dans la phase de réception pour les vitesses d'agitation 400 et 500 tr/min	150- 151
Figure 7.45	Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation pour les vitesses d'agitation 600 et 700 tr/min	151
Figure 7.46	Diffusion des AH dans la phase de réception pour les vitesses d'agitation 600 et 700 tr/min	152
Figure 7.47	Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation pour les vitesses d'agitation 800 et 900 tr/min	152- 153
Figure 7.48	Diffusion des AH dans la phase de réception pour les vitesses d'agitation 800 et 900 tr/min	153
Figure 7.49	Variation de $Ln \frac{[AH]}{[AH]_{ini}}$ en fonction du temps	154
Figure 7.50	Effet de la vitesse d'agitation sur le transport des AH à travers PDMS/TOPO/Toluène	155
Figure 7.51	Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation à [TOPO] = 0,1M	156
Figure 7.52	Diffusion des AH dans la phase de réception, à [TOPO] = 0,1M; [NaOH] = 0,4 M	156
Figure 7.53	Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation à [TOPO] = 0,2M	157
Figure 7.54	Diffusion des AH dans la phase de réception, à [TOPO] = 0,2M ; [NaOH] = 0.4 M	157
Figure 7.55	Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation à [TOPO] = 0,5M	157
Figure 7.56	Diffusion des AH dans la phase de réception, à [TOPO] = 0,5M ; [NaOH] = 0,4 M	158
Figure 7.57	Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation à [TOPO] = 1M	158

Figure 7.58	Diffusion des AH dans la phase de réception à $[TOPO] = 1M$, $[NaOH] = 0,4 M$	158
Figure 7.59	Profils des concentrations des AH dans les deux compartiments	159
Figure 7.60	Effet de la concentration de TOPO sur la perméabilité des AH à travers la MLS	160
Figure 7.61	Influence de la concentration de NaOH sur le transport des AH à travers PDMS/TOPO/Toluène	162
Figure 7.62	Variation du coefficient de perméabilité en fonction de pH de la solution d'alimentation	162
Figure 7.63	Effet de la concentration initiale des AH sur le flux de diffusion	164
Figure 7.64	Variation de $\ln K_e (AH) = f(1/T)$	166
Figure 7.65	Variation de $\log D_{(AH)}$ en fonction de $\log [TOPO]$	168
Figure 7.66	Cinétique et rendement d'extraction de PhOH dans la phase d'alimentation par PDMS/TOPO/Octane, $[TOPO] = 0,02M$	169
Figure 7.67	Diffusion de PhOH dans la phase de réception par PDMS/TOPO/Octane, $[TOPO] = 0,02M$	169
Figure 7.68	Cinétique et rendement d'extraction de phénol dans la phase d'alimentation par PDMS/TOPO/Octane, $[TOPO] = 0,05M$	170
Figure 7.69	Diffusion de PhOH dans la phase de réception par PDMS/TOPO/Octane, $[TOPO] = 0,05M$	170
Figure 7.70	Cinétique et rendement d'extraction de PhOH dans la phase d'alimentation par PDMS/TOPO/Octane, $[TOPO] = 2M$	170
Figure 7.71	Diffusion de PhOH dans la phase de réception par PDMS/TOPO/Octane, $[TOPO] = 2M$	171
Figure 7.72	Profils des concentrations de PhOH dans les deux compartiments pour différentes concentrations de TOPO	172
Figure 7.73	Influence de la concentration de NaOH sur le transport du phénol à travers la membrane PDMS/TOPO/Octane	174
Figure 7.74	Variation de $\log D_{(PhOH)} = f(\log[TOPO])$	174
Figure 7.75	Influence de la concentration de NaOH sur le transport du phénol à travers la membrane PVC/TOPO/DOP	176

Figure 7.76	Variation de la perméabilité des espèces de PhOH en fonction de l'épaisseur de PVC/TOPO/DOP	177
Figure 7.77	Spectre infrarouge de PDMS sec	178
Figure 7.78	Spectre infrarouge de PDMS/TOPO/Toluène	179
Figure 7.79	Spectre infrarouge de PDMS/TOPO/Toluène chargée en acides humiques	179
Tableau 1.1	Agents échangeurs de cations (extractants acides)	34
Tableau 1.2	Agents chélatants	35
Tableau 1.3	Principaux échangeurs anioniques	36
Tableau 1.4	Agents solvatants	37
Tableau 1.5	Quelques propriétés physiques du TOPO	40
Tableau 1.6	Propriétés physiques du TBP	41
Tableau 1.7	Quelques propriétés physiques de DEHPA	41
Tableau 1.8	Applications de l'extraction liquide-liquide	42
Tableau 1.9	Paramètres de solubilité de quelques solvants et polymères	45
Tableau 4.1	Utilisation des MPI pour le transport des composés organiques	70
Tableau 5.1	Composition des acides humiques (AH) et fulviques (AF) des sols, des milieux aquatiques et des lixiviats	80
Tableau 5.2	Principales propriétés physico-chimiques du cuivre aux conditions de pression et de température ordinaires	85
Tableau 6.1	Propriétés de quelques produits chimiques utilisés	90- 91
Tableau 6.2	Caractéristiques physiques des polymères en billes utilisés	93
Tableau 6.3	Différents systèmes de membranes liquides-gels choisies	96
Tableau 7.1	Taux de gonflement massique (τ) des polymères EVA, PET et PVC dans les solvants et les extractants purs	108
Tableau 7.2	Taux de gonflement massique (τ) des polymères BR1 et BR2 dans les solvants et l'extractant purs	108
Tableau 7.3	Taux de gonflement massique (τ) des polymères PVC, EVA et PET dans les solutions organiques d'extractant à 0,2 M dans le diluant	108

Tableau 7.4	Taux de gonflement massique (τ) de BR1 et BR2 dans les solutions organiques d'extractant à différentes concentrations dans le diluant	109
Tableau 7.5	Rendement d'extraction liquide-gel du cuivre en fonction de pH	110
Tableau 7.6	Rendements d'extraction liquide-gel du cuivre en utilisant quelques MLG à pH=6 et pH=8	112
Tableau 7.7	Rendements, coefficients de distribution D et facteurs de concentration obtenus par les MLG contenant D2EHPA/Chloroforme	113
Tableau 7.8	Rendements, coefficients de distribution D et facteurs de concentration obtenus par les MLG contenant D2EHPA/Toluène	113
Tableau 7.9	Rendements, coefficients de distribution D et facteurs de concentration obtenus par les MLG contenant D2EHPA/CCl ₄	113
Tableau 7.10	Rendements, coefficients de distribution D et facteurs de concentration obtenus par les MLG contenant TBP/Chloroforme	113
Tableau 7.11	Rendements, coefficients de distribution D et facteurs de concentration obtenus par les MLG contenant TBP/Toluène	114
Tableau 7.12	Rendements, coefficients de distribution D et facteurs de concentration obtenus par les MLG contenant TBP/CCl ₄	114
Tableau 7.13	Rendements, coefficients de distribution D et facteurs de concentration obtenus par les MLG contenant TOPO/Chloroforme	114
Tableau 7.14	Rendements, coefficients de distribution D et facteurs de concentration obtenus par les MLG contenant TOPO/Toluène	114
Tableau 7.15	Rendements, coefficients de distribution D et facteurs de concentration obtenus par les MLG contenant TOPO/CCl ₄	115
Tableau 7.16	Rendements, coefficients de distribution D et facteurs de concentration obtenus par les MLG constituées par les polymères de base de BR1 et BR2	125
Tableau 7.17	Constantes cinétiques de l'extraction liquide-gel du cuivre suivant les modèles du premier et second-ordre	128

Tableau 7.18	Rendements, coefficients de distribution D et facteurs de concentration de Cu^{2+} et Zn^{2+} dans le mélange équimolaire à 10 mg. L^{-1}	129
Tableau 7.19	Facteur de séparation $\text{Cu}^{2+} / \text{Zn}^{2+}$	129
Tableau 7.20	Facteurs de séparation $\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$	136
Tableau 7.21	Rendements d'extraction, coefficients de distribution D et facteurs de concentration des ions Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^- obtenus par les MLG polymère/extractant/diluant, $V_{\text{aq}} = 200 \text{ mL}$	137
Tableau 7.22	Rendements d'extraction de Ca^{2+} , coefficients de distribution D et facteurs de concentration obtenus par PVC/TOPO/Chloroforme et PEBD/TOPO/Chloroforme, $V_{\text{aq}} = 500 \text{ mL}$	139
Tableau 7.23	Rendements d'extraction de Ca^{2+} , coefficients de distribution D et facteurs de concentration obtenus par PEBD/TOPO/n-hexane, $V_{\text{aq}} = 500 \text{ mL}$	139
Tableau 7.24	Taux de gonflement massique (τ) de PDMS dans différentes solutions	140
Tableau 7.25	Rendements d'extraction des AH et facteurs de concentration obtenus par les systèmes PDMS/TOPO/diluant à différents pH	142
Tableau 7.26	Taux de gonflement massique (τ) du polymère PDMS dans l'Octane pur et la solution TOPO/Octane	147
Tableau 7.27	Rendement d'extraction du phénol et facteur de concentration obtenus par la MLG PDMS/TOPO/Octane	149
Tableau 7.28	Rendements d'extraction, de diffusion, flux et coefficients de diffusion des AH en fonction de la vitesse d'agitation des deux compartiments	155
Tableau 7.29	Flux, coefficient de diffusion et de perméabilité des AH en fonction de la température	165
Tableau 7.30	Valeurs thermodynamiques de l'extraction des AH par la MLS PDMS/TOPO/Toluène	166

Tableau 7.31	Rendement d'extraction, de diffusion, facteur de concentration, flux, coefficient de diffusion et de perméabilité des AH par PDMS/TOPO/Toluène sous les conditions optimales	167
Tableau 7.32	Concentration des AH à l'équilibre pour différentes concentrations de TOPO	168
Tableau 7.33	Bandes FTIR caractéristiques de PDMS/TOPO/Toluène	178
Tableau 7.34	Bandes FTIR caractéristiques de PDMS/TOPO/Toluène chargée en AH	180

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABRÉVIATIONS

Abréviations

AF	Acides fulviques
AH	Acides humiques
ATG	Analyse thermogravimétrique
BR1	Polybutadiène vulcanisé pendant 5 minutes
BR2	Polybutadiène vulcanisé pendant 15 minutes
CCl ₄	Tétrachlorures de carbone
DEHPA ou D2EHPA ou HDEHP	Acide di (éthyle-2hexyl) phosphorique
DOP	Dioctyle phtalates
DRX	Diffraction des rayons X
EVA	Éthylène acétate de vinyle
<i>f. c</i>	Facteur de concentration de l'espèce extraite
FTIR	Infrarouge à transformée de Fourier
ML	Membrane liquide
MLE	Membrane liquid à émulsion
MLG	Membrane liquide-gel
MLS	Membrane liquide supportée
MPP ou MPI	Membrane polymérique plastifiée ou Membrane polymérique à inclusion
MLV (BLM)	Membrane liquide volumique ou épaisse
OMW	Eaux usées des moulins d'huile d'olive
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PET	Polyéthylène téréphtalate
PVC	Polychlorure de vinyle
SH	Substances humiques
TBP	Tri (n-butyl) phosphate
THF	Tétra hydrofurane
TOPO	Oxide de tri (n-octyl) phosphine

Symboles

\bar{C} ou C_{org}	Concentration de l'espèce extraite dans la phase organique (dans la membrane)
C ou C_{aq}	Concentration de l'espèce extraite dans la phase aqueuse
C_{ini}	Concentration initiale de l'espèce à extraire (diffusante)
C_r	Concentration restante de l'espèce dans la phase aqueuse
C_t	Concentration de l'espèce diffusante au temps t
D	Coefficient de distribution de l'espèce à extraire
D_{diff}	Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
%	Rendement de diffusion
Diffusion	
E	Rendement ou efficacité de l'extraction
J	Flux de l'espèce diffusante à travers la membrane liquide
K_e	Constante d'équilibre
P	Perméabilité de la membrane ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
S	Surface de contact entre la membrane et la phase aqueuse (source et réceptrice) (cm^2)
τ	Taux de gonflement massique
V_A	Volume de la phase aqueuse d'alimentation (source)
V_R	Volume de la phase de réception

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Avec le développement rapide de l'industrie moderne, la contamination de l'environnement est devenue de plus en plus grave, où de nombreux déchets industriels ont cruellement pollué l'environnement naturel qui était en adéquation à l'habitation humaine dans le passé.

Les rejets de polluants organiques et métalliques dans l'environnement restent un problème sérieux dans plusieurs pays, auquel sont confrontées de nombreuses industries comme celles de l'exploitation minière, de l'hydrométallurgie, des pâtes et papiers, de la pétrochimie, du raffinage, des engrais, de la galvanoplastie, des traitements de surfaces, etc.

Ces déchets sont de nature liquide, solide ou gazeuse. Les effluents liquides sont constitués d'eau chargée de polluants acides ou basiques d'une part, métaux ou éléments toxiques dissous d'autre part.

Étant donné que les métaux lourds ne sont pas biodégradables dans les conditions naturelles, ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants provoquant ainsi diverses maladies et troubles. En outre, la présence d'ions de métaux lourds dans les eaux usées inhibe la biodégradation des polluants organiques qui peuvent être présents dans les eaux usées. Par conséquent, leurs concentrations doivent être réduites à des niveaux acceptables avant de les rejeter dans l'environnement [1].

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et l'Union Européenne (UE) ne fixent pas de lois mais donnent des orientations pour la fixation des concentrations maximales admissibles (CMA). Elles donnent, non seulement des recommandations qui tiennent compte des risques mais fixent aussi un seuil de tolérance et une CMA [2].

La pollution de l'eau touche les eaux de surface (océans, rivières, lacs) ainsi que les eaux souterraines. Elle entraîne une dégradation de la qualité de l'eau, ce qui rend son utilisation dangereuse et perturbe beaucoup le milieu aquatique.

Pour l'élimination du potentiel de perturbation environnementale dans une perspective de développement durable, la dépollution des eaux et la valorisation des résidus industriels sont des objectifs importants, à la fois des pays industrialisés et en voie de développement.

Pour y parvenir, des technologies de traitement doivent être développées, permettant ainsi de préserver l'environnement [3].

Pour des considérations aussi bien économiques qu'écologiques, trouver des procédés propres, qui non seulement évitent les rejets toxiques dans la nature mais aussi assurant leur recyclage, devient une nécessité.

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, la biosorption et les procédés membranaires.

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

Les techniques membranaires telles que l'osmose, l'électrodialyse, l'ultrafiltration, la microfiltration ou la nanofiltration, sont des méthodes de choix pour traiter un effluent chargé en ions métalliques. Cependant, ces techniques présentent aussi l'inconvénient d'être peu sélectives et grandes consommatrices d'énergie.

Les membranes liquides qui ont également été utilisées pour l'élimination de polluants organiques et métalliques des solutions aqueuses, ont montré un grand potentiel, en particulier dans les cas où les concentrations de soluté sont relativement faibles et où les autres techniques ne peuvent pas être appliquées efficacement. Les processus à membranes liquides combinent l'extraction et la réextraction en une seule étape [1].

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

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

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

Nous nous sommes intéressés, dans le présent travail, aux éléments métalliques et organiques de différents rejets aqueux tel que ceux des ateliers de traitements de surface, des eaux usées des moulins d'huile d'olives (EUMO) ainsi que des eaux saumâtres. À cet effet, nous avons utilisé les différents types de membranes cités plus haut sur des solutions synthétiques ayant des compositions et caractéristiques se rapprochant de celles des solutions réelles.

Ce manuscrit expose ce travail en trois parties :

- ✓ La première partie est consacrée à une revue bibliographique sur les différents travaux publiés relatifs aux procédés de membranes liquides en lien avec l'objet de notre travail. Nous rappelons aussi dans cette partie les principes de chaque technique à savoir :
 - 1) L'extraction liquide-liquide.
 - 2) L'extraction liquide-gel en utilisant les membranes-liquides-gels (MLG).
 - 3) L'extraction par les membranes liquides supportées non poreuses (MLS) en utilisant des supports polymériques non poreux.
 - 4) L'extraction par les membranes polymère plastifiées (MPP) ou membranes polymères à inclusion (MPI)
 - 5) Un rappel théorique sur les espèces organiques et inorganiques présentes dans les solutions aqueuses tels que : les métaux des effluents de rejets des bains de traitements de surface et des eaux saumâtres (cuivre, zinc, calcium, magnésium, ...), les acides humiques et les phénols ainsi que leurs impacts sur la santé et sur l'environnement.
- ✓ La seconde partie est consacrée à la présentation des matériels, produits et méthodes utilisés dans ce travail. Les méthodes de caractérisation des différentes membranes préparées et les protocoles expérimentaux utilisés y sont présentés.
- ✓ La troisième partie est consacrée à la présentation des différents résultats obtenus relatifs à :
 - 1) La préparation des MLG, MLS et MPP par la mise en contact des différents supports polymériques avec les différents extractants et solvants organiques usuels susceptibles d'être choisis pour la suite du travail.
 - 2) La concentration et la récupération des espèces extraites, organiques et inorganiques, à l'aide des membranes choisies.

- 3) Le transport des complexes formés entre l'extractant et l'espèce extraite à travers les MLG, MLS et MPP, en faisant varier les paramètres opératoires telles que : la concentration initiale de l'espèce à extraire, le pH de la solution aqueuse d'alimentation, la concentration de l'extractant (transporteur), la composition et la concentration de la solution aqueuse de réception, la vitesse d'agitation des deux compartiments, l'épaisseur de la membrane, la nature du diluant, etc.
- 4) L'optimisation des conditions du transfert des espèces extraites de la phase d'alimentation vers la phase de réception à travers les différentes membranes employées.
- 5) La caractérisation des membranes en utilisant la technique d'analyse FTIR et en déterminant le flux J , la perméabilité P et le coefficient de diffusion D_{diff} des espèces extraites.
- 6) La spéciation des espèces extraites dans la phase organique d'extractant en utilisant les diverses équations théoriques afin d'élucider la stœchiométrie, la nature des espèces complexes formées et les mécanismes du transport à travers les différentes membranes.
- 7) La modélisation en utilisant des modèles bien précis et spécifiques pour décrire la cinétique d'extraction par les MLG, MLS et MPP des espèces choisies.
- 8) L'étude thermodynamique du procédé en déterminant l'enthalpie, l'entropie et l'enthalpie libre de Gibbs en fonction de la température.

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

CHAPITRE 1

PRINCIPES DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Introduction

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

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

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

1.1. Définitions

1.1.1. Lois de distribution

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

Par définition

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

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

avec μ : potentiel chimique en phase aqueuse

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

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

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

et a : activité thermodynamique du métal en phase aqueuse.

À l'équilibre d'extraction :

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

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

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

Ainsi

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

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

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

avec f_a : facteur d'activité

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

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

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

1.1.2. Coefficient de distribution

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

Il s'agit du coefficient de distribution D :

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

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

1.1.3. Efficacité de l'extraction

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

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

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

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

d'où

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

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

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

1.1.4. Facteur de séparation

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

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

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

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

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

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

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

1.2. Principaux extractants et mécanismes d'extraction

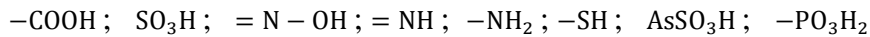
La classification des extractants se fait en considérant à la fois leurs propriétés physico-chimiques, ainsi que les mécanismes d'extraction qu'ils induisent [4-6].

Ils sont groupés selon quatre types de réactions :

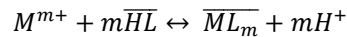
- Un échange de cations (extractants acides),
- Une réaction de chélation (extractants acides - agents chélatants),
- Un échange d'anions (extractants basiques),
- Une réaction de solvation (extractants neutres).

1.3. Extraction par échange de cations -Extractants acides

Les extractants acides sont caractérisés par un groupement donneur susceptible de libérer un proton, par exemple :



Ils échangent leurs protons avec le cation minéral de la solution aqueuse suivant l'équilibre:



(avec M^{m+} désignant le cation de valence m et HL l'acide extractant).

De l'expression de la constante d'équilibre :

$$K_e = \frac{[\overline{ML}_m] \times [H^+]^m}{[M^{m+}] \times [HL]^m} \quad 1.14$$

et de celle du coefficient de distribution :

$$D = \frac{\overline{M}}{M} = \frac{[\overline{ML}_m]}{[M^{m+}]} \quad 1.15$$

dérivé la relation :

$$\log D = \log K_e + mpH + m\log[\overline{HL}] \quad 1.16$$

Celle-ci montre que l'extraction est d'autant plus efficace que l'acidité de l'extractant, sa molarité, la charge du cation métallique, et en enfin le pH de la solution aqueuse sont plus élevés à condition que des phénomènes d'hydrolyse n'interviennent pas.

La dés-extraction quant à elle, s'effectue avec des solutions suffisamment acides.

L'étude des courbes $\log D$ en fonction du pH et $\log D$ en fonction de $\log[\overline{HL}]$, permet de déterminer le nombre de protons échangés et, par conséquent la nature du complexe présent dans la phase organique.

L'utilisation d'échangeurs de cations comme extractants est particulièrement intéressante, puisqu'elle permet, en général, une séparation facile des métaux de valences différentes.

En effet si l'on exprime $\alpha_{A,B}$ en fonction des coefficients de distribution D_A et D_B où $\alpha_{A,B}$ est le facteur de séparation ; définit par :

$$\alpha_{A,B} = \frac{D_A}{D_B} \quad 1.17$$

entre deux cations métalliques A^{m+} et B^{n+} , qui satisfait à la relation :

$$\log \alpha_{A,B} = \log \frac{D_A}{D_B} = \log \frac{K_A}{K_B} + (m-n)pH + (m-n)\log[\overline{HL}] \quad 1.18$$

m et n représentent le nombre de charges métalliques A^{m+} et B^{n+} à séparer.

L'expression (1.18), donnant $\log\alpha_{A,B}$, montre bien que la sélectivité augmente avec le pH et la concentration en extractant. Pour deux métaux d'égale valence le facteur de séparation ne dépend que de la constante d'équilibre K_e .

Il est bien évident qu'avec ce type de solvant, peu apte à extraire les constituants métalliques à partir de solutions de très faible pH, la réextraction s'obtiendra aisément à l'aide de solutions aqueuses fraîchement acides. Le tableau 1.1 regroupe les extractants de ce type les plus utilisés.

Tableau 1.1 : Agents échangeurs de cations (extractants acides)

Nom chimique	Structure chimique
Acides carboxyliques : versatic 10 versatic 911	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{R}_1 \quad \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R}_2 \quad \text{COOH} \end{array} $ <p>Avec $\text{R}_1 + \text{R}_2 \text{ C}_{10}$</p>
Acide di (éthyle-2 hexyl) phosphorique HDEHP ou D ₂ EHPA ou DEHPA	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ [\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{O}]_2 \text{P} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \qquad \qquad \qquad \text{OH} \end{array} $
Acide di (éthyle-2 hexyl) phosphonique : PC-88A	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} \\ / \quad \backslash \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} $
Monoacides n-aliphatique :	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ avec $n = 2$
Acides naphténiques :	$ \begin{array}{c} \text{R} \qquad \qquad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \qquad \qquad \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \qquad \qquad \text{R} \end{array} \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ (\text{CH}_2)_n - \text{COOH} \end{array} $

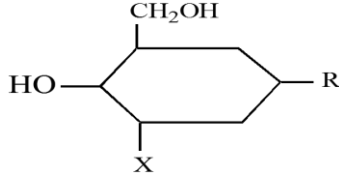
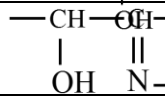
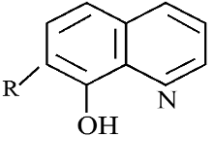
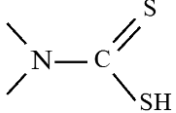
1.4. Extraction par chélation-Extractants Acides

Dans un système d'extraction par chélation, la molécule d'extractant fonctionne à la fois comme échangeur de cation et comme solvant, elle possède donc, d'une part, un groupe fonctionnel acide faible $-\text{OH}$ ou $-\text{SH}$ et, d'autre part, un atome donneur d'électrons, généralement oxygène ou azote ($> \text{C} = \text{O}$, $-\text{N} =$, $-\text{N} = \text{O}$) capable d'établir des liaisons covalentes avec le métal, tandis que l'hydrogène acide est remplacé par une charge du cation

métallique à extraire, ce qui sature ses électrovalences, ce dernier est simultanément solvaté par l'atome donneur, ce qui sature ses sites de coordination, il se forme ainsi un cycle qui sera particulièrement stable s'il comporte cinq ou six maillons (ou chaînons).

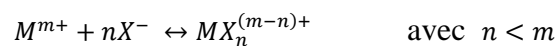
On trouve dans le Tableau 1.2 une liste des groupements chélatants les plus connus en chimie extractive.

Tableau 1.2 : Agents chélatants

Nom chimique	Structure chimique
Polyols	
β-dicétones	Forme énolique $\text{—C} \rightleftharpoons \text{CH} \text{—} \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \text{—}$
Monoximes	
8-hydroxyquinoline	
Dithiocarbamates	

1.5. Extraction par échange d'anions extractants basiques

Dans ce système, l'ion métallique M^{m+} forme avec un ligand anionique X^- , un complexe anionique :



où m est la charge de l'ion métallique et n le nombre de ligands liés au métal.

Ce complexe métallique peut être extrait par des cations organiques lipophiles en produisant des paires d'ions extractibles. L'anion X^- est souvent celui de l'acide dans lequel l'ion M^{m+} se trouve en solution (exemple : Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , SCN^- , SO_4^{2-}). En raison de l'affinité très variable des cations métalliques vis-à-vis de ces anions minéraux, des séparations extrêmement sélectives seront susceptibles d'être réalisées.

On trouvera dans le tableau 1.3 une liste de quelques échangeurs anioniques utilisés en hydrométallurgie.

Tableau 1.3 : Principaux échangeurs anioniques

Nom chimique	Structure chimique
Amines primaires : - Primène <i>JMT</i> - Primène <i>81 R</i>	RHN₂ avec R radical en C₁₈ à 24 RHN₂ avec R radical en C₁₂ à 14
Amines secondaires : - Amberlites <i>LA1</i> et <i>LA2</i> - Adogen 283	RHN₂ avec R radical en C₁₁ à 14 di (tridécyl) amine
Amines tertiaires : - Adogen 381 : TiOA - Adogen 381 : TiOA	R₃N avec R radical en C₈ à 10 $R = \text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ tri (isooctyl) amine
- Adogen 363 :	Trilaurylamine $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{11} \\ \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{11} - \text{N} \\ \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{11} \end{array}$
Sels d'ammonium quaternaires - Aliquat 336 :	Chlorure de triméthyl Lauryl ammonium $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{11} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}^+ \text{Cl}^-$

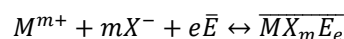
1.6. Extraction par solvation -Extractants neutres

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 métalliques.

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

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

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



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

$$\log D = \log K_e + m \log [X^-] + e \log [E] \quad 1.19$$

On voit que tout accroissement de la concentration de l'extractant 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.

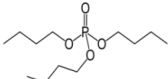
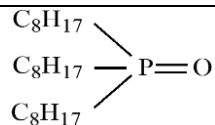
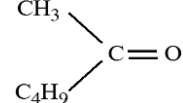
L'étude des courbes $\log D = f(\log[X^-])$ et $\log D = f(\log[\bar{E}])$ permet de déterminer la nature des complexes présents dans la phase organique. Le tableau 1.4 regroupe quelques extractants de ce type.

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

Dans le cas où l'oxygène est lié aux radicaux carbonés par l'intermédiaire du phosphore, il représente un pouvoir donneur fort qui s'élève graduellement d'un terme à l'autre de la série :

phosphates phosphonates phosphinates oxydes de phosphine.

Tableau 1.4 : 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	$C_4H_9-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-C_4H_9$

1.7. Choix de l'extractant

Le choix de l'extractant est une opération délicate. Celui-ci doit répondre à plusieurs critères parmi lesquels on peut citer :

- ✓ Très grande sélectivité,
- ✓ Très bonne stabilité,
- ✓ Faible solubilité dans la phase aqueuse,
- ✓ Très grande solubilité dans la phase organique,
- ✓ Solubilité élevée du complexe extractant-métal dans la phase organique,

- ✓ Vitesse d'extraction et réextraction rapides,
- ✓ Faible coût,
- ✓ Faible toxicité.

Les travaux des chimistes analystes ont permis de sélectionner des réactifs appropriés au dosage des ions minéraux. Leurs travaux ont constitué un précieux guide pour la recherche de nouveaux extractants. Cependant, ces réactifs forment des complexes organiques ; de plus les analystes ne reculent plus devant l'emploi des réactifs exotiques, onéreux ou même toxiques.

C'est ainsi que des réactifs utilisés couramment en chimie analytique ont conduit à des extractants de très grande importance en hydrométallurgie. Le meilleur exemple est la salicyladoxime qui a conduit à l'hydroxy-2 nonyl-5 benzophénone connue, sous le nom de Lix 65N qui est très utilisée pour l'extraction de cuivre.

Le choix d'un extractant pour l'extraction d'un ion métallique dépend énormément de la composition de la phase aqueuse.

1.8. Rôle du solvant

L'aptitude du diluant à solvater les extractants ou les espèces extraites, s'accroît très grossièrement dans l'ordre : hydrocarbures aliphatiques, hydrocarbures benzéniques, solvants chlorés, solvants oxygénés. Ceci intervient au niveau de la solubilité des extractants et de leurs complexes métalliques, 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 [7, 8].
- b- Les diluants actifs* : qui jouent un rôle au niveau du transfert du soluté entre les phases en modifiant la capacité de l'extractant et en empêchant la formation d'une 2^{ème} phase organique en solubilisant le produit de l'interaction extractant-soluté [9, 10].

Les critères principaux qui dictent le choix d'un diluant sont :

- ✓ Une différence suffisante entre les masses spécifiques (densité) des deux liquides en présence pour permettre une bonne démixtion.
- ✓ Une tension interfaciale suffisamment élevée pour favoriser le contact entre phases.
- ✓ Une solubilité réciproque des deux liquides faibles.

- ✓ Une stabilité chimique élevée pour réduire les risques d'interférences sur les séparations dues à la présence de produits de dégradation.
- ✓ Une viscosité faible.
- ✓ Une température d'inflammation élevée.
- ✓ Une volatilité faible.

1.9. Synergisme en extraction liquide-liquide

1.9.1. Synergisme

On appelle synergisme, l'effet conjugué de deux extractants conduisant à un pouvoir d'extraction d'une espèce, supérieur à la somme des pouvoirs des extractants pris séparément.

Si D_A désigne le coefficient de distribution du métal avec l'extractant A, et D_{A+B} désigne celui relatif à la somme des deux extractants A+B, dans des conditions expérimentales identiques, il y a phénomène de synergie si :

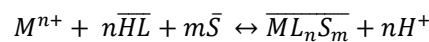
$$D_{A+B} > D_A + D_B$$

1.9.2. Phénomène antagoniste et synergisme négatif

Les phénomènes inhibiteurs, s'ils sont observés, soit consécutivement au synergisme soit seuls, donnent, dans ce cas, l'inégalité suivante :

$$D_{A+B} \ll D_A + D_B$$

Dans la grande majorité des cas, les synergismes s'interprètent par la formation en phase organique de complexes mixtes, la distribution de l'espèce métallique entre les phases obéit alors à la réaction :



Caractérisée par la constante :

$$K_e = \frac{[\overline{ML_nS_m}] \cdot [H^+]^n}{[M^{n+}] \cdot [HL]^n \cdot [S]^m} \quad 1.20$$

Le coefficient de distribution D de l'espèce métallique

$$D = \frac{[\overline{ML_nS_m}]}{[M^{n+}]} \quad 1.21$$

peut alors être exprimé de la façon suivante :

$$D = \frac{K_e [\overline{HL}]^n \cdot [S]^m}{[H^+]^n} \quad 1.22$$

expression dont la transformée logarithmique est :

$$\log D = \log K_e + n \log [\overline{HL}] + m \log [S] + pH \quad 1.23$$

le paramètre m pouvant être variable avec la nature de l'espèce métallique.

1.10. Quelques caractéristiques des extractants utilisés

1.10.1. Propriétés physico-chimiques

a. TOPO

Le tri (n-octyl) phosphine oxyde (TOPO) se présente sous forme de cristaux blancs. C'est un produit très soluble dans plusieurs solvants organiques (kérosène, alcool, benzène et autres) mais par contre très peu soluble dans l'eau. Le tableau (1.5) illustre quelques propriétés physiques du TOPO, la longueur des radicaux alkyl favorise la solubilité dans la plupart des solvants organiques et son insolubilité dans les solutions aqueuses.

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 temps de 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 [11].

Tableau 1.5 : Quelques propriétés physiques du TOPO [12]

- Formule chimique	$(n C_8 H_{17})_3 P = O$
- Masse moléculaire	386,65 g
- Température de fusion	54,5 - 60°C
- Température d'ébullition	180 - 205°C à P = 1Torr
- Densité	0,88 à T = 20°C

b. TBP

Le tri (n-butyl) phosphate (TBP) est l'extractant le plus utilisé des extractants organophosphorés grâce à son pouvoir extractant élevé et sa stabilité tant du point de vue chimique que physique remarquable.

Plusieurs décompositions du TBP sont observées, la plus évidente c'est la thermique. De plus, la décomposition du TBP peut être catalysée par les acides issus de sa dégradation même.

L'oxychlorure de phosphate ($POCl_3$), l'eau, l'oxygène de l'air et bien d'autres produits, sont connus, pour être des agents dégradants du TBP [13].

Le tableau (1.6) illustre quelques propriétés physiques du TBP.

Tableau 1.6 : Propriétés physiques du TBP

Formule	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P
État physique	Liquide Incolore
Masse molaire (g. mol ⁻¹)	266,32
Masse volumique (Kg. L ⁻¹)	0,979
Viscosité (mPa. s)	3,56
Point d'ébullition	298 °C à 760 mm Hg
Point de fusion	< -80 °C
Solubilité dans l'eau (g.100 mL ⁻¹)	0,6
Indice de réfraction	1,424 à 20°C
Tension interfaciale avec l'eau (mN.m ⁻¹)	2,3

c. HDEHP

L'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (HDEHP), appelé aussi di (2-éthylhexyl) phosphate est un liquide visqueux, transparent et incolore. D'autres propriétés physiques de cet acide sont résumées dans le tableau 1.7 [14].

Cette substance est souvent désignée dans la littérature par diverses nomenclatures abrégées telles : D₂EHPA, HDEHP, DEHPA et D₂EHP. Par ailleurs, le DEHPA est connu comme produit dangereux car il cause de très graves brûlures de la peau et des muqueuses. Il est par contre très peu corrosif pour la plupart des métaux. Le DEHPA est très soluble dans les solvants organiques mais très peu dans les solutions aqueuses.

Tableau 1.7 : Quelques propriétés physiques du DEHPA

Masse molaire (g. mol ⁻¹)	322,43
Masse volumique (g. mL ⁻¹) à 25 °C	0,976-0,978
Indice de réfraction à 25°C	1,4418
pka (ka : constante d'acidité)	1,72
Viscosité dynamique (poise) à 20°C	0,56
Température d'ébullition (°C) à 0,015 Torr	155
Solubilité du D2EHPA dans l'eau (% mas) à 20°C	0,01
Solubilité de l'eau dans D2EHPA (% mas) à 20°C	2,4

1.11. 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 1.8 montre les différentes applications de l'extraction-liquide dans diverses industries [15].

1.12. 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.

Tableau 1.8: 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

1.13. Comportement des polymères en présence de solvants

1.13.1. 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. C'est le cas par exemple des polymères que nous utilisons dans ce travail ; une fois gonflés, 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 des interactions solvant-polymère et des interactions interchaînes 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 de 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 macromoléculaires.

1.13.2. 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 :

$$\Delta G_m = G_{1,2} - (G_1 + G_2) \quad 1.24$$

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 :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad 1.25$$

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 enchaînement de plusieurs segments qui peuvent librement s'orienter les uns par rapport aux autres.

ΔS_m d'un tel système s'écrit :

$$\Delta S_m = -R(N_s \log \phi_s + N_p \log \phi_p) \quad 1.26$$

Où R : constante des gaz parfaits,

N_s : nombre de moles de solvant,

N_p : nombre de mole 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.

$$\Delta H_m = RT \cdot X_{s,p} \cdot N_s \cdot \phi_s \quad 1.27$$

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

$$X_{s,p} = \frac{V}{N_s \cdot RT} \phi_s (\delta_s - \delta_p)^2 \quad 1.28$$

et puisque ϕ_s peut s'exprimer en fonction du volume molaire du solvant V_s , par :

$$\phi_s = \frac{N_s \cdot V_s}{V} \quad 1.29$$

On a :

$$X_{s,p} = \frac{V_s}{RT} (\delta_s - \delta_p)^2 \quad 1.30$$

avec V : volume de la solution,

δ_s : paramètre de solubilité du solvant,

δ_p : paramètre de solubilité du polymère.

$$\delta_s = \left[\frac{\epsilon_{s,s} \cdot Z}{2V_s} \right]^{1/2} \quad \text{et} \quad \delta_p = \left[\frac{\epsilon_{p,p} \cdot Z}{2V_p} \right]^{1/2}$$

où : 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 :

$$\Delta H_m = V \cdot \phi_s \cdot \phi_p (\delta_s - \delta_p)^2 \quad 1.31$$

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

La relation (1.26) 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_s et δ_p pour quelques solvants et polymères courants sont rassemblés dans le tableau suivant (Tableau 1.9).

Tableau 1.9 : Paramètres de solubilité de quelques solvants et polymères

Polymères	δ_p [cal / cm ³] ^{1/2}	Solvants	δ_s [cal / cm ³] ^{1/2}
Polyéthylène	7,9	n-pentane	7,05
Copolymère : éthylène-propylène	7,9	n-heptane	7,45
Polyisoprène	8,2	n-octane	7,55
Polybutadiène	8,4	Cyclohexane	8,20
Copolymère : butadiène-styrène (85/15)*	8,5	Tétrachlorure de carbone	8,60
Copolymère : butadiène-styrène (60/40)*	8,7	Toluène	8,90
Polystyrène	9,1	Benzène	9,15
Acétate de polyvinyle	9,4	Chloroforme	9,30
Chlorure de polyvinyle	9,5	Dichloro-1,2 éthane	9,90
Copolymère : butadiène-acétonitrile (61/39)*	10,3	Acrylonitrile	10,5
Polyacrylonitrile	15,4	Méthanol	14,5
* Composition en poids		Phénol	14,5

CHAPITRE 2

GÉNÉRALITÉS SUR LES PROCÉDÉS D'EXTRACTION PAR MEMBRANES

Introduction

Une membrane est une barrière semi-perméable entre deux phases. Si un composant d'un mélange se déplace plus vite qu'un autre composant du mélange à travers la membrane, une séparation peut s'effectuer. Les propriétés de base des opérations de la membrane les rendent idéales pour une production industrielle : elles sont simples à la fois dans leur conception et leur fonctionnement ; elles sont modulaires et faciles à augmenter en étage ; de plus, elles sont de faibles consommatrices d'énergie avec un potentiel remarquable tant en matière d'impacts positifs sur l'environnement que sur le plan énergétique.

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 [16].

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

Les membranes polymériques et inorganiques sont utilisées dans de nombreuses applications, y compris dans la séparation des gaz, la purification de l'eau, la filtration des particules ainsi que dans les séparations de macromolécules [17, 18, 19, 20].

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 source (alimentation) et la solution de réception (produit) servant de barrière semi-perméable entre ces deux phases [21, 22, 23].

Une membrane peut être chargée ou neutre, poreuse ou non poreuse et agit comme une phase solide ou liquide perméable sélectivement.

La membrane peut être utilisée pour l'extraction/séparation des mélanges de vapeurs et des gaz, des liquides miscibles, des liquides/solides et les dispersions liquides/liquides et des solides dissous et des solutés de liquides. Ainsi, toutes les exigences de récupération et d'extraction dans le domaine de l'industrie peuvent être réalisées grâce aux techniques de séparation membranaire [24].

La séparation des espèces est obtenue grâce à l'action d'une force motrice agissante à travers la membrane.

De ce fait, cela permet d'obtenir une large gamme de classification des procédés d'extraction membranaires de la matière transportée à travers la membrane choisie. Les différents types de membranes connus sont brièvement rappelés ci-dessous [24].

Différents types de membranes

Les différents procédés de préparation d'une membrane polymérique ont été couverts par de nombreux auteurs [25, 26, 27, 28].

Les membranes peuvent être classées selon leur morphologie.

✓ Membranes non poreuses-denses

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

L'efficacité de la membrane est associée à la vitesse de transport relative dans la membrane, 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 [24].

✓ Membranes chargées électriquement

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

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

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

La concentration des ions en solution et leur charge influencent le processus d'extraction. Ces membranes sont généralement utilisées pour le traitement des solutions électrolytiques tel que dans le procédé d'électrodialyse [24].

✓ Membranes asymétriques ou anisotropes

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

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

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

En raison du taux de transport élevé et des flux élevés, la plupart des procédés commerciaux utilisent des membranes asymétriques [24].

✓ 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 [24].

✓ Membranes liquides

Les techniques utilisant des membranes liquides (ML) font l'objet de développements récents et ont attiré l'attention de beaucoup de monde car elles permettent un transport actif et sélectif des espèces inorganiques, ioniques et organiques sous leur forme pure.

Une membrane liquide, en général, est 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.

Selon la définition de leur configuration, trois groupes de membranes liquides sont considérés (Figure 2.1) :

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.

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

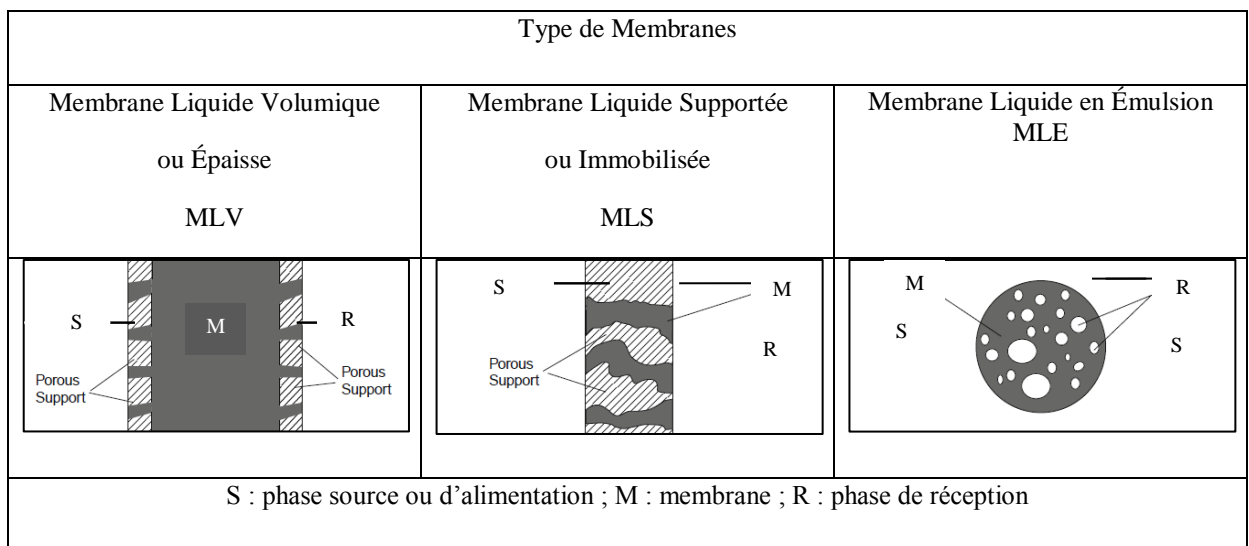


Figure 2.1 : Les trois configurations de systèmes “membrane liquide” où S : phase source ou d'alimentation ; M : membrane ; R : phase de réception.

Lorsque la phase liquide organique hydrophobe est supportée dans un support solide microporeux inerte et placée entre deux phases aqueuses, cette disposition est habituellement appelée membrane liquide supportée. Grâce au processus de diffusion, les composants des phases aqueuses peuvent traverser cette MLS d'une phase à l'autre.

Dans la MLV, la phase membranaire est placée sur les deux solutions : d'alimentation et de réception, séparées par une barrière solide et mise en contact avec ces deux solutions qui sont agitées séparément afin d'éviter leur mélange.

Ce type de membrane a été utilisé pour l'élimination des métaux toxiques [16, 24], le transport des cations métalliques tels que le chrome [30, 31] et le cadmium [30, 32].

Dans la MLE, le principe de séparation repose sur le fait que les espèces de la phase d'alimentation sont dispersées dans la phase organique en émulsion.

Par des réactions différentes, l'émulsion est ensuite rompue pour libérer les espèces transportées ; les composants de l'émulsion sont ensuite re-transportés vers la phase d'alimentation pour être re-émulsifiés.

Les gouttelettes d'émulsion comprennent généralement une phase huileuse et la phase d'alimentation en continu étant habituellement une solution aqueuse à partir de laquelle un soluté spécifié est éliminé [24].

Les BLM sont limitées aux études théoriques à cause de leurs faibles taux de transfert de masse et de surfaces interfaciales, alors que dans les MLE, le problème principal est la stabilité de l'émulsion et la rupture.

Elles sont utilisées pour la récupération des métaux lourds à partir des solutions comme par exemple l'extraction du cobalt et du plomb contenant l'acide DEHPA comme extractant et le SPAN 80 comme tensio actif [30, 33].

2.1. Membranes liquides supportées

Le principe de la technique des membranes liquides supportées est relativement simple: deux liquides homogènes, miscibles (un donneur et l'autre un récepteur) sont spatialement séparés par une troisième phase, la phase organique. Cette dernière consiste en un diluant (solvant) et un extractant ou transporteur immiscible et insoluble dans les deux phases de source et de réception. Le transport du soluté de la phase d'alimentation vers la phase de réception est dû aux conditions favorables créées aux deux interfaces entre les trois phases. Les conditions thermodynamiques (la thermodynamique) à l'interface phase aqueuse (I)-membrane favorisent l'extraction du soluté dans la phase membranaire quand simultanément la thermodynamique à la deuxième interface membrane-phase (II) favorise le transport inversé, c.-à-d. la décomplexation (stripping) [34].

Comme le montre la figure 2.2 [24, 35], la MLS peut être fabriquée dans différentes géométries. La MLS en fine feuille plane est utile pour la recherche, mais le ratio volume/surface est trop faible pour des applications industrielles. Les MLS en fibres creuses ont des surfaces beaucoup plus élevées et constituent donc des modules ML de 10^3 et $10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{M}^{-3}$, respectivement [36].

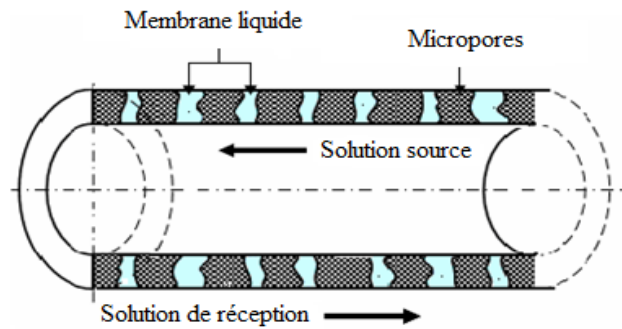


Figure 2.2: Membrane liquide supportée à fibres creuses [24, 35]

Le problème principal de la technologie MLS est lié à la stabilité. Il s'agit, de la stabilité chimique du transporteur, la stabilité mécanique du support poreux, etc. Les systèmes MLS sont relativement de nouvelles technologies, développées justement en vue d'en améliorer les paramètres de stabilité. D'où, les membranes liquides gels [37, 38] les membranes échangeuses d'ions [39], les membranes polymères gonflés [40] et les membranes polymériques à inclusion [41]. Toutes ces technologies sont considérées comme des modifications des membranes liquides supportées (MLS).

La membrane liquide supportée a été rapportée pour la première fois par Scholander [24, 42], qui a étudié le transport de l'oxygène en utilisant une solution aqueuse d'hémoglobine supportée dans des films minces d'acétate de cellulose.

Le concept de la membrane liquide a été utilisé pour les membranes liquides pendant les années 1960 et 1970. Cependant, la simplicité et le système de flux en continu des MLS ont attiré l'attention de beaucoup de scientifiques autour du monde dans les années 80.

Depuis, des membranes liquides supportées (MLS) ont été utilisées à grande échelle pour la récupération et le transport de composés organiques et d'ions métalliques. Les MLS ont été utilisées dans le domaine de la biotechnologie, de l'hydrométallurgie, de la capture des gaz à effet de serre, traitement des eaux usées, des gaz indésirables dans le gaz naturel, de l'industrie pharmaceutique, de la chimie de l'environnement et analytique...

Cette technique possède un transfert de masse et une vitesse interfaciale élevés et n'a aucun problème d'émulsification ou de desémulsification comme rencontré dans les systèmes de MLE.

Les avantages de la technique d'extraction par les MLS sont : la facilité d'utilisation, une quantité minimale de solvant ou de support, un fonctionnement continu, des flux relativement élevés et des coûts d'investissement et d'exploitation faibles.

2.1.1. Composition des membranes liquides supportées

Elles se composent de deux constituants principaux :

- D'un support polymérique microporeux sous forme de films minces (ou feuilles) de pores, de porosité et d'épaisseurs différentes. Ces films peuvent être constitués d'acétate de cellulose, de polypropylène, etc., avec diverses dénominations commerciales ou de matériaux inorganiques, tels que le verre ou l'acier inoxydable poreux [17, 29, 43].
- D'un complexant pour assurer la reconnaissance moléculaire et le transport facilité des substances. L'extractant (transporteur) organique et le diluant sont maintenus dans les pores de la membrane.

La phase organique (MLS) est placée entre deux phases aqueuses : phase (I) ou d'alimentation et phase (II) ou de réception.

2.1.2. Mécanisme de transport à travers les membranes liquides supportées

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 à travers la MLS s'effectue selon les étapes suivantes [44] :

- 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.

i). Paramètres affectant l'efficacité du transport à travers une membrane-liquide-soutenue

Il existe deux types de paramètres : internes et externes.

a. Internes :

La nature chimique et la conformation structurale du complexant, l'épaisseur de la membrane, la nature du support, la nature du solvant.

b. Externes :

Ils sont liés à la composition et la concentration des phases source et réceptrice, la température et le pH.

2.2. Membranes polymériques plastifiées MPP

Récemment, les membranes MPP ont attiré une attention considérable dû à leurs avantages par rapport aux membranes MLS et MLE pour le transport des ions métalliques [45, 46].

Un des aspects importants des MPP est la distribution du ligand organique dans la matrice du polymère, qui détermine leur efficacité de transport.

Le système est constitué essentiellement d'un transporteur piégé dans une matrice polymérique plastifiée à l'aide d'un plastifiant approprié.

Dans ce cas la phase membranaire est composée d'un transporteur et d'un plastifiant mélangé avec le polymère de base déjà solubilisé dans un solvant approprié. Elle est utilisée pour maintenir la séparation des phases aqueuses (source et réception) en contrôlant le transport des constituants d'une manière spécifique.

Ces MPP offrent une stabilité à long terme, un transport rapide d'ions métalliques, une sélectivité élevée et une facilité de mise en œuvre [46, 47]. Elles sont appliquées à l'extraction d'ions métalliques et de petites molécules organiques [45].

Une MPP est composée, généralement, de trois composantes principales, le support, le transporteur et le solvant. Le transport est principalement affecté par les caractéristiques physico-chimiques de ces trois composantes [46].

De nombreux travaux sur le transport facilité de divers ions par les MPP ont été rapportés pour l'extraction des métaux comme celle de O. SENHADJI et al, qui a utilisé des membranes polymères plastifiées à base de triacétate de cellulose (TAC) et de chlorure de polyvinyle (PVC) contenant l'Aliquat 336 comme transporteur et le 2-nitro phényloctyl éther (2-NPOE) comme plastifiant, pour l'étude de l'extraction du Cr (VI), en milieu aqueux [48].

Prasanta K. MOHAPATRA et al ont développé une MPP à base du TAC contenant le DtBuCH₁₈C₆ comme transporteur et le NPOE comme plastifiant pour le transport sélectif du Sr²⁺ à partir d'un milieu nitrique [49].

2.2.1. Différents constituants d'une membrane polymérique plastifiée MPP

a) Polymère de base

Les polymères de base jouent un rôle important en fournissant de la force mécanique aux membranes. Malgré le nombre de polymères actuellement utilisés dans de nombreux usages industriels, le chlorure de polyvinyle (PVC) [46, 50-52] et le triacétate de cellulose (TAC) [46, 53-55] sont les deux polymères majeurs utilisés dans la plupart des études concernant les membranes MPP menées jusqu'à présent.

KOZLOWSKI et WALKOWAK [56] ont comparé les flux de transport du chrome (VI) obtenus par les MPP à base de PVC et de TAC contenant le trioctylamine (TOA) comme extractant, ils ont observé une efficacité plus faible de transport à travers les MPP de chlorure de polyvinyle (PVC) poudre faible concentration en TOA.

La meilleure efficacité de transport qui a été enregistrée pour la membrane à base de TAC a été attribuée au caractère plus hydrophile du TAC.

b) Plastifiant

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

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

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

Il est rapporté que l'ajout du plastifiant améliore la compatibilité du support avec le polymère, et améliore son élasticité par la création d'une solution polymère [46, 57].

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, par mieux, le 2-nitrophényl octyl éther (2-NPOE) et le 2-nitrophényl pentyl éther (2-NPPE) ont été utilisés dans la majorité des études [46].

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

c) Transporteur

Le transport à travers les MPP se fait grâce à un extractant qui joue le rôle d'un 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 ions métalliques [46].

2.2.2. Mécanisme de transport à travers les membranes-liquides-plastifiées

Les membranes polymères plastifiées MPP ou MPI présentent un mécanisme de transport différent de celui des MLS, dans ce cas le transporteur ne se déplace pas librement dans la membrane comme dans le cas des MLS, car il est chimiquement lié dans la matrice polymère. On dit qu'il est immobilisé en site fixe. La diffusion du soluté s'effectue par des transferts successifs d'un site à un autre (chained carrier).

CUSSLER et al [58] atteste qu'une diffusion facilitée peut aussi s'effectuer par le transporteur lié chimiquement à la matrice membranaire, s'il garde une certaine mobilité à l'intérieur de la membrane. Le mode qui a été proposé lors de cette étude montre l'existence d'un seuil de percolation, c'est-à-dire une concentration suffisante en complexant pour constituer une chaîne continue de sites permettant le transport.

Le mécanisme de saut de sites fixes a été retenu par certains auteurs [59, 60, 61] (Figure 2.3).

WHITE et al [46, 62] ont développé une idée proche de celle de CUSSLER et al [58], lors de l'étude du transport des saccharides à travers les MPP formées de TAC.

L'existence d'un seuil de percolation soutient l'idée de sites fixes, cependant la diminution de la constante de diffusion en fonction de l'augmentation de la taille du saccharide, du transporteur (TOA) et contre-ion (anion lié au transporteur), indique qu'un mécanisme de diffusion est impliqué lors du processus de transport.

À cet effet, ils ont proposé un mécanisme de saut de sites mobiles (mobile-site-jumping) où le saccharide est relayé le long d'une séquence de paires d'ions de transporteur.

La membrane polymère à inclusion s'organise progressivement comme une membrane liquide supportée à l'amplification des interactions préférentielles entre le transporteur et le plastifiant.

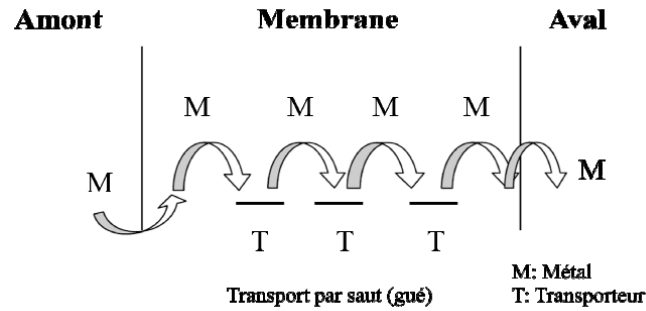


Figure 2.3: Schéma du mécanisme de transport à sites fixes dans une MPP [46]

CLAUDIA et al. [46, 63-64] ont proposé un mécanisme de transport (Figure 2.4) pour les ions de Cd(II) et Pt(IV) dans un milieu chloruré à travers la membrane MPP à base de TAC, contenant l'Aliquat 336 et Lasalocide A comme transporteurs respectifs de ces deux ions. Ils ont montré que lorsque la concentration en transporteur augmente, des microdomaines liquides coalescent pour former une sorte de réseau de chemins continus qui arrivent à joindre les deux interfaces. Plus les chemins de transport du complexe sont courts et organisés plus le flux de transport est important [46, 65].

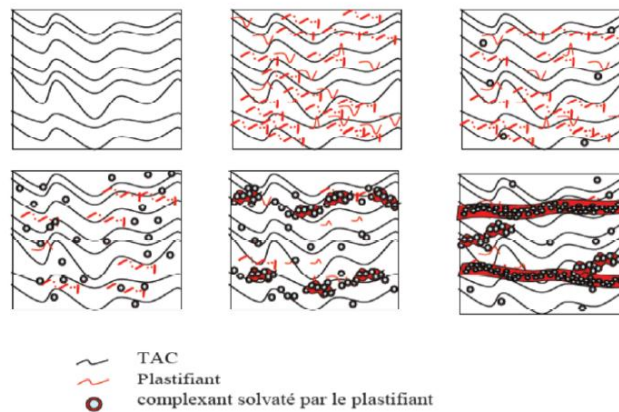


Figure 2.4: Schéma du mécanisme de transport contrôlé par la diffusion dans une MPP

2.3. Membranes liquides à émulsion

Dans le cas des membranes liquides à émulsion (MLE), le transport facilité s'effectue selon les étapes suivantes :

- 1) La phase réceptrice est mise en contact avec la phase membranaire contenant un tensio-actif et l'extractant.

Le tensio-actif est choisi de manière à obtenir une émulsion eau dans huile qui assure l'encapsulation de la phase aqueuse dans la phase organique.

2) La phase d'alimentation est mise en contact avec l'émulsion. Cette étape consiste à mettre en contact les gouttelettes avec la phase d'alimentation à l'aide d'une agitation plus douce que lors de la première étape. Le transfert des constituants s'effectue de l'extérieur vers l'intérieur.

La solution organique entoure alors la solution aqueuse sous forme de gouttelettes, formant ainsi un très grand nombre de micro-membranes.

Ces membranes MLE présentent l'avantage d'augmenter considérablement la surface de contact entre les deux phases aqueuses (I) et (II) et ainsi, d'augmenter la vitesse de transport. Des flux élevés avec une possibilité d'une récupération totale et pas de production de boues (technologie environnementale) [66].

Malgré leur grande efficacité, les membranes liquides à émulsion sont peu utilisées car elles présentent des inconvénients liés à la formation et à la stabilisation de l'émulsion et à la récupération du soluté dans la phase réceptrice qui nécessite la déstabilisation de l'émulsion [65].

2.4. Membranes liquides-gels

Plusieurs types de polymères de base ont été utilisés dans l'élaboration de ces membranes. Le polystyrène sous forme de billes [67, 68], des polymères de type styrène-divinylbenzène [69, 70], les mousses polyuréthanes [71-78] et le caoutchouc silicone [79] ont été les premiers à être utilisés. Des polybutadiènes réticulés type BR₁ et BR₂ ont été aussi utilisés [80-82] ainsi que le polydiméthylsiloxane PDMS [83, 84] etc....

CHAPITRE 3

TRANSPORT ET DIFFUSION DES ESPÈCES CHIMIQUES À TRAVERS LES MEMBRANES LIQUIDES

Introduction

Le transport facilité d'une espèce « X » à travers la 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 d'espèces:

- Le ligand est soluble dans la membrane,
- Il peut se former un complexe entre le ligand et 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 vers l'interface,
- La complexation du soluté par le ligand à l'interface,
- La diffusion du complexe formé dans la membrane.
- 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 sont donc les plus limitantes, en raison de la taille de la membrane et également en raison du ralentissement de la diffusion qu'il peut provoquer.

3.1. Rappel du traitement mathématique du phénomène de diffusion

3.1.1. 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 :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(D_{diff} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad 3.1$$

Avec D_{diff} : coefficient de diffusion.

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

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D_{diff} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad 3.2$$

Cette équation est appelée deuxième loi de Fick. Le coefficient D_{diff} , 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 :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D_{diff} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad 3.3$$

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

$$\frac{dn}{dt} = -D_{diff} S \frac{dC}{dx} \quad 3.4$$

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

En régime stationnaire :

$$\frac{dC}{dx} = \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

Nous pouvons alors définir un flux J tel que :

$$J = D_{diff} \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad 3.5$$

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 membranes.

3.1.2. Mesure des coefficients de diffusion dans les membranes-liquides-Étude de passage de l'espèce diffusante ou des complexes "soluté-ligand" à travers la membrane liquide polymérique

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

$$J = \frac{D_{diff}}{e} [espèce à transporter]_A - [espèce transportée]_R$$

Avec :

D_{diff} : coefficient de diffusion de l'espèce ou des complexes dans la membrane,

e : épaisseur de la couche non agitée, égale à l'épaisseur de la membrane,

$[espèce à transporter]_A$: concentration de l'espèce diffusante ou du complexe à transporter se trouvant dans la phase d'alimentation,

$[espèce transportée]_R$: concentration de l'espèce diffusante ou du complexe à transporter dans la phase réception.

Puisqu'au départ nous avons :

$$[espèce à transporter]_A \gg [espèce transportée]_R$$

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

$$J = \frac{D_{diff}}{e} [espèce à transporter]_A \quad 3.6$$

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

$$J = \frac{V_R}{\Delta t \cdot S} \Delta [espèce transportée]_R$$

S : Surface de contact entre la membrane et la phase réceptrice,

V_R : Volume de la phase réceptrice,

$\Delta [espèce transportée]_R$: 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 est calculé à partir de l'équation de ci-dessus (3.6).

Dans ces calculs, nous supposons que la distance parcourue dans la membrane égale à son épaisseur.

En réalité, l'espèce transportée ou les complexes " substance-ligand " ne diffusent pas forcément de façon rectiligne à travers la membrane, mais suivant une allure tortueuse en raison de la structure de la membrane polymérique.

Ainsi, D_{diff} : 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 :

$$(\%) \text{ Diffusion} = \frac{[\text{espèce transportée}]_R}{[\text{espèce à transporter}]_{ini}}$$

3.1.3. Calcul du coefficient de perméabilité

Le flux moyen à travers une membrane liquide de perméabilité P transportant l'espèce chimique d'une solution stock contenant l'espèce à la concentration initiale C_{ini} peut être calculé par la relation suivante :

$$J = P \cdot C_{ini} \quad 3.7$$

Avec :

$$\ln \frac{C_{ini}}{C_t} = P \cdot \frac{S \cdot t}{V_A} \quad 3.8$$

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 :

$$\ln \frac{C_{ini}}{C_t} = f(t) \quad 3.9$$

3.2. Types de transport, modèles proposés

Le transport d'une espèce M d'une phase à une autre peut se faire par diffusion des molécules individuelles ou par un flux induit de concentration, un courant électrique, une température, une pression ou autres gradients. Nous nous limitons dans ce travail à l'étude du flux de diffusion créé par un gradient de concentration où l'espèce M diffuse à travers la membrane suivant la première loi de Fick :

$$J_M = \frac{\Delta n_M}{S \times \Delta t} = \frac{D_{diff} \times \Delta C}{e} = P \times \Delta C \quad 3.10$$

J_M : Flux molaire ($moles.cm^{-2}.s^{-1}$),

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

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

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

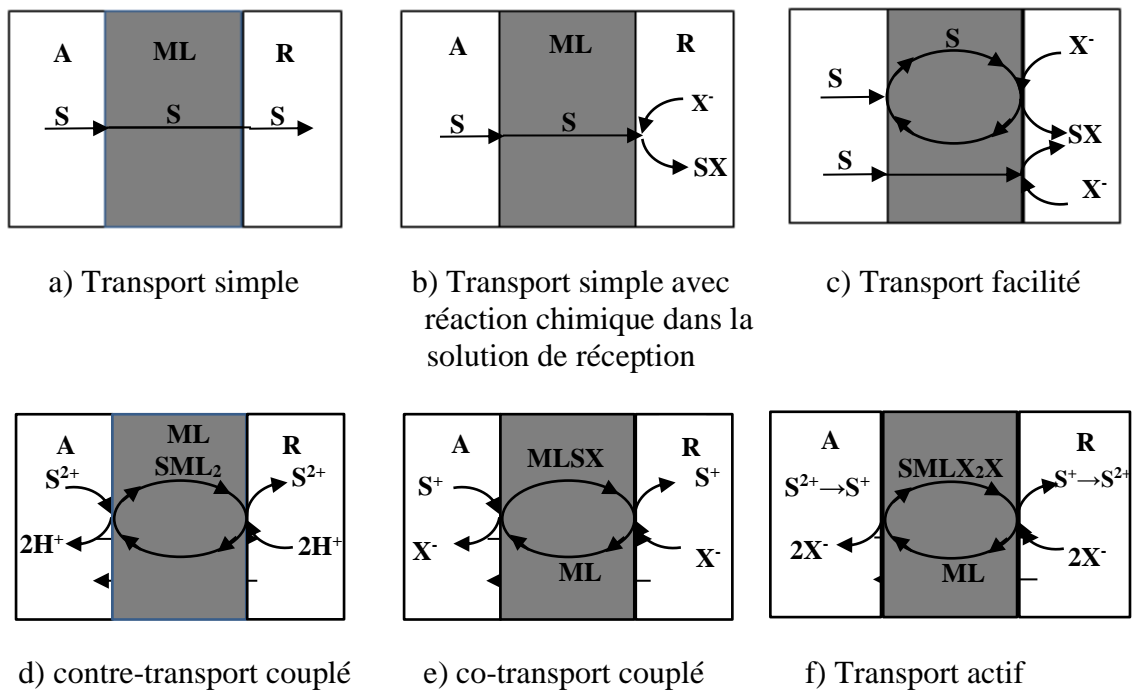
e : Épaisseur de la membrane,

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

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

Classification des ML selon les mécanismes de transport

Selon les mécanismes de transport, les techniques de ML peuvent se diviser en six mécanismes de base de transport, schématiquement représentés sur la figure suivante 3.1.



S est le soluté à séparer ; X sont les anions co-transportés ; ML est la membrane liquide ; A est la solution d'alimentation et R est la solution de récupération [85].

Figure 3.1 : Schémas de mécanisme de transport de soluté à travers des membranes liquides

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

a) Transport facilité simple

Dans le cas du transport passif simple, la membrane est un solvant simple sans complexant et le transport dépend de la solubilité du soluté dans la membrane.

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 transport réagit réversiblement et sélectivement avec le soluté.

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.

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 ou plusieurs 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.

Application du modèle diffusionnel à la perfusion

L'application du modèle diffusionnel à la perfusion nécessite d'abord qu'un certain nombre de conditions fondamentales soient réunies :

- le modèle diffusionnel ne peut recevoir d'explication que si l'on admet l'existence d'une contrainte extérieure qui augmente le désordre par une augmentation de l'entropie.
- du point de vue purement phénoménologique, le transfert de l'espèce diffusante s'effectue par des séquences de sauts ou de migrations par suite d'un gradient de concentration. Il est donc nécessaire que la substance diffusante soit en concentration faible dans sa matrice.
- l'existence d'un gradient de concentration ou potentiel chimique donne naissance à un flux de matière, le transport s'effectuant des régions les plus concentrées vers celles qui le sont moins.

Des conditions thermodynamiques [86-89] à partir des déplacements quadratiques moyens, permettent de considérer que le flux de la substance diffusante traversant une surface S pendant l'unité de temps est égal à l'excès de particule :

$$\Delta n = \Delta n_1 - \Delta n_2 \quad 3.11$$

Les considérations thermodynamiques et cinétiques permettent de démontrer rigoureusement que la diffusion obéit à la seconde loi de Fick si :

- les particules étudiées sont animées de mouvements aléatoires justiciables du calcul de probabilités.
- leurs conditions de déplacement sont statistiquement isotropes.

En définitive, la diffusion d'une espèce particulière obéit d'autant mieux à la loi de Fick que l'on rapproche de l'homogénéité chimique.

Pour remplir ces conditions fondamentales, nous supposons que la diffusion s'effectue sous forme de solutions aqueuses à travers le grain polymérique. Rien dans les processus chimiques ou physiques ne s'oppose à cette hypothèse qui assure, à elle seule, la validité de l'utilisation de la loi de Fick [86].

En raison des considérations thermodynamiques précédentes, le gradient de concentration doit être faible. En effet, MOREAU [86, 90] a montré que si le gradient de concentration est élevé, l'activité des molécules varie d'un point à l'autre. La condition d'isotropie n'est pas respectée, de sorte que la loi de Fick ne s'applique pas.

La perfusion s'effectue par des solutions diluées. La concentration de l'espèce considérée est généralement assez faible.

Partant de l'équation du flux et en appliquant le principe de la conservation [86, 91, 92] ainsi que la variation de la concentration par rapport au temps, et pour une diffusion dans les trois directions de l'espace :

$$J = -D_{\text{diff}} \frac{\partial C}{\partial x} \quad 3.12$$

on obtient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{\text{diff}} \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{\text{diff}} \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{\text{diff}} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad 3.13$$

Lorsque le coefficient de diffusion est constant, cette équation devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{diff}} \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] \quad 3.14$$

Où :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{diff.}} \text{div. grad } C = D \cdot \nabla C \quad 3.15$$

L'équation 3.14 est connue sous le nom de deuxième loi de Fick.

Dans le cas de la perfusion, on suppose que le lit (membranaire) est constitué par un empilement désordonné des billes polymériques sphériques constituant la MLG où nous pouvons utiliser l'expression de la loi de Fick en coordonnées sphériques en supposant que la diffusion est radiale :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[D_{\text{diff.}} \cdot r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad 3.16$$

et pour un coefficient de diffusion supposé constant :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{diff.}} \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad 3.17$$

Mécanismes du phénomène de diffusion par perfusion

D'une manière générale, on peut imaginer que la diffusion s'effectue selon trois processus : la diffusion en volume, la diffusion aux joints de grains et la diffusion superficielle.

a) Diffusion en volume

Elle suppose que la substance est répartie à l'intérieur du grain. Ce type de diffusion est celui qui se prête le mieux aux solutions mathématiques en raison des possibilités de simplification et de résolution de la loi de Fick.

b) Diffusion aux joints de grains

Les joints de grains, régions dans lesquelles le réseau est particulièrement perturbé, jouent un rôle important dans les phénomènes de diffusion. En particulier, les vitesses de diffusion dans les joints de grains sont beaucoup plus grandes que dans le volume des grains.

Les solutions mathématiques proposées correspondent à des modèles considérés idéaux, très éloignées de la réalité, mais qui, moyennant un certain nombre d'hypothèses simplificatrices, peuvent être adaptées aux problèmes réels avec une très bonne approximation.

On considère généralement le joint de grains comme un milieu continu dans lequel on peut appliquer les lois classiques de la diffusion. Cette approximation, qui ne se justifie que

si le joint inter-granulaire sépare des grains fortement désorientés, permet d'aboutir à des coefficients de diffusion D_j très différents du coefficient de diffusion en volume D_v [86, 93].

c) Diffusion superficielle

La diffusion superficielle est le dernier phénomène qui se manifestera à la surface d'un solide lorsque la variation du gradient de concentration est insuffisante pour provoquer soit une diffusion par les joints, soit par le volume des grains.

L'aspect théorique des échanges à la surface d'un solide constitue un problème délicat en raison de plusieurs facteurs :

- l'atmosphère (ou la solution) environnant le solide,
- les réactions possibles de cette atmosphère (ou de cette solution) avec le solide,
- la présence de joints de grains qui débouchent à la surface.

D'une façon générale, pour un solide, l'importance des coefficients de diffusion superficielle D_s aux joints D_j et en volume D_v a été établie comme suit [86, 94, 95] :

$$D_s \gg D_j \gg D_v$$

CHAPITRE 4

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

4.1. Extraction par les membranes-liquides-supportées

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

Aharon M. EYAL et EYAL BRESSLER [96] 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 aminés.

W. CICHY et al. [97] 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. [98] 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.

K. CHAKRABARTY et al. [99] 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 ont été élaborés.

Y. LIU et al. [100] a 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, est 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 diffusionnel 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 [101] pour le transport de l'acide fumarique en utilisant le trialkylamine (NR_3) comme agent extractant-transporteur.

D. EASWARAMOORTHY et al. [102], a 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 (D_2EHPA) 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 [103-109] 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 et le transport de l'espèce extraite à travers ces MLS.

A.A. AMIRI et al. a étudié l'extraction et le transport des ions d'argent à travers une MLS imprégnée par le ligand calix 4 pyrroles [110]. Ce même transporteur a été utilisé par F.T. MINHAS et al., dans l'étude de la cinétique du transport facilité de Cu(II) [111].

Une autre étude de I. AIT KHALDOUN [65] a fait l'objet d'un travail intéressant, qui a porté sur l'optimisation du transport des cations Cu(II) , Zn(II) et Cd(II) par le tri-n-butylphosphate (TBP) comme complexant.

L'équipe de Y. YILDIZ et al. (2015) [112] a testé des MLS préparées à partir des films hydrophobes microporeux de polypropylène, Celgard 2500, contenant un mélange de deux extractants, le TBP et l'Alamine 308 (tri-iso-octylamine, TIOA), en présence du diluant, le chloroforme, sur la séparation sélective du Cobalt à partir d'un mélange de Cobalt et de Nickel équimolaire et non équimolaire, en milieu acide. Les conditions optimales et les coefficients de perméation (P) et les flux initiaux de transport du Cobalt ainsi que le facteur de séparation ont pu être déterminés.

F. J. ALGUACIL et al. a suivi le transport des ions Au(CN)^{2-} à travers une MLS en utilisant un mélange de l'amine Primene JMT et le phosphine oxide Cyanex 923 [113].

Un groupe de chercheurs indiens [24, 114-117] a utilisé différents extractants et différents supports polymériques pour la préparation des MLS en présence de plusieurs diluants afin d'étudier l'extraction et le transport de différentes espèces métalliques présentes dans les rejets industriels (Mn(II), Ag⁺, Pb²⁺ et Tl³⁺). Le travail s'est porté sur le transport simple des métaux et couplé.

L'extraction de Cu (II) par la MLS de PTFE plane imprégnée par l'acide D₂EHPA dans le kérosène a été étudiée sous l'effet des paramètres opératoires. La caractérisation de la membrane a été effectuée en déterminant : le flux du transport, le coefficient de diffusion et la perméabilité des complexes extraits [118].

Plusieurs études [119, 120-123] ont montré que les MLS constituées d'extractants spécifiques, sont aussi très efficaces pour le transport facilité de quelques espèces organiques (sucres, acides organiques...etc.) ainsi que dans le cas de la séparation de leurs mélanges.

S. AZZOUG et al. [124] a constaté que lors de l'étude de l'extraction et le transport facilité du Plomb et du Cadmium à travers une MLS constituée de polypropylène de type Celgard en utilisant le tributylphosphate (TBP) et le tri éthyle hexyl phosphate (TEHP) comme transporteurs, le TBP représente le meilleur extractant et transporteur du Plomb et du Cadmium en présence du chloroforme comme meilleur solvant. Le Cadmium est mieux extrait que le Plomb par les deux extractants. La membrane ayant la plus faible épaisseur et la plus grande porosité qui a donné les meilleurs rendements de transfert des ions Cd²⁺ et Pb²⁺ à travers la MLS Celgard 2500.

Les MLS peuvent être potentiellement utilisées dans diverses applications en particulier pour l'extraction spécifiques des substances à partir des mélanges d'une ou de plusieurs espèces, pouvant être toxiques, à partir des rejets industriels.

Une raison majeure de l'utilisation limitée de SLM à grande échelle industrielle est la stabilité ou la durée de vie qui, en général, est trop faible pour des applications commerciales. C'est peut-être une motivation majeure pour le développement des PIM [125].

Dans les SLM, la force capillaire ou la tension interfaciale est responsable de la fixation (liaison) de la phase liquide membranaire dans les pores chargés en extractant [45, 126, 127]. Cette forme de force d'adhérence est toutefois faible et la décomposition de la membrane peut facilement se produire par l'intermédiaire de plusieurs mécanismes de déstabilisation, y compris les forces de cisaillement latérales, la formation d'émulsion et le lessivage de la

phase liquide membranaire vers la phase aqueuse qui peut être aggravée par un écoulement osmotique [45, 126, 127].

Par contre, dans les PIM, l'extractant, le plastifiant et la membrane de base sont bien intégrés dans un film mince relativement homogène [125].

4.2. Extraction par les membranes-liquides-plastifiées ou les membranes polymère à inclusion

Un certain nombre d'études ont été menées sur les MLV, MLE et MLS pour l'extraction et le transport de composés organiques, il y a seulement quelques études de ce type impliquant les MPI, qui sont limitées principalement aux hydrates de carbone.

Le tableau de ci-dessous (Tableau 4.1) illustre les différentes utilisations des MPI pour le transport des composés organiques [128].

Tableau 4.1 : Utilisation des MPI pour le transport des composés organiques [128]

Polymère	Plastifiant	Composé organique	Extractant (Transporteur)	Phase source	Phase réceptrice
CTA	2-NPOE ¹ ou TBEP ²	Fructose, glucose, Saccharose	TOMA-Cl	0,1 M Phosphate de sodium	0,1 M Phosphate de sodium
			TOMA-Cl	0,1 M Espèces cibles	de sodium
CTA	2-NPOE	Phénylalanine, leucine, alanine, dopamine	TOMA-Cl	0,1 M Phosphate de sodium 0,1 M Espèces cibles	0,1 M Phosphate de sodium
PVC	2-NPOE	Thiourée	TOMA-Cl	0,29 M HCl. 0,25M thiourée	0,29M HCl
CTA	2-NPOE	Acide lactique	TOMA-Cl	Lactate et NaCl	3 M NaCl
CTA	2-NPOE	Glucose, Saccharose	TOMA-Cl	0,1 M de Phosphate de Sodium	0,1M Phosphate de sodium
			TOMA-DHP ³ TOMA-DBP ⁴	0,1 M Phosphate de Sodium Espèces cibles	0,1M Phosphate de sodium

¹2-nitrophényloctyl éther; ²tris(2-butoxyethyl) phosphate; ³TOMA-dihexadecyl phosphate; ⁴TOMA-dibutyl phosphate

On peut citer aussi que le travail de F. OUGHLIS-HAMMACHE et al. [129], qui s'est 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 saut « jumping » d'un site CD vers un autre.

O. AROUS et al. [130] a utilisé une membrane de triacétate de cellulose dopée par les deux extractants organophosphorés le DEHPA et le TOPO en présence de deux plastifiants: le 2-nitro phényle octyl noté (NPOE) ou le tri éthylhexyl phosphate noté (TEHP), dans le but d'étudier le transport facilité des ions de Pb(II) et Cd(II) à partir des solutions aqueuses d'alimentation de nitrate. Le meilleur transport de Pb(II) et Cd(II) a été observé dans le cas de DEHPA à pH=1-2.

I. AIT-KHALDOUN [65] a présenté un travail sur l'optimisation du transport des cations Cu(II), Zn(II) et Cd(II) par le tri-n-butylphosphate (TBP) à travers les membranes d'affinité où la MPP est constituée par des feuilles plates de triacétate de cellulose TAC en présence de TBP comme extractant et plastifiant en même temps.

N. SABBA et al. [131] a montré que les expériences du transfert du plomb à travers les nouvelles membranes ont montré que les flux augmentent considérablement avec la concentration du transporteur pour atteindre un maximum à partir de 10^{-3} M. D'autres paramètres caractérisant le transport (concentration initiale du métal et le pH) ont été déterminés. Un bon rendement d'élimination du plomb a été obtenu dans la gamme de pH très acide ($1 \leq \text{pH} \leq 2$).

M. BACZYNSKA et al. [132] 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 trihéxyltétradécylphosphonium (Cyphos IL101) et le phosphinates de bis (2, 4, 4-

triméthylpentyl) ; (Cyphos IL104) en présence de l'éther o-nitrophényloctyl (NPOE) comme plastifiant.

Des membranes liquides plastifiées MPIs à base de PVC et de TAC [48] ont montré une grande efficacité d'extraction du Cr (VI) en milieu aqueux atteignant les 90%. Des perméabilités de transport de $13.7 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et $11.8 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ont été enregistrées respectivement avec les MPIs à base de PVC et de TAC. Le 2-NPOE s'est avéré être le plastifiant de choix pour l'élaboration des MPIs.

Une MPI a été appliquée avec succès pour récupérer le colorant vert de malachite des eaux usées. L'efficacité d'extraction dépassant 99%.

La MPI est constitué de PVC, de bis-(2-éthylhexyl) phosphate (B2EHP) comme extractant-transporteur et le dioctyle phtalate (DOP) en tant que plastifiant [133].

B. POSPIECH [134] a préparé des membranes polymère à inclusion PIM contenant un mélange de TOPO et d'Aliquat 336 comme support ionique et a étudié le transport facilité des ions Zn(II) et Cu (II). L'influence de la composition membranaire sur la cinétique de transport de Zn(II) et Cu (II) a été évaluée. Les ions Zn(II) étaient transportés préférentiellement à partir des solutions aqueuses contenant du Cu(II) et plus de 87% des ions Zn(II) ont été efficacement récupérés à partir de la solution de la phase source de HCl 0,5 M à travers PIM dans du H₂SO₄ 0,5 M comme phase de réception.

Y. YILDIZ et al. (2016) [135] 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 0,2 mL, pH de la solution d'alimentation de 4, vitesse d'agitation de 900 tr/min, une solution de réception de 1 M NH₃ + 1 M TEA avec 0,5 M de complexant (transporteur NH₄SCN) en présence de 25% m/m de TBP.

L'étude du transport du phénol à travers une MPI à base de PVC contenant le N, N-di (1-méthylheptyl) acétamide (N503) comme transporteur, à partir des solutions aqueuses, a révélé que la cinétique du transport du phénol suit le model de premier ordre [136]. 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 à 45 °C.

Récemment [137], les propriétés des membranes MPI vis-à-vis de la récupération sélective des ions de K^+ par rapport aux ions compétitifs typiquement présents dans l'urine (Na^+ et NH_4^+) ont été étudiées. Le meilleur flux a été observé lorsque le rapport massique de 2-nitrophényl octyl éther (2-NPOE) utilisé comme plastifiant au triacétate de cellulose (TAC) utilisé comme polymère de base était de 0,25. Le flux le plus élevé a été obtenu avec une teneur de 24,8% en poids de dicyclohexane-18-couronne-6 (DCH18C6) utilisé comme transporteur (ligand), bien que la sélectivité la plus élevée ait été observée avec une teneur de 14,0% en masse de DCH18C6. L'étude du mécanisme de transport intervenant dans le système a été effectuée afin de connaître s'il était basé sur le co-transport d'un contre-ion ou d'un échange d'ions. Deux différentes phases de réception (eau ultrapure et HCl 100 mM) ont été testées. Les résultats obtenus suggèrent que les mécanismes de transport des cations et des anions à travers les MPI synthétisées est de type co-transport. La membrane s'est détériorée et a perdu ses propriétés lorsque la phase de réception était acide ; cela était dû probablement à l'hydrolyse du TAC. Le flux et la sélectivité les plus élevés ont été observés dans l'eau ultrapure comme phase réceptrice.

On peut s'attendre à ce que les 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 MPI 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...

4.3. Extraction par les membranes liquides gels

Ce sont les chercheurs anglais qui avaient eu la première idée d'immobilisation des solvants d'extraction par absorption sur des polymères faiblement réticulés dans les années 50 [67]. Cette invention décrit l'extraction du cuivre en milieu sulfurique par des gels préparés à base de billes de polystyrène réticulé imprégnées par de la dithizone en solution dans le tétrachlorure de carbone. Le même polymère gonflé dans une solution de dithiol dans le tétrachlorure de carbone est utilisé pour la séparation du cadmium, du plomb et de l'étain en milieu chlorhydrique. Dans ce procédé, le gel est placé dans des colonnes.

Un brevet américain est apparu sur la base de cette idée [68]. Des gels extractants obtenus par imprégnation des billes de polystyrène réticulé avec des solutions de TBP dans le tétrachlorure de carbone ou le kérosène, ont été utilisés.

Mais, depuis ces deux brevets, très peu de travaux traitant de l'extraction liquide-gel, sur un plan fondamental notamment, sont apparus, malgré les études extensives et les nombreuses applications de l'extraction liquide-liquide [68, 138-142].

Des chercheurs japonais ont repris la même idée dans les années 70 [143-146]. Ils ont étudié l'extraction liquide-liquide du mercure, du cobalt, du zinc et du plomb en utilisant des gels préparés à base de billes de polystyrène réticulé, gonflées dans des solutions de dithizone ou de thiothényltrifluoroacétone dans le chlorobenzène.

Afin d'extraire le cobalt et le cuivre à l'état de traces [147], ces chercheurs ont utilisé des gels préparés par absorption de solution de 1-nitroso-2-naphtol dans le chlorobenzène sur du polystyrène réticulé.

Ces auteurs signalent qu'une difficulté est apparue avec un extractant parmi tous ceux qu'ils ont utilisés. Il s'agit d'un extractant aminé, l'Aliquat 336 (chlorure de méthyltrioctylammonium) en solution à 2% dans le chlorobenzène. En effet, le polymère en gonflant absorbe préférentiellement le diluent par rapport à l'extractant. Ainsi, la concentration finale de l'extractant aminé dans le gel est égale au quart de sa concentration initiale dans la solution surnageante [143].

Des chercheurs égyptiens [148, 149] se sont intéressés à l'extraction de l'uranium, du thorium, du cérium et du cobalt en milieu nitrique. Les gels extractants hydrophobes ont été préparés par gonflement du divinylbenzène-styrène dans l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique en solution dans le nitrosobenzène. L'utilisation de ces gels sous forme de billes dans des

colonnes permet la séparation du thorium, cérium ou cobalt à partir de solutions aqueuses d'uranium.

À la suite de ces travaux, un brevet [150], décrivant l'extraction liquide-gel du cuivre en milieu ammoniacal, est apparu.

Différents extractants du cuivre (β -dicétones, hydroxyoxymies, hydroxyquinolines, amines macrocycliques, éthers macrocycliques) ainsi qu'un grand nombre de polymères ont été utilisés pour préparer les gels d'extraction.

L'extraction liquide-gel des métaux précieux a été étudiée par LORET et BRUNETTE [151, 152]. Ces auteurs ont utilisé trois modes de préparation des gels. Le premier mode a consisté à imprégner du polybutadiène par des solutions d'éther couronne dans le chloroforme pour extraire l'or et l'argent en milieu cyanure. Le deuxième a consisté à gonfler du PVC dans le TBP pour extraire l'or en milieu chlorure. Des résultats très intéressants ont été obtenus, notamment l'effet de concentration observé, jusqu'à 1500 fois le volume de la membrane-gel PVC/TBP, et une quantité d'or fixée dépassant 10 % du poids de la membrane-gel.

Le troisième mode a consisté à imprégner du butadiène-styrène par des solutions de chlorure de trioctylammonium dans le toluène pour extraire du platine en milieu chlorure.

Cependant, deux problèmes sont à signaler. Il s'agit, d'une part, de la mauvaise pénétration de l'extractant aminé dans le gel et de sa mauvaise tenue dans le gel, d'autre part.

Plus récemment, les chercheurs égyptiens déjà signalés [153, 154] se sont intéressés à l'extraction de certains éléments actinides et lanthanides à partir de différents milieux acides. Ils ont utilisé des mousses de polyuréthane imprégnées de solutions d'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (HDEHP) dans le dichlorobenzène.

Cet extractant a été, aussi, utilisé par d'autres chercheurs [155, 156] après immobilisation sur des résines macroporeuses. Il s'agissait de la séparation du zinc et du cuivre à partir de solutions aqueuses en milieu sulfate.

Une autre méthode a été utilisée pour pouvoir fixer la molécule extractante sur des supports solides. Il s'agit du greffage des éthers-couronnes sur du styrène-divinylbenzène pour purifier des solutions de terres rares, contenant des traces de métaux alcalino-terreux [157, 158].

Les différentes études élaborées par notre équipe de recherche [80, 82] ont montré une extraction et une séparation, en batch, sélectives des espèces métalliques de cuivre et de l'argent par les différentes membranes-liquides-gels préparées à partir des films de polybutadiènes réticulés imprégnés par deux types d'extractants (l'acide D2EHPA et les

deux extractants solvatants TBP et TOPO) en présence de plusieurs solvants (chloroforme, kérosène, toluène...).

Le transport d'Ag (I) et Cu (II) à travers les membranes MLG préparées s'est avéré très prometteur puisqu'elles permettent de séparer et de concentrer les deux métaux à partir des solutions aqueuses mixtes chargées par ces deux métaux en co-courant puis en contre-courant sous l'effet de leur propre gradient de concentration. Cette diffusion est affectée par les paramètres opératoires tels que la concentration des extractants, le pH des solutions aqueuses, la composition de la phase organique, nature du diluant...

L'extraction des ions Cu^{2+} est plus importante que celle des ions Ag^+ . Le rendement est de 97% en contre-courant et de 65 à 75% en co-courant.

La stœchiométrie et la nature des espèces complexes formées dans la phase membranaire ont bien été élucidées en faisant appel aux différentes équations théoriques relatives au phénomène de transport des composés à travers les membranes liquide ML.

Les différentes espèces d'argent formées-extraites par HDEHP, TOPO et TBP sont respectivement de type $\overline{\text{Ag}(\text{NO}_3)_{0,6}(\text{HDEHP})_{0,4}}$ et $\overline{\text{HDEHP}}$ (espèces mixtes), et $\overline{\text{Ag}(\text{NO}_3)\text{TOPO}}$ et $\overline{\text{Ag}(\text{NO}_3)\text{TBP}}$.

Les mêmes polymères de base ont été utilisés par RIFFI et al. [81] pour la préparation des membranes MLG dans des solutions de thiocyanate de trilaurylammonium dans le n-octane comme diluant. Les résultats obtenus montrent que l'extraction du vanadium par ces MLG se heurte à deux difficultés majeures, la pénétration incomplète de l'extractant aminé dans la MLG et la mauvaise tenue du complexe métallique dans la membrane. L'utilisation de solvants polaires favorise la pénétration du sel d'ammonium dans le gel et assure sa stabilisation au contact de la solution aqueuse métallique

Les polybutadiènes ont été employés aussi lors du travail de N. BENSELAMA [159] pour l'extraction et la concentration du cadmium en système batch.

Citons le travail de BELHADJI et al [160] dont les recherches ont porté sur l'extraction liquide-gel du zinc en milieu perchlorate par l'extractant acide (D_2EHPA).

Les résultats des travaux de N. CHACHI [161], ont montré que les MLG formées de polybutadiènes sous forme de films plats réticulés à 0,1 et/ou 0,4 % de dicumyl peroxyde en présence de l'extractant neutre TBP et divers solvants, présentent une meilleure extraction du cuivre en milieu aqueux de $\text{pH} = 6$.

Des travaux de recherches ont porté sur l'extraction liquide-gel et sur la séparation du cuivre à pH=6, à partir des solutions aqueuses semblables à celles des rejets de traitement de surface de cuivre et de zinc, par des membranes MLG à base de billes en polyéthylène téréphtalate (PET), éthylène acétate de vinyle (EVA) et en polyvinyle de chlorure (PVC) [162, 163, 164].

Les polymères ont été gonflés dans le DEHPA, le TBP et le TOPO en présence de différents solvants. Ce type de MLG a montré une affinité assez élevée de la séparation du cuivre vis-à-vis du zinc dont le facteur de séparation s'éloigne de l'unité. Le polymère possédant la densité la plus élevée est celui qui concentre le mieux l'espèce extraite. L'extraction du cuivre est plus importante que celle du zinc par contre la présence de ce dernier n'affecte pas la concentration du cuivre.

Les mêmes membranes ont été testées dans le but d'un adoucissement d'une solution aqueuse de même composition et conditions physico-chimiques que celles des eaux saumâtres superficielles. Un abattement total des ions de Cl^- (100%), 57% de Calcium et 66% de Magnésium ont été obtenus [165].

Et plus récemment, un travail qui a consisté en l'élaboration des MLG à partir des films de PDMS comme polymère de base en présence de l'extractant solvant TOPO et l'Octane comme solvant en système discontinu pour extraire du phénol (PhOH), a révélé des résultats satisfaisants [166]. L'influence des paramètres opératoires sur la perméabilité des PhOH (la concentration de TOPO dans la phase membranaire et de NaOH dans la solution de réception) à travers la membrane PDMS/TOPO/Octane a fait l'objet d'une partie de cette étude. Une autre partie du travail a été consacré à la détermination de la stœchiométrie des complexes formés entre le TOPO et les molécules de PhOH. Il s'est avéré qu'une mole de TOPO solvate une mole de PhOH.

CHAPITRE 5

GÉNÉRALITÉS SUR LES ESPÈCES ÉTUDIÉES (à extraire)

5.1. Les acides humiques

Introduction

Les effluents ou liquides de percolation des décharges (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 [167, 168].

La présence de substances humiques (SH), difficilement biodégradables dites aussi réfractaires, nécessite de les concentrer (fibres immergées) et/ou de les adsorber (charbon actif) par la mise en œuvre de procédés coûteux [169]. Les scientifiques recherchent donc des alternatives permettant d'éliminer ou de valoriser ces substances.

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 [167, 170-172].

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 5.1.

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.

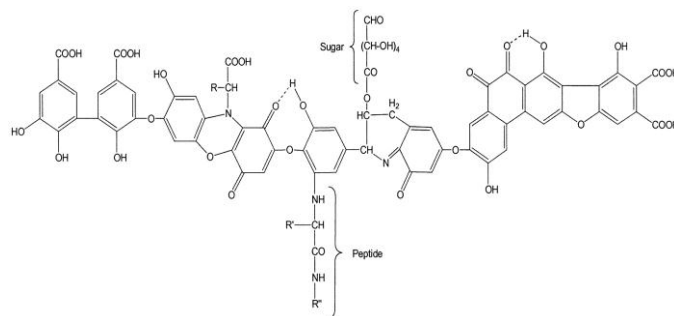


Figure 5.1: Modèle de la structure de l'acide humique selon STEVENSON, [173].

Les différentes analyses montrent que, quelle que soit leur origine (sol, eaux ou lixiviats), les substances humiques SH (Acides humiques AH et acides fulviques 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 5.1), [167].

En général, les acides humiques sont considérés comme composante la plus précieuse de l'humus [174]. 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.

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

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.), [175].

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 5.1 : Composition des acides humiques (AH) et fulviques (AF) des sols, des milieux aquatiques et des lixiviats [167, 171, 176-177]

Paramètres		AH			AF		
		Sols	Milieux aquatiques	Lixiviats	Sols	Milieux aquatiques	Lixiviats
Composition élémentaires (% 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

Effets indésirables de la présence des acides humique 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⁻¹ pour les trihalométhanes totaux dans l'eau de consommation [148].
- Fixation irréversible sur les résines anioniques de minéralisation,
- Coloration de l'eau,
- En réagissant avec les composés toxiques tels 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.

5.2. Le phénol

Introduction

La présence du phénol dans l'environnement provient des eaux résiduaires et des flux d'air rejetés lors de la production, de la transformation ou de l'utilisation du phénol [119, 178], des échappements des moteurs thermiques, de la dégradation photochimique du benzène, de la décomposition de divers déchets organiques. Il en est de même pour les raffineries (6 – 500 mg. L⁻¹, l'industrie de produits pétrochimiques (2,8 – 1220 mg. L⁻¹), pharmaceutiques et plastiques (0,1 – 1600 mg. L⁻¹), ainsi que pour les usines de cokéfaction (28 – 3900 mg. L⁻¹) et de traitement du charbon (9 – 6800 mg. L⁻¹) [119, 179-183].

Nous le trouvons ainsi dans les eaux usées des usines de transformation du charbon, des raffineries du pétrole, des industries papetières, des usines de fabrication de résines, de peintures, de textiles, de pesticides, des industries pharmaceutiques et des tanneries.

En 1650 JOHANN RUDOLF GLAUBER, un scientifique allemand découvre le phénol à l'état impur à partir de la distillation du goudron de houille. Il le décrit comme "une huile vive et rouge de sang qui assèche et guérit tous les ulcères humides". Environ deux siècles plus tard son concitoyen FRIEDRICH FERDINAND RUNGE parvient à isoler pour la première fois le phénol et il le nomme "acide carbolique".

Le phénol à cette époque est connu sous le nom d'acide phénique, d'hydroxybenzène ou d'acide carbolique. Il est de la famille des alcools aromatiques et il est présent dans de nombreux végétaux. Il a une structure moléculaire simple. Bien qu'il ait une fonction alcool, le phénol a des propriétés uniques et n'est pas classé comme un alcool, sa structure est celle d'un groupement hydroxyle –OH lié à un atome de carbone du cycle benzénique (Figure 5.2).

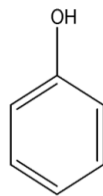


Figure 5.2: Structure de la molécule de phénol

Selon les données publiées par des organismes spécialisés reconnus pour la qualité scientifique de leurs documents (ATSDR : *Agency for Toxic Substances and Disease*

Registry, OMS : *Organisation Mondiale de la Santé*), les phénols sont des polluants à haut risque à cause de leur toxicité et la possibilité de leur accumulation dans l'environnement [119, 184]. Par ailleurs, les phénols sont classés parmi les 129 polluants majeurs inscrits dans la liste de l'EPA (US *Environmental Protection Agency*) [119, 185].

L'Union européenne (UE) considère aussi les phénols comme polluants prioritaires et la directive 80/778/EC prévoit une concentration inférieure à 0,0005 mg.L⁻¹ des phénols totaux dans l'eau potable [119, 186].

Propriétés du phénol

Le phénol C_6H_5OH pur est un solide incolore cristallisé à la température ambiante. Il est hygroscopique et a une odeur âcre et douceâtre. Sa limite olfactive est égale à 0,05 ppm [187].

Au contact de l'air ou sous l'influence de l'humidité, le phénol s'oxyde légèrement pour donner des traces de quinone. Il prend alors une couleur rose à rouge. Pour une température de 25°C et sous une pression de 1 bar, le phénol est un solide faiblement soluble dans l'eau. Il est irritant pour la peau. En solution aqueuse, le phénol est un monoacide faible dont la base conjuguée est l'ion phénolate de formule $C_6H_5O^-$. Sa solubilité dans l'eau à 25°C est inférieure à 90 g.L⁻¹. Il est très soluble dans de nombreux solvants organiques tels que l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle. Il est facilement soluble dans l'éther [187].

Toxicité et écotoxicité du phénol

Le phénol est une substance irritante et fortement corrosive. Il a une forte capacité à pénétrer dans l'organisme en traversant la peau et les muqueuses. Les systèmes cardiovasculaire et nerveux sont également des cibles.

Le phénol est classé par l'Union Européenne comme mutagène catégorie III [187]. La majorité des phénols et leurs dérivés sont des substances toxiques. Beaucoup d'entre eux sont classés comme des déchets dangereux, et certains d'entre eux sont connus ou soupçonnés d'être cancérogènes. Aussi, le phénol est répertorié sur la liste prioritaire des substances dangereuses identifiées par l'Agence pour les Substances Toxiques et le Registre des Maladies en 2007, [188].

Le phénol est facilement absorbé par la peau et les voies respiratoires et digestives. Il est reconnu pour affecter le système nerveux central et provoquer des dommages au foie et aux reins. Le contact avec la peau provoque des brûlures et même un empoisonnement pouvant mener à la mort. Le contact oculaire provoque de graves lésions pouvant résulter en

une cécité. L'inhalation de vapeurs ou de poussières de phénol peut aussi entraîner un empoisonnement. Lorsque le phénol est chauffé, il dégage des vapeurs toxiques et les risques d'incendie sont accrus. Le phénol devrait être stocké loin des oxydants forts dans un endroit frais, bien ventilé, à l'abri de la lumière et loin de toute source d'ignition. La réaction entre le phénol et le formaldéhyde est à éviter car elle est violente et même explosive.

État de l'art sur le traitement des solutions phénolées

Comme le phénol et ses dérivés sont des produits toxiques non biodégradables, ils présentent un réel problème pour les eaux polluées. Plusieurs sociétés environnementales [188] considèrent les phénols comme des polluants à traiter prioritairement, car ils sont nocifs à faible concentration pour les organismes et sont des polluants dangereux en raison de leurs effets nocifs potentiels pour la santé humaine [179].

Pour protéger la santé humaine et les écosystèmes de la haute toxicité de ces produits, un traitement efficace des eaux chargées en phénol doit être réalisé. C'est d'ailleurs une des priorités environnementales de tous les pays industrialisés.

Actuellement les effluents aqueux contenant du phénol, peuvent être traités par deux types de procédés. Au cours du traitement, le phénol peut être détruit, ou récupéré. Les techniques destructives les plus utilisées sont :

- ✓ les réactions photocatalytiques [189, 190].
- ✓ les réactions d'oxydation [191, 192].
- ✓ les réactions biologiques [193].

Les méthodes permettant de récupérer le phénol sont :

- l'adsorption [194, 195, 196].
- l'ultrafiltration [197, 198].
- Les séparations par membranes telles que la pervaporation [199] et les membranes liquides [200].

Le phénol dans les eaux usées des moulins d'huile d'olive

Les industries de l'huile d'olive, une des principales activités économiques industrielles dans les pays méditerranéens, comprenant principalement l'Espagne, l'Italie, le Portugal, la Grèce, Chypre, le Maroc, la Turquie, l'Iran, l'Algérie, la Tunisie, l'Égypte et la Palestine, conduisent à la sous-production d'effluents pollués très connus comme eaux usées issues des moulins d'olives (OMW).

Les OMW sont des sous-produits, caractérisées par la très forte concentration de matières organiques et de composés phénoliques rendant sa biodégradabilité très difficile.

Le rejet direct des OMW provoque une pollution dangereuse pour l'état écologique, à savoir la contamination des sols, la pollution des plans d'eau et l'inhibition des processus d'auto-épuration, la forte contamination en odeur des environs, ainsi que des conséquences phytotoxiques de la faune aquatique et entrave la croissance des plantes.

Les OMW sont peu dégradables à cause des substances phytotoxiques et antimicrobiennes (phénols, acides gras, etc.) qu'elles contiennent.

Souvent rejetées dans des récepteurs naturels sans aucun traitement préalable, ces effluents nuisent fortement à la qualité des eaux de surfaces.

Les polyphénols contenus dans les OMW, rejetés dans les cours d'eau de faible débit où l'échange de l'air est limité, exercent une action antagoniste sur la flore et la faune aquatique en causant souvent leur mort.

Ces substances peuvent capter facilement l'oxygène dissout, ce qui finit par rendre le milieu totalement anoxique et provoquant ainsi la mort de tous les êtres vivants par asphyxie.

L'épandage des effluents OMW sur les sols peut également poser des problèmes environnementaux. Les eaux souterraines peuvent être polluées, ce qui affecte la qualité de l'eau potable, or dans le bassin méditerranéen, les ressources en eau sont rares et leur préservation, tant quantitativement que qualitativement est capitale

Des recherches ont été menées sur les possibilités de pré-traitement des eaux résiduaire des industries d'huiles d'olive, afin de réduire les phénols et polyphénols présents dans ces eaux avant qu'elles soient traitées par des procédés biologiques traditionnels.

5.3. Le cuivre

Introduction

Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), les métaux de préoccupation la plus immédiate sont le chrome, le cuivre, le zinc, le fer, le mercure et le plomb.

Différents troubles ont été décrits comme conséquence de l'accumulation du cuivre chez les animaux et les humains. Une intoxication aiguë par le cuivre provoque une gastro-entérite sévère caractérisée par des douleurs abdominales, une diarrhée, une anorexie, une déshydratation et un choc. L'exposition chronique au cuivre est à l'origine de la maladie de WILSON, caractérisée par une cirrhose hépatique, des lésions cérébrales, une démyélinisation, une atteinte rénale, et un dépôt de cuivre dans la cornée [1].

Généralités sur le Cuivre (Cu)

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. Métal de couleur rougeâtre, il possède une haute conductivité thermique et électrique à température ambiante, le seul métal pur ayant une meilleure conductivité électrique est l'argent [201]. Sa couleur rougeâtre le diffère au même titre que l'or par la couleur généralement grise des métaux. Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. L'occurrence du cuivre natif est cependant assez faible. Cu est moyennement abondant dans la croûte terrestre pour être un métal lourd [202], on le trouve le plus fréquemment sous forme de sulfure ou de sulfosel [201].

Les modèles chimiques pour les eaux naturelles montrent que Cu reste à l'état d'ion 2+ jusqu'à un pH de 6 unités. Pour la plupart des eaux neutres, $Cu(CO_3)_2^{2-}$ et $CuCO_3$ sont également importants [203], le second est plus important entre pH 7 et 8. Ensuite, à pH au-dessus de 8 le complexe de dihydroxide de cuivre (2+) prédomine. Le cuivre forme aussi plusieurs complexes avec des ligands organiques [204].

Le tableau 5.2 rassemble les principales propriétés physico-chimiques du cuivre aux conditions de pression et température ordinaires.

Tableau 5.2 : Principales propriétés physico-chimiques du cuivre aux conditions de pression et température ordinaires.

Numéro atomique	29
Masse molaire	63,5 g. mol ⁻¹
Densité	8,9
Température de fusion	1084 °C
Température de vaporisation	2567 °C
Conductivité électrique	59,6.10 ⁵ S. m ⁻¹
Conductivité thermique	401 W. m ⁻¹ K ⁻¹
Masse volumique	8960 kg. M ³ -
Rayon atomique dans le rayon cristallin	0,1278 nm

Toxicité par le cuivre

C'est dans le monde végétal, aquatique et pour les micro-organismes que le cuivre présente une toxicité véritablement remarquable. L'utilisation de cuivre à des fins pesticides

(purification de l'eau, bouille bordelaise, ...) a conduit à un enrichissement spectaculaire de certains milieux. La toxicité du cuivre ne dépend pas uniquement de sa concentration totale dans le milieu, mais que les variables physico-chimiques et biologiques devaient être intégrées dans l'estimation de l'impact réel d'une contamination sur le vivant. Ce sont principalement la forme solvatée $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ et les petits complexes organiques capables de traverser les membranes cellulaires qui sont les plus biodisponibles. Tout facteur capable de modifier l'abondance de ces espèces labiles est susceptible d'augmenter ou de diminuer la toxicité du cuivre. Le pH, le potentiel d'oxydoréduction (E_h), et la composition et la concentration des solutés (c'est-à-dire l'activité de tous les ions dans la phase aqueuse) sont de ce point de vue des paramètres déterminants, sur lesquels il est possible d'intervenir pour atténuer l'effet d'une contamination.

Les effets d'empoisonnement du cuivre à long terme sont bien connus : l'excès de cuivre dans le sang n'est pas facilement déterminable car le cuivre est immédiatement stocké dans le foie, sous forme de protéines cupro. Lorsque l'excès de cuivre dans le sang est mesurable, cela signifie que les capacités de stockage cuivrique dans le foie sont saturées. Le cuivre perturbe alors le métabolisme du fer et provoque la stéatose hépatique et la cirrhose [205].

Différents troubles ont été décrits comme une conséquence de l'accumulation de cuivre chez les animaux et les humains.

L'intoxication aiguë au cuivre provoque une gastro-entérite grave caractérisée par une douleur abdominale, une diarrhée, une anorexie, une déshydratation et un choc.

L'exposition prolongée au cuivre peut causer une irritation du nez, de la bouche et des yeux et qu'elle provoque des maux de tête, des maux d'estomac, des étourdissements, des vomissements et des diarrhées. Intentionnellement, de fortes doses de cuivre peuvent causer des dommages au foie et aux reins [206].

Présence du cuivre dans les eaux

Le cuivre est introduit dans les eaux de manière passive, par lessivage des sols, boues de station d'épuration et déchets divers, et active, par introduction de fongicide cuprique. Il est concentré principalement dans les fractions particulières et colloïdales, le plus souvent à l'état divalent, mais occasionnellement sous forme monovalente dans les solutions et effluents riches en sulfures, cyanures et fluorures.

Sa concentration dans les eaux naturelles est de l'ordre de 3 g. L^{-1} à la dizaine, celle-ci étant plus élevée dans les eaux salées que dans les eaux douces. Au pH basique et forte

concentration, le cuivre peut précipiter. Les formes précipitées prépondérantes sont l'hydroxyde de cuivre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), la ténorite (CuO), la malachite $\text{Cu}_2[(\text{OH})_2(\text{CO})_3]$ et l'azurite $\text{Cu}_3[(\text{OH})(\text{CO})_3]$.

Lorsqu'ils sont présents, comme c'est souvent le cas dans les eaux contaminées et les effluents industriels, les phosphates peuvent également précipiter avec le cuivre, et dans les milieux anaérobiques le cuivre précipite sous forme de sulfures.

Dans les eaux naturelles, il est rarement libre mais plutôt complexé aux molécules organiques en suspension ou adsorbé sur la surface des particules minérales. Cette affinité pour la matière organique (MO) s'explique, d'une part, par la déprotonation à pH acide des groupements carboxyliques et des fonctions alcools adjacentes portées sur un carbone aliphatique (en position D) et, d'autre part, par l'excellent accord stérique entre le chélate $\text{COOH} - \text{COH} - \text{R}$ et la distance $\text{Cu} - \text{O}$ de 1,97 Å.

Le cuivre peut se rencontrer dans certaines eaux naturelles généralement à des teneurs inférieures à $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniacque, produits organiques, etc.). En dehors de pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution $0,5$ à $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($0,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), plus rarement il constitue le résidu d'un traitement des algues par les sels de cuivre.

Les rejets en cuivre

L'industrie de traitement de surface génère des rejets complexes car ils contiennent des polluants de nature diversifiée selon les procédés de fabrication utilisés, susceptibles d'interactions et dont la collecte séparative n'est pas toujours réalisable [207].

Les principaux déchets liquides issus des bains des traitements de surface comme les bains de décapage, de dégraissage, de traitement et de rinçage, sont alcalins ou acides. Ils contiennent des métaux de traitement de surface tels que le Cuivre, Nickel, Chrome, Cadmium, Zinc, ... [208].

Le rejet de bains concentrés dans l'environnement, peut être à l'origine d'une pollution accidentelle. Celle-ci se traduit souvent jusqu'à la mortalité des espèces dont la dose létale spécifique est atteinte [209, 210]. Le traitement de surface est un domaine où l'utilisation de nouvelles technologies propres comme le dépôt sous vide peut permettre une réduction importante des flux de déchets et notamment des boues.

5.4. Le calcium et le magnésium des eaux saumâtres

Introduction

Nous constatons, d'après la répartition des eaux sur le globe terrestre, que 99,3 % de l'eau (sur la terre) est soit trop salée (océans) soit située dans les régions inaccessibles (calotte glaciaire). De plus le reste de l'eau est répartie inégalement sur le globe.

Il faut donc dans certaines régions affectées de pénurie chronique d'eau (désert) envisager de réutiliser les eaux usées traitées, de traiter les eaux saumâtres ou traiter les eaux de mer.

Lorsque nous classons les eaux en fonction des quantités de matières dissoutes qu'elles contiennent, nous remarquons, pour les eaux saumâtres, que :

- ✚ les eaux saumâtres ont une salinité très variable. Il est difficile d'en donner une définition bien précise.
- ✚ celles pour lesquelles se posent les problèmes de dessalement ont une salinité comprise entre 1 à 10 g.L⁻¹ et l'on rencontre assez souvent des eaux à traiter de salinité comprise entre 1,5 et 3 à 4 g.L⁻¹.
- ✚ des compositions typiques en sels métalliques (ions métalliques) des eaux saumâtres à celle des eaux de mer tel que le sodium, le magnésium, le cadmium, ...
- ✚ en fait, la plupart des eaux saumâtres ont une salinité comprise entre 1 et 10 g.L⁻¹.

Les eaux saumâtres se présentent soit, sous forme d'eaux de surface, soit sous forme d'eaux souterraines. Leur composition chimique varie énormément d'une région à une autre et pour une même région d'une saison à l'autre. Les principaux sels qui peuvent être dissous en assez grandes quantités sont le CaCO₃, le CaSO₄, le MgCO₃ et le NaCl, etc.

Le corps humain a besoin d'apports quotidiens en calcium et en magnésium, provenant de l'eau de boisson et des aliments. Par contre, si l'eau est trop riche en ces éléments, cela peut entraîner des inconvénients : dépôts de calcaire dans les réseaux de distribution, les chaudières et les machines à laver, dépenses supplémentaires en énergie, risque de développement bactérien, risque de dissolution du plomb des canalisations, etc. [211].

Ainsi, certaines eaux, trop riches en ces éléments, doivent subir ce que l'on appelle une décarbonatation. La décarbonatation réduit le risque de formation de calcaire mais on ne supprime pas le calcaire. Elle permet l'obtention d'un compromis entre le bon équilibre minéral de l'eau et le niveau optimum de dureté.

Le magnésium

Effets nocifs

L'inconvénient le plus évident de la présence de magnésium dans l'eau potable est son effet laxatif, particulièrement lorsqu'il s'agit d'une concentration de sulfate de magnésium excédant 700 mg. L^{-1} [212]. Cependant, l'organisme humain compense cette action avec le temps. Nous avons signalé des cas d'intoxication chez des personnes âgées ayant fait un usage abusif de certains laxatifs (sulfate de magnésium) ou d'antiacides (hydroxydes de magnésium) [213]. En outre, ce groupe pourrait aussi souffrir d'une capacité réduite d'excrétion rénale [213]. Des concentrations de magnésium allant de 5 à 10 méq. L^{-1} , ($6 \text{ à } 12 \text{ mg. DL}^{-1}$) peuvent modifier le rythme cardiaque [214].

La paralysie des muscles du squelette, la réduction de la capacité pulmonaire, le coma et la mort peuvent survenir à des concentrations de magnésium de 15 méq. L^{-1} , (18 mg. DL^{-1}) dans le plasma.

Effets favorables

Certains chercheurs ont établi un lien statistique entre la consommation d'eau dure et une réduction de la mortalité [215-218]. Bien que l'unanimité ne soit pas encore faite sur ce lien de causalité, il est possible que cet effet protecteur soit dû à une substance contenue dans l'eau comme le calcium, le magnésium ou d'autres oligo-éléments.

D'autre part, il se pourrait que l'eau dure empêche la mise en solution de contaminants toxiques comme le cadmium, le plomb et d'autres qui peuvent être lessivés du réseau de distribution d'eau potable. Il est également possible que l'eau dure contrecarre les effets toxiques d'un constituant naturel de l'eau douce.

Bon nombre d'études effectuées dans différentes régions du monde ont établi un lien entre la teneur en magnésium de l'eau potable et une réduction des maladies cardiovasculaires [219, 220, 221-223].

Cependant, certains contestent que le magnésium soit le seul facteur protecteur de l'eau potable dure [216, 217].

On ne connaît pas d'effets nocifs directement attribuables au magnésium contenu dans l'eau potable. Les effets indésirables pourraient résulter indirectement de l'effet laxatif du magnésium lorsqu'il est associé à l'ion de sulfate. En conséquence, on n'a fixé aucune concentration maximale pour le magnésium.

CHAPITRE 6

MATÉRIEL ET MÉTHODES

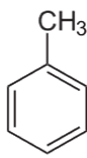


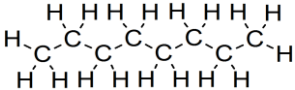
Introduction


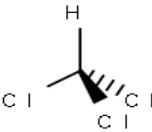
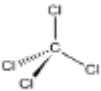
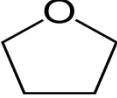
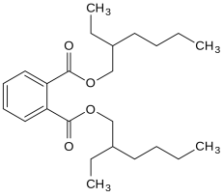
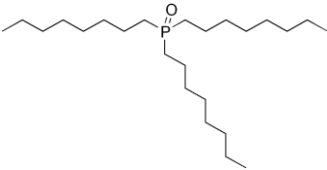
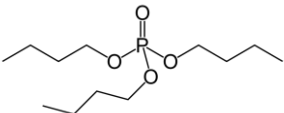
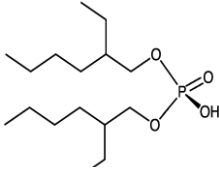
Dans cette partie d'étude, nous présentons le matériel et les produits chimiques utilisés dans le présent travail. Nous décrirons également les techniques expérimentales utilisées, le mode de préparation des membranes MLG, MLS et MLP, le protocole des expériences d'extraction et de transport ainsi que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

6.1. Produits chimiques

Pour élaborer les différentes 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 6.1.

Tableau 6.1: Propriétés de quelques produits chimiques utilisés

Produit	Formule chimique	Structure	Pureté (%)	Densité	Fournisseur
Toluène	C ₇ H ₈		99,5	0,866	PANREAC
Heptane	C ₇ H ₁₆		99,0	0,690	CHEMINOVA
Pentane	C ₅ H ₁₂		99,0	0,626	PROLABO
Octane	C ₈ H ₁₈		99,0	0,730	FLUKA

Hexane	C_6H_{14}		95,0	0,655	SIGMA-ALDRICH
Chloroforme	$CHCl_3$		$\geq 99,9$	1,49	SIGMA-ALDRICH
Tétrachlorure de Carbone	CCl_4		$\geq 99,5$	1,594	SIGMA-ALDRICH
Tétra hydrofurane THF	C_4H_8O		$\geq 99,9$	0,885	CARLO ERBA Reagents
Diocyle phtalate DOP	$C_{24}H_{38}O_4$		99,5	0,986	Yucheng Jinhe Industrial
Triocetylphosphine oxide (TOPO)	$OP(C_8H_{17})_3$ ou $C_{24}H_{51}OP$		97,0	0,88	FLUKA
Tributyl phosphate (TBP)	$C_{12}H_{27}O_4P$		99,0	0,979	ACROS
Acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA)	$C_{16}H_{35}O_4P$		96,0	0,972-0,976	BDH

6.2. Préparation des différentes membranes liquides

6.2.1. Membranes liquides-gels et membranes liquides supportées

La préparation de la membrane liquide polymérique est réalisée par simple immersion d'un support polymérique dans une solution organique d'extractant pur ou dilué dans un solvant. Le polymère subit alors une augmentation de volume « gonflement » dû à la dilatation du réseau, provoquée par la pénétration progressive des molécules de solvant entre les chaînes macromoléculaires du polymère.

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 de la solubilité du polymère [224].

Le solvant et l'extractant ne pénètrent 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.

Le petit volume de gonflement V_{imp} (\bar{V} ou $V_{org.}$) qui est utilisé pour la récupération des espèces extraites, représente le nombre de millilitres du liquide organique qui a pénétré dans le polymère et est égal à l'accroissement de masse du polymère sur la densité du solvant organique pénétrant. Le taux de gonflement volumique est alors égal à $\frac{\bar{V}}{m_{initial}}$. Il est exprimé en millilitres par gramme de réticulât sec. Le taux de gonflement massique est égal à $\frac{m_{ML}}{m_{initial}}$ exprimé en gramme de ML par gramme de polymère sec.

Une fois la membrane-liquide est obtenue, elle est directement mise au contact avec une solution aqueuse de volume V_{aq} chargée d'une ou de plusieurs espèces à extraire.

Par diffusion, les espèces à extraire sont transférées, et/ou donc concentrées dans le petit volume V_{org} de la membrane.

6.2.2. Membranes polymérique plastifiées MPP (ou MPI, MLP)

Pour élaborer les membranes polymériques plastifiées (MPP ou MLP), le protocole de SUGIURA et al. [225, 226, 227] décrit par WHITE et al. [62, 228] a été adopté.

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

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

Les échantillons du film obtenu sont découpés pour des expériences en duplication.

6.2.3. Caractéristiques des supports polymériques utilisés

Pour élaborer les MLG, les MLS et les MLP, nous avons utilisé des polymères sous forme de films et d'autres sous forme de billes comme support de la phase organique extractante.

➤ *Membranes liquides-gels et membranes liquides supportées*

Le tableau suivant (Tableau 6.2) regroupe quelques caractéristiques physiques des polymères utilisés sous forme de billes pour synthétiser les MLG.

Tableau 6.2: Caractéristiques physiques des polymères en billes utilisés

Polymère	Densité	Taux de cristallinité (%)
Éthylène acétate de vinyle EVA	0,93	0-5
Polyéthylène téréphtalate PET	1,40	40
Polychlorure de vinyle PVC	1,38	5

Polyvinylyes de chlorure PVC :

Le PVC est un polymère thermoplastique de grande consommation, amorphe ou faiblement cristallin, de formule $-(CH_2 - CHCl)_n-$. Il est obtenu par polymérisation radicalaire du monomère chlorure de vinyle $CH_2 = CHCl$ [62, 228].

Le PVC a été utilisé aussi pour préparer les films (plaques) de membranes liquides plastifiantes MPP. Concernant celles de MLG et MLS, nous avons fait appel aux deux élastomères réticulés. Il s'agit de : polybutadiène BR et polydiméthylsiloxane PDMS.

Polybutadiène réticulé BR :

Deux types de polybutadiènes réticulés ont été choisis. L'un à 0,4% de dicumyle peroxyde vulcanisé à 160°C pendant 5 minutes désigné par BR1 et l'autre à 0,1% de dicumyle peroxyde vulcanisé à 160°C pendant 15 minutes désigné par BR2.

Le polymère BR2 est plus réticulé que BR1. Ces polybutadiènes ont été fabriqués par l'Institut de Recherche et d'Application des polymères (France).

Polydiméthylsiloxane PDMS :

Le polydiméthylsiloxane, PDMS est une fine feuille plate de silicone RTV-2 PDMS, réticulée (2% de réticulât) de chez Rhodia (ex Rhône-Poulenc, France). 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 6.1).

Ce polymère a été préparé au niveau du laboratoire de Chimie-Physique Moléculaire et Macromoléculaire de l'Université de Blida1.

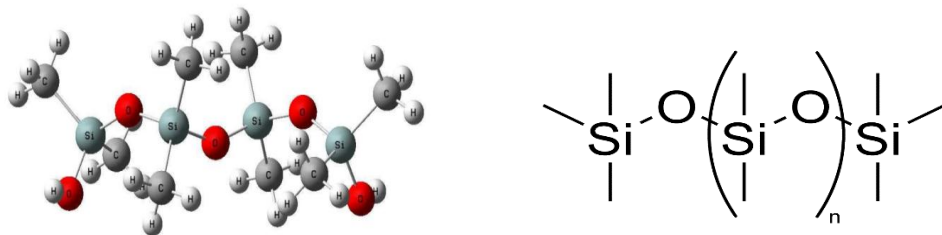


Figure 6.1: Structure chimique de PDMS

6.3. Extraction-Concentration-Récupération des espèces de Cuivre, Calcium, Magnésium, Chlorures, acides humiques et phénol par les Membranes-Liquides-Gels

6.3.1. Taux de gonflement massique des membranes-liquides-gels et liquides supportées

Mode opératoire

Dans le but de déterminer le taux de gonflement maximum des différents polymères cités plus haut pour la préparation des MLG et MLS, des échantillons de masses connues ont été plongés chacun et respectivement dans un flacon contenant le solvant organique 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.

Cette étude de gonflement des polymères nous permet d'envisager l'étude des propriétés extractantes dans les membranes-gels (MLG) suivantes et dans lesquels la concentration de l'extractant est connue.

La matière organique extractante est choisie selon les caractéristiques de la phase aqueuse d'extraction : espèce à extraire, pH, sel de fond et de la disponibilité des produits.

Le tableau 6.3 regroupe les différentes membranes MLG et MLS préparées et spécifiques aux espèces à extraire.

Tableau 6.3: Différents systèmes de membranes liquides-gels choisies

Espèce à extraire	MLG
Cu^{2+}	BR1 et BR2/TBP/n-Hexane BR1 et BR2/TBP/n-Heptane
Cu^{2+} et Zn^{2+}	EVA; PVC et PET/DEHPA/Chloroforme EVA; PVC et PET/DEHPA/Toluène EVA et PET/DEHPA/ CCl_4 EVA; PVC et PET/TBP/Chloroforme EVA; PVC et PET/TBP/Toluène EVA et PET/TBP/ CCl_4 EVA; PVC et PET/TOPO/Chloroforme EVA; PVC et PET/TOPO/Toluène EVA et PET/TOPO/ CCl_4
Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^-	EVA; PET et PVC/DEHPA/Chloroforme EVA/DEHPA/Toluène EVA/DEHPA/ CCl_4 EVA; PVC/TBP/Chloroforme EVA; PVC et PET/TBP/Toluène PET/TBP/ CCl_4 EVA et PVC/TOPO/Chloroforme EVA /TOPO/Toluène EVA/ TOPO / CCl_4
Acides humiques	PDMS/TOPO/Toluène PDMS/TOPO/Pentane PDMS/TOPO/Heptane
Phénol	PDMS/TOPO/Octane

6.3.2. Dispositifs expérimentaux utilisés pour l'étude cinétique de l'extraction liquide-gel

Dans ce travail deux formes de supports membranaires ont été utilisées : des membranes sous forme de films (plaques) et d'autres sous forme de billes. Pour cela, deux dispositifs expérimentaux ont été employés pour étudier l'extraction liquide-gel des différentes espèces citées plus haut.

Lorsque la membrane-gel en plaque (film) est obtenue comme indiqué plus haut, elle est immédiatement plongée dans une solution aqueuse chargée d'une ou de plusieurs espèces. L'ensemble est ensuite placé dans un bain thermostaté à 25°C (en système batch). Des prélèvements de même volume (1mL) de la solution aqueuse sont effectués au cours du temps jusqu'à l'obtention de l'équilibre. Ces échantillons sont analysés pour déterminer la

concentration de l'espèce considérée en solution aqueuse. Alors que celle en phase organique (concentrée ou retenue dans la membrane) est déterminée par la balance des masses. La méthode de dosage et le mode de préparation des solutions sont donnés dans la partie appendice.

Lorsque la membrane-gel préparée est sous forme de billes (grains sphériques), elle est immédiatement placée dans une colonne en verre de dimensions connues formant ainsi un lit à travers lequel percole la solution aqueuse (chargée d'une ou plusieurs espèces à extraire) grâce à un perfuseur médical dont son débit est réglé de façon à obtenir une goutte toutes les dix secondes environ. Les faibles valeurs du débit permettent à la diffusion de s'effectuer [86].

C'est une perfusion analogue à la perfusion médicale, injection lente (goutte à goutte) de la solution aqueuse dans le lit membranaire [86]. La figure 6.2 représente le montage expérimental réalisé.

Ce type de colonne a été utilisé pour la première fois par KLEMENT [229] dans le processus d'échange d'ion, afin de séparer et récupérer les ions métalliques à partir de divers types de solutions tels que les eaux de rinçage des ateliers de galvanoplastie, ou des solutions de l'industrie photographique...etc.

H. KERDJOU DJ et al. [86] a utilisé le même dispositif pour la préconcentration chimique des minerais d'uranium algériens. Des modèles théoriques et des conséquences technologiques et économiques ont été mis en considération.

Des prélèvements successifs et de volumes identiques sont effectués de la solution recueillie (traitée), à des intervalles de temps bien définis, et analysés pour déterminer la concentration de l'espèce considérée dans la phase aqueuse jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. La concentration en phase organique est déterminée par la balance des masses.

La solution aqueuse est une solution synthétique chargée d'une ou de plusieurs espèces, selon le cas (simple ou mélange). Cette solution possède des caractéristiques semblables à celles :

- soit des eaux saumâtres de surface prélevées dans la région de Bougezoul, willaya de Médéa dans le cas des ions de calcium, de magnésium et de chlorures,
- soit des solutions de traitement de surface dans le cas du cuivre et du zinc,

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

$$f.c = \frac{\bar{c}}{c_{ini.}} \quad 6.1$$

Avec :

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

$c_{ini.}$: La concentration initiale de l'espèce dans la phase aqueuse.

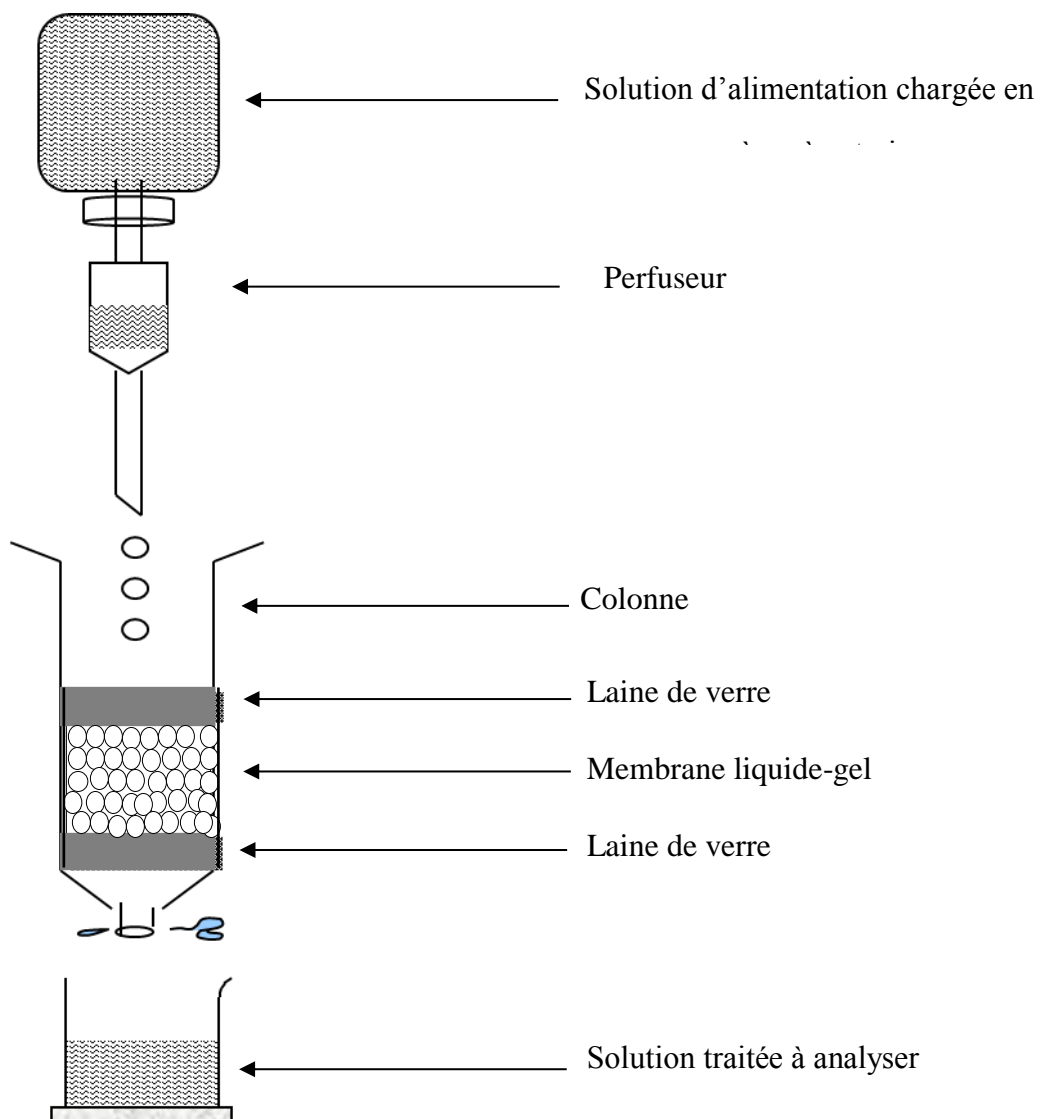


Figure 6.2 : Dispositif expérimental de la perfusion

Plusieurs paramètres influencent l'efficacité de l'extraction des éléments tels que le pH de la solution aqueuse d'alimentation, la concentration de l'extractant, le volume de la solution aqueuse....

6.3.3. Effet du pH sur l'extraction liquide-gel des ions de cuivre

Dans le but de déterminer le pH optimal de l'extraction liquide-gel de cuivre, nous avons fait varier le pH dans la gamme suivante : 2, 4, 6 et 8 en utilisant les deux MLG PVC/TBP/Toluène et EVA/DEHPA/Toluène en système de percolation. En système batch, les deux MLG BR1/TBP/n-heptane et BR1/TBP/n-hexane ont été utilisées dont la gamme de pH est de : 2, 4, 6, 8 et 10.

Des prélèvements de la solution aqueuse résultante sont effectués en fonction du temps pour les analyser et déterminer la concentration du cuivre en solution aqueuse par absorption atomique à 324 nm. La concentration du cuivre en phase organique est déterminée par la balance des masses.

6.3.4. Effet de la concentration de l'extractant sur l'extraction liquide-gel des ions de calcium

L'étude de l'influence de la concentration de l'extractant s'est avérée importante afin d'évaluer les propriétés extractantes des membranes liquides-gels utilisées (listées ci-dessous) et dans lesquels la concentration de l'extractant choisi, ici le TOPO, est respectivement de 0,02M ; 0,2 M et 2 M :

I. PVC/TOPO/chloroforme

II. PET/TOPO/n-hexane

Chaque MLG, une fois préparée, est directement placée dans le montage expérimental montré sur la figure 6.2. La solution aqueuse est une solution de calcium d'environ $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en milieu acide. Le volume traité est de 500 mL.

Les mêmes étapes de prélèvement et d'analyse ont été utilisées pour déterminer la concentration des ions de calcium dans les deux phases successivement aqueuse et organique.

6.3.5. Effet du volume de la solution aqueuse sur l'extraction liquide-gel des espèces ioniques

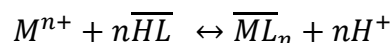
Nous avons choisi, pour cette partie de l'étude, les membranes-liquides-gels : D₂EHPA/PET/Chloroforme, TOPO/EVA/CCl₄ et TBP/PVC/Toluène.

Les mêmes étapes de préparation, de prélèvement et d'analyse ont été utilisées. Le volume de la solution aqueuse est de $V_{aq} = 200 \text{ mL}$ maintenu en système continu (batch).

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

6.3.6. Détermination de la nature des complexes extraits

Sachant que l'extraction par les extractants acides se produit selon le mécanisme suivant :



Avec M^{n+} désignant le cation métallique de valence n et HL l'acide extractant utilisé. De l'expression de la constante d'équilibre :

$$K_e = \frac{[\overline{ML}_n] \cdot [H^+]^n}{[M^{n+}] \cdot [\overline{HL}]^n}$$

Et celle du coefficient de distribution :

$$D = \frac{[\overline{M}]}{[M]} = \frac{[\overline{ML}_n]}{[M^{n+}]}$$

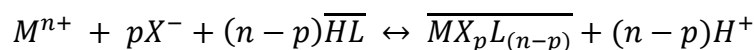
Dérive de la relation :

$$\log D = \log K_e + n\text{pH} + n\log[\overline{HL}]$$

L'étude des courbes $\log D = f(\text{pH})$ et $\log D = f(\log[\overline{HL}])$ permet de déterminer le nombre de protons échangés et, par conséquent, la nature du complexe présent dans la phase organique.

Si les pentes des deux courbes sont différentes, cela veut dire que nous obtenons un complexe mixte de forme \overline{MX}_pL_{n-p} (avec une pente $< n$).

L'équation chimique serait alors du type :



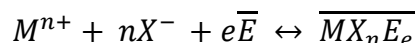
Avec X^- , l'anion présent dans la phase aqueuse.

$[X^-] = \text{cte}$, on a :

$$\log D = \log K_e + (n-p)\text{pH} + (n-p)\log[\overline{HL}]$$

- Si $(n-p)$ est entier, c'est le complexe mixte $(\overline{MX}_pL_{(n-p)})$ qui est extrait.
- Si $(n-p)$ n'est pas entier, les espèces $(\overline{MX}_pL_{(n-p)})$ et (\overline{HL}_n) sont extraites.

Dans le cas d'une extraction par solvatation (extractant neutre), l'équation chimique se symbolise comme suit :



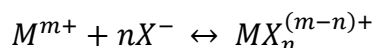
La constante de cet équilibre est donnée par la relation :

$$K_e = \frac{[\overline{MX_nE_e}]}{[M^{n+}] \cdot [X^{-}]^n \cdot [\bar{E}]^e}$$

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

$$\log D = \log K_e + n \log [X^{-}] + e \log [\bar{E}]$$

Si on tient compte des équilibres successifs :



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

$$\log D = \log K_e + n \log [X^{-}] + e \log [\bar{E}] - \log [1 + \sum \beta_x [X^{-}]^n]$$

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

Variation de $\log D = f(\log [HL])$ à $pH = cte$

Mode opératoire

Le même dispositif expérimental de la figure 6.2 et les mêmes étapes de prélèvement et d'analyse ont été utilisés. Les phases aqueuses d'extraction sont des solutions de cuivre à 10 mg. L^{-1} à $pH=6$ et les phases organiques sont obtenues par gonflements des échantillons d'EVA ; PVC et PET dans des solutions constituées d'extractant dilué.

Variation de $\log D = f(pH)$ à $[HL] = cte$

Mode opératoire

Le même dispositif expérimental de la figure 6.2 et les mêmes étapes de prélèvement et d'analyse ont été utilisés. Les phases aqueuses sont des solutions de cuivre 10 mg. L^{-1} . Le pH de chaque de chaque phase a été ajusté à l'aide d'une solution de HNO_3 0,1 N. Les phases organiques sont obtenues par le gonflement de l'EVA et PVC dans les solutions d'extractants à 0,2 M.

6.4. Extraction et Transfert des Acides Humiques et du Phénol à travers la Membrane-Liquide Supportée MLS et Membrane liquide Plastifiée MLP

6.4.1. Dispositif expérimental de la diffusion

Les expériences de transport ont été réalisées dans une cellule en téflon à deux compartiments d'un volume de 50 mL chacun (Figure 6.3).

Le compartiment (I) ou d'alimentation reçoit 45mL d'une solution synthétique chargée d'une ou de plusieurs espèces, selon le cas (transport simple ou couplé). Il s'agit soit d'une solution d'acides humiques, soit du phénol.

Le compartiment (II) ou de réception reçoit 45mL de solution aqueuse réceptrice afin de faciliter la décomplexation des espèces complexes organiques formées avec l'extractant (transporteur).

La membrane, une fois préparée, est placée entre les deux compartiments à la surface de l'ouverture entre les deux compartiments présentant ainsi une surface de contact identique avec chacun des deux compartiments. Elle est maintenue en contact avec les deux solutions aqueuses (Figure 6.3).

Chaque compartiment possède une extrémité supérieure ouverte afin de pouvoir plonger des agitateurs à pales en pyrex tournant grâce à des moteurs. 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 MLS est de $S = 8,04 \text{ cm}^2$ et l'épaisseur $e = 250\text{-}300 \text{ }\mu\text{m}$ pour les acides humiques et le phénol.

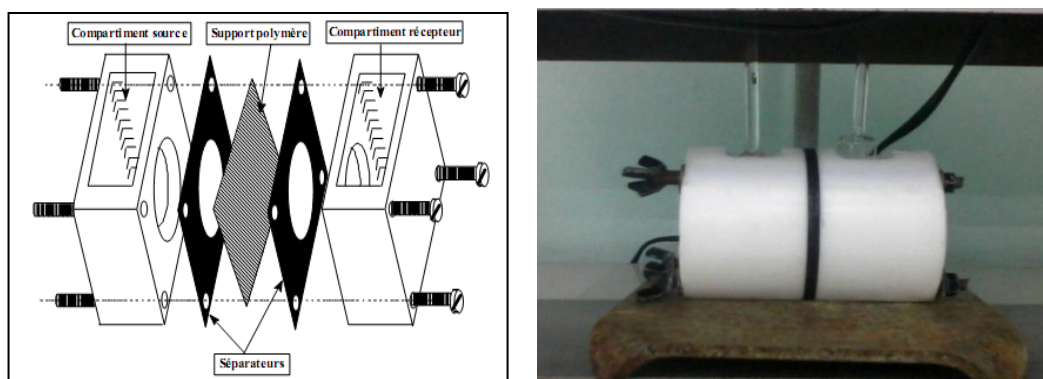


Figure 6.3 : Dispositif expérimental du transport (cellule du transport)

Les flux de transport des espèces chimiques à travers la MLS et la MLP sont déterminés en suivant la variation de la concentration des espèces en fonction du temps dans les deux

compartiments source et de réception, en effectuant des prélèvements successifs dans les deux phases aqueuses à des intervalles de temps bien déterminés pour être analysés (relations 3.6, 3.7, 3.8, 3.9 et 3.10). La méthode de dosage et le mode de préparation des solutions sont montrés en partie appendice.

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 dernières de manière sensible, pour nécessiter des ajouts de solutions en compensation.

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

Dans la présente étude, nous nous sommes intéressés à l'extraction-concentration-récupération des acides humiques et du phénol et leur transport à travers des membranes liquides supportées et membranes liquides plastifiées constituées de TOPO comme phase organique extractante en mettant l'accent sur l'étude paramétrique suivante :

- 1) effet de la vitesse d'agitation dans les deux compartiments pour la MLS,
- 2) effet de nature de la phase de réception,
- 3) effet de la concentration de NaOH dans la phase réceptrice,
- 4) effet du pH dans le premier compartiment pour la MLS,
- 5) effet de la quantité du transporteur TOPO dans la phase membranaire,
- 6) effet de la concentration initiale des espèces considérées dans la phase source,
- 7) effet de l'épaisseur de la membrane MPP,
- 8) effet de la température des deux solutions aqueuses dont les résultats permettent d'étudier la thermodynamique de la diffusion des espèces à travers la membrane.

L'influence de chacun de ces paramètres sur l'efficacité de la membrane est liée à la perméabilité des espèces transportées. Pour cela, la détermination du coefficient de perméabilité des espèces traversant la membrane s'est avérée importante en appliquant la relation 3.8.

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

6.4.2. Caractérisation de la membrane liquide supportée PDMS/TOPO/Toluène

La MLS PDMS/TOPO/Toluène a été caractérisée en utilisant la spectrophotométrie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR).

6.5. Étude paramétrique de l'Extraction et Diffusion des acides humiques (AH) à travers la membrane-liquide- supportée PDMS/TOPO/Toluène

6.5.1. 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.

Des prélèvements de 1 mL de chacune des deux phases à des intervalles de temps bien déterminés sont effectués et analysés pour déterminer la concentration des acides humiques AH dans les deux compartiments aqueux par spectrophotométrie UV-Visible à $\lambda=254\text{nm}$.

6.5.2. 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 le compartiment (I), le compartiment (II) et la phase membranaire 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...).

Il est à noter que pour toutes les parties suivantes de ci-dessous, les mêmes étapes de prélèvement, d'analyse et de calculs ont été adoptées pour déterminer le coefficient de perméabilité et le flux de diffusion des espèces d'acides humiques.

6.5.3. Effet de la nature de la phase de réception et de la concentration de NaOH

Pour éviter l'accumulation des acides humiques (AH) dans la phase membranaire, une solution de réception doit être utilisée pour faciliter la décomplexation et libérer les espèces complexées par le TOPO à la deuxième interface à partir de la membrane.

Afin d'obtenir la solution de réception appropriée, deux types de solutions couramment utilisées ont été choisis, l'hydroxyde de sodium NaOH et l'eau [230].

Nous avons étudié l'influence de la concentration de NaOH sur le transport des AH à travers PDMS/TOPO/Toluène dans la gamme de concentration suivante : 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 1 et 2M.

6.5.4. Effet du pH de la phase d'alimentation

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

Pour cela, nous avons varié le pH de la solution source dans la gamme suivante : 3, 7 et 10 alors que les autres paramètres ont été maintenus constants. Les mêmes étapes de prélèvement, d'analyse et de calculs ont été adoptées.

6.5.5. 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 au pH de 3 sur le transport des AH à travers PDMS/TOPO/Toluène à 0,2 M.

La phase réceptrice est une solution de NaOH à 0,4 M. La vitesse d'agitation des deux compartiments est de 800 tours par minute, la concentration initiale des AH dans la phase d'alimentation varie comme suit : 1, 2, 3, 5, 8, 10 et 15 mg.L⁻¹.

6.5.6. Effet de la température

Pour étudier l'influence de la température sur l'extraction et le transport des acides humiques à travers la membrane PDMS/TOPO/Toluène, nous avons fait varier la température comme suit : 20, 30, 40 et 50°C.

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

6.6. Étude paramétrique de l'Extraction et Diffusion du Phénol (PhOH) à travers la membrane-liquide-supportée PDMS/TOPO/Octane

6.6.1. Effet de la concentration de TOPO

Nous avons envisagé de suivre l'évolution de la concentration de phénol dans les deux phases (aqueuses et organique) en fonction de la concentration de l'extractant TOPO dont la gamme de concentration choisie est de : 0,02 M ; 0,05 M et 2 M pour déterminer la concentration de TOPO optimale. Alors que les autres conditions opératoires sont maintenues constantes (température, pH, vitesse d'agitation...).

Les flux de transport et la perméabilité de phénol à travers la MLS sont déterminés en suivant la variation de la concentration de phénol dans les deux phases source et réceptrice en fonction du temps par spectrométrie UV visible à 270 nm en procédant par des

prélèvements de 0,5 mL de chacune des deux phases à des intervalles de temps bien déterminés.

6.6.2. Influence de la nature de la phase réceptrice et de la concentration de NaOH sur le transport de phénol

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

Dans le but d'obtenir la solution de réception appropriée, deux types de solutions communément utilisées ont été choisies ; l'hydroxyde de sodium NaOH et de l'eau [231].

Les mêmes étapes de prélèvement, d'analyse et de calculs ont été employées pour calculer les flux, les coefficients de diffusion ainsi que les coefficients de perméabilité des espèces de phénol que précédemment.

6.7. Effet de l'épaisseur sur le transport de phénol à travers la membrane polymérique à inclusion PVC/DOP/TOPO

Trois membranes MPP constituées de PVC comme polymère de base en présence de TOPO et du plastifiant DOP ayant des épaisseurs successives de 0,05 ; 0,15 et 0,2 cm ont été placées chacune dans la même cellule que celle de la figure 6.3.

6.8. Caractérisation de la membrane-liquide supportée PDMS/TOPO/Toluène par FTIR

Trois échantillons de fines feuilles de PDMS de différentes constitutions successivement PDMS sec, PDMS/TOPO/Toluène et PDMS/TOPO/Toluène chargée en AH à partir d'une solution aqueuse d'AH à $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ont été caractérisées par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en utilisant un spectrophotomètre Perkin - Elmer (Spectrum One). Les spectres ont été enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} .

CHAPITRE 7

RÉSULTATS ET DISCUSSION

7. 1. Extraction liquide-gel

7.1.1. Extraction liquide-gel du Cuivre

7.1.1.1. Résultats de l'étude du gonflement des polymères utilisés

Les courbes donnant la variation du taux de gonflement massique τ des polymères EVA, PVC et PET d'une part et de BR1 et BR2 d'autre part en fonction du temps dans les différents diluants et systèmes membranaires sont représentées dans la partie appendice A.

Les tableaux de 7.1 jusqu'à 7.4 rassemblent respectivement les taux de gonflement massique des polymères EVA, PVC, PET, BR1 et BR2 dans les diluants et extractants purs et dans les solutions organiques d'extractant (extractant /diluant).

Les résultats obtenus montrent que :

- le temps de gonflement maximum est atteint au bout de 10 à 130 minutes environ pour les polymères sous formes de billes (EVA, PET et PVC) et environ 1heure à plusieurs heures pour les polybutadiènes (BR1 et BR2).
- le taux de gonflement des polymères dans les extractants purs (DEHPA et TBP) sont relativement faibles par rapports à ceux obtenus dans le cas des solvants purs.
- l'augmentation du degré de cristallinité s'accompagne d'une diminution du taux de gonflement.

Le taux de gonflement dépend du taux de cristallinité de PVC, EVA et PET, donc de l'ordre des molécules. Avec un taux de cristallinité élevé, la distance intermoléculaire diminue, ce qui engendre l'augmentation des forces d'interaction et donc une faible solubilité (ou une insolubilité) du polymère dans le solvant [232, 233].

- le taux de gonflement dépend du degré de réticulation des BR et donc de la distance entre les nœuds du réseau macromoléculaire.

l'augmentation du degré de réticulation s'accompagne d'une diminution du taux de gonflement maximum, à l'exception du TBP qui présente un gonflement avec BR1 légèrement plus élevé qu'avec BR2.

Les valeurs obtenues du taux de gonflement massique, à l'équilibre de gonflement, de tous les polymères utilisés, dans les solvants purs d'une part et en présence d'extractant d'autre part sont plutôt comparables si la concentration de ce dernier est de 0,2 M. Les légères différences observées sont dues probablement aux différences de masse des prises d'essais.

La nature du diluant influe de façon significative sur le taux de gonflement massique.

Tableau 7.1: Taux de gonflement massique (τ) des polymères EVA, PET et PVC dans les solvants et extractants purs

Solvant	τ (EVA)	τ (PET)	τ (PVC)
Chloroforme	3,730	1,095	2,090
CCl ₄	3,140	1,056	1,006
Toluène	1,930	1,020	1,130
D2EHPA	1,022	1,028	1,012
TBP	1,017	1,032	1,015

Tableau 7.2: Taux de gonflement massique (τ) de BR1 et BR2 dans les solvants et l'extractant purs

Solvant	τ (BR ₁)	τ (BR ₂)
n-hexane	1,098	1,080
Kérosène	1,432	1,073
n-heptane	1,164	1,103
TBP	1,260	1,083

Tableau 7.3 : Taux de gonflement massique de PVC, EVA et PET dans les solutions organiques d'extractant à 0,2M dans le diluant

Système	τ (EVA)	τ (PET)	τ (PVC)	Série
DEHPA/Chloroforme	3,190	1,082	1,370	I
DEHPA/Toluène	1,640	1,028	1,060	
DEHPA/CCl ₄	2,390	1,050	1,006	
TBP/Chloroforme	2,790	1,050	1,410	II
TBP/Toluène	1,710	1,040	1,060	
TBP/CCl ₄	2,030	1,039	1,005	
TOPO/Chloroforme	2,740	1,073	1,340	III
TOPO/Toluène	1,730	1,018	1,076	
TOPO/CCl ₄	2,130	1,060	1,007	

Tableau 7.4 : Taux de gonflement massique (τ) de BR1 et BR2 dans les solutions organiques d'extractant à différentes concentrations dans le diluant

Système membranaire	BR ₁			BR ₂			Série
	0,02 M	0,2 M	2 M	0,02 M	0,2 M	2 M	
TBP/n-heptane	1,253	1,256	1,293	1,020.	1,509	1,089	IV
TBP/n-hexane	1,236	1,308	1,139	1,272	1,105	1,336	
TBP/Kérosène	1,459	1,247	1,847	1,260	1,193	1,197	

Conclusion

Nous pouvons conclure que pour une masse identique de réticulât sec, l'ajout d'extractant modifie peu ou pas le gonflement des polymères utilisés.

Au vu de ces résultats, nous avons choisi, pour la suite de notre travail, les systèmes de MLG qui ont présenté un taux de gonflement assez important et qui sont sériées comme suit :

Série I EVA, PVC et PET/DEHPA/Chloroforme

EVA, PVC et PET/DEHPA/Toluène

EVA et PET/DEHPA/CCl₄

Série II EVA, PVC et PET/TBP/Chloroforme

EVA, PVC et PET/TBP/Toluène

EVA et PET/TBP/CCl₄

Série III EVA, PVC et PET/TOPO/Chloroforme

EVA, PVC et PET/TOPO/Toluène

EVA et PET/TOPO/CCl₄.

Série IV BR1 et BR2/TBP/n-hexane

BR1 et BR2/TBP/n-heptane

Le taux de gonflement des MLG constituées de PVC/extractant/CCl₄ est égal à l'unité, ainsi elles ne seront pas prises en considération pour la suite de notre travail.

7.1.1.2. Concentration et récupération des ions Cu²⁺ seuls par les différentes MLG

La membrane liquide-gel sous forme de billes une fois obtenue, est directement placée dans le dispositif expérimental de la figure 6.2 dans le but d'étudier l'extraction-concentration et récupération des ions de Cu²⁺.

Une solution aqueuse de cuivre à $[Cu^{2+}]_{ini} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ de volume 500 mL et de composition semblable à celle des rejets de traitements de surface percolent à travers la MLG.

D'autre part, des films de MLG à base de polybutadiène sont plongés directement, une fois préparés, dans une solution aqueuse de cuivre. L'ensemble est placé dans un bain thermorégulé à 25°C sous agitation (en batch). La solution de cuivre possède la même composition que celle des rejets de traitements de surface dont la concentration initiale est $[Cu^{2+}]_{ini} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$.

7.1.1.2.1. Effet du pH sur l'extraction liquide-gel des ions de cuivre

La cinétique d'extraction du cuivre est suivie en fonction du temps jusqu'à l'obtention de l'équilibre. La figure 7.1 illustre le rendement d'extraction obtenu par les MLG EVA/DEHPA/Toluène et PVC/TBP/Toluène en fonction du pH.

Les rendements obtenus par les MLG BR1/TBP/n-heptane et BR2/TBP/n-hexane sont regroupés dans le tableau 7.5 suivant.

Tableau 7.5: Rendement d'extraction liquide-gel du cuivre en fonction de pH

pH	BR1/TBP/n-heptane	BR2/TBP/n-hexane
	<i>E</i> (%)	<i>E</i> (%)
2	66	71
4	61	76
6	88	83
8	88	72
10	73	76

Aux vues de ces résultats, nous remarquons que :

- l'augmentation de pH favorise l'extraction du cuivre.
- les membranes à base de polybutadiène ont donné des rendements d'extraction liquide-gel du cuivre optimaux aux pH 6 et 8. Ces rendements atteignent respectivement un taux de 88% au bout de 50 minutes pour la MLG BR1/TBP/n-heptane et 83% au bout de 30 minutes pour BR2/TBP/n-hexane pour une valeur de pH=6.
- les meilleurs rendements d'extraction par les MLG EVA/DEHPA/Toluène et PVC/TBP/Toluène sont obtenus respectivement à pH 6 et 8.

Toutefois, il est important de signaler que si le pH augmente au-delà de 6, il y aura une précipitation du cuivre à la concentration de 10 mg. L^{-1} . Elle devient quantitative à partir d'un pH égal à 7,5 selon [234].

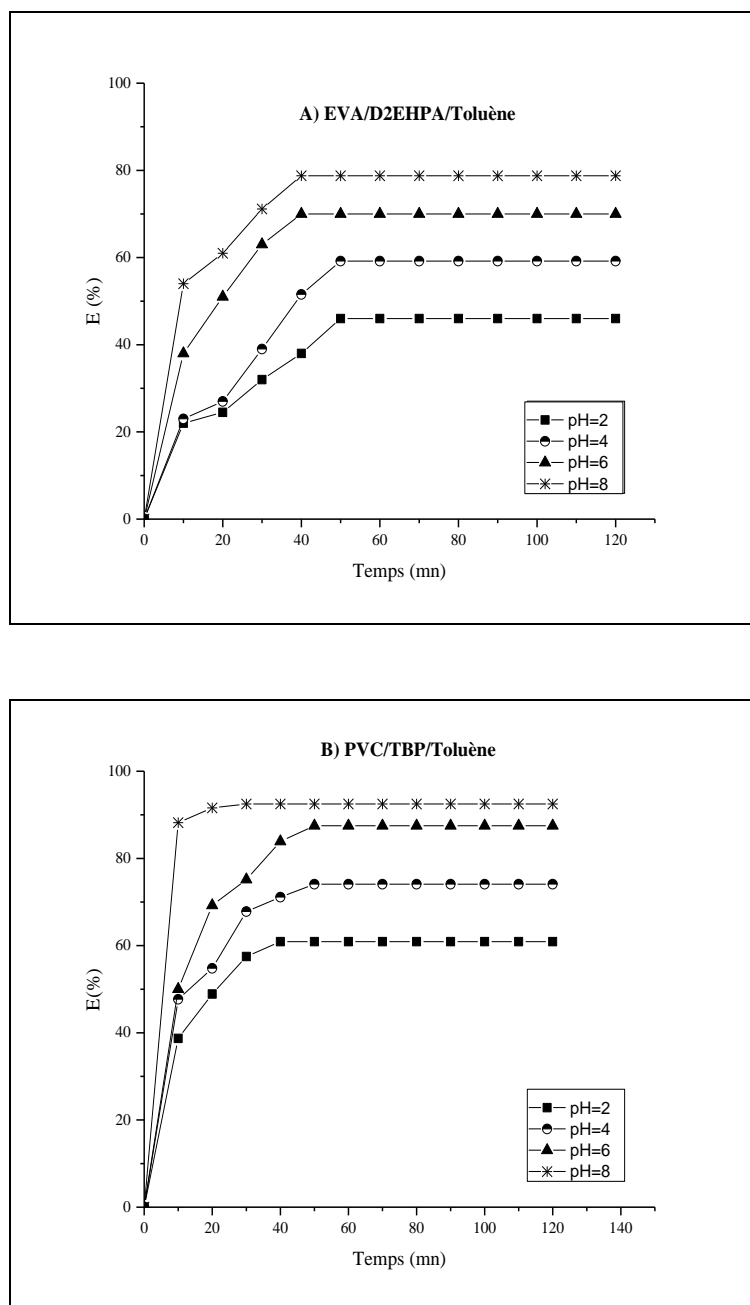


Figure 7.1: Cinétique et rendement d'extraction liquide-gel du cuivre en fonction de pH

Par la suite, il devient intéressant d'étudier l'extraction liquide-gel du cuivre à pH égal à 6 en premier lieu, puis de comparer les résultats avec ceux obtenus à pH 8 en second lieu.

Nous avons choisi quelques MLG à base de PVC, EVA et PET pour l'extraction du cuivre à pH=8 dont la concentration de l'extractant est 0,2M.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 7.6.

Les meilleurs rendements d'extraction obtenus à pH= 8 sont plus importants que ceux obtenus à pH=6. Ceci est dû *probablement* à la précipitation du cuivre dans la phase aqueuse où la concentration initiale réelle du cuivre devient inférieure à 10 mg.L^{-1} , ($[Cu^{2+}]_{ini.} < 10 \text{ mg.L}^{-1}$).

Pour contourner ce problème, nous avons choisi pour la suite de notre travail de mener toutes les expériences à pH=6.

Tableau 7.6 : Rendements d'extraction liquide-gel du cuivre en utilisant quelques MLG à pH=6 et pH=8

Système de MLG	E(%) à pH = 6	E(%) à pH = 8
PVC/TBP/Toluène	87,50	92,50
EVA/TBP/CCl ₄	87,30	91,50
EVA/TOPO/Chloroforme	71,30	75,00
EVA/D ₂ EHPA/Toluène	70,00	78,75

7.1.1.2.2. Étude cinétique de l'extraction liquide-gel du cuivre en milieu considéré

Dans cette partie du travail, les mêmes étapes de préparation des MLG ainsi que les dispositifs expérimentaux ont été utilisés que précédemment pour étudier la cinétique de l'extraction liquide-gel du cuivre à 10 mg.L^{-1} à pH de 6 par les différentes MLG.

La concentration du cuivre résiduelle en phase aqueuse est déterminée par absorption atomique à 324 nm et celle dans la phase organique par la balance des masses.

Nous avons regroupé les résultats obtenus dans des tableaux donnant les rendements et les facteurs de concentration pour chaque MLG sous forme de billes (Tableau 7.7 jusqu'au Tableau 7.15).

La représentation graphique de la cinétique et du rendement d'extraction du cuivre par les mêmes MLG est illustrée sur les figures 7.2 jusqu'à 7.10.

Nous observons que l'équilibre est atteint entre 10 à 40-50 minutes environ selon la membrane. Les facteurs de concentration sont de l'ordre de 21 à 310 fois. Les rendements d'extraction correspondants tournent au tour de 58 à 99% selon le type de la membrane.

Tableau 7.7: Rendements, coefficients de distribution D et facteurs de concentration obtenus par les MLG contenant D2EHPA/Chloroforme, $V_{aq} = 500 \text{ mL}$,

$$[Cu^{2+}]_{ini} = 10 \text{ mg. L}^{-1}$$

Polymère de base	$[Cu^{2+}]_{aq}$ (mg. L^{-1})	$[Cu^{2+}]_{org}$ (mg. L^{-1})	D	E (%)	$f.c$
EVA	0,11	216,80	1970,92	99	22
PVC	0,52	408,24	0785,08	95	41
PET	1,10	925,20	0841,10	89	92

Tableau 7.8: Rendements, coefficients de distribution D et facteurs de concentration obtenus par les MLG contenant D2EHPA/Toluène, $V_{aq} = 500 \text{ mL}$,

$$[Cu^{2+}]_{ini} = 10 \text{ mg. L}^{-1}$$

Polymère de base	$[Cu^{2+}]_{aq}$ (mg. L^{-1})	$[Cu^{2+}]_{org}$ (mg. L^{-1})	D	E (%)	$f.c$
EVA	0,95	0287,28	0302,40	90	029
PVC	2,51	1120,70	0446,49	75	112
PET	0,85	2206,55	2596,00	91	221

Tableau 7.9: Rendements, coefficients de distribution D et facteurs de concentration obtenus par les MLG contenant D2EHPA/ CCl_4 , $V_{aq} = 500 \text{ mL}$, $[Cu^{2+}]_{ini} = 10 \text{ mg. L}^{-1}$

Polymère de base	$[Cu^{2+}]_{aq}$ (mg. L^{-1})	$[Cu^{2+}]_{org}$ (mg. L^{-1})	D	E (%)	$f.c$
EVA	0,51	256,41	0493,10	95	26
PET	2,46	2788,74	1133,63	75	279

Tableau 7.10: Rendements, coefficients de distribution D et facteurs de concentration obtenus par les MLG contenant TBP/Chloroforme, $V_{aq} = 500 \text{ mL}$,

$$[Cu^{2+}]_{ini} = 10 \text{ mg. L}^{-1}$$

Polymère de base	$[Cu^{2+}]_{aq}$ (mg. L^{-1})	$[Cu^{2+}]_{org}$ (mg. L^{-1})	D	E (%)	$f.c$
EVA	1,37	216,43	157,97	86	22
PVC	0,89	376,39	422,91	91	38
PET	1,09	1747	1602,7	89	175

Tableau 7.11: Rendements, coefficients de distribution D et facteurs de concentration obtenus par les MLG contenant TBP/Toluène, $V_{aq} = 500 \text{ mL}$, $[Cu^{2+}]_{ini} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$

Polymère de base	$[Cu^{2+}]_{aq}$ (mg.L^{-1})	$[Cu^{2+}]_{org}$ (mg.L^{-1})	D	E (%)	$f.c$
EVA	1,97	0272,34	138,24	80	027
PVC	3,00	1170,00	407,00	70	117
PET	1,78	1531,29	860,27	82	153

Tableau 7.12: Rendements, coefficients de distribution D et facteurs de concentration obtenus par les MLG contenant TBP/ CCl_4 , $V_{aq} = 500 \text{ mL}$, $[Cu^{2+}]_{ini} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$

Polymère de base	$[Cu^{2+}]_{aq}$ (mg.L^{-1})	$[Cu^{2+}]_{org}$ (mg.L^{-1})	D	E (%)	$f.c$
EVA	1,27	0286,94	225,94	87	029
PET	3,67	3350,18	912,85	63	335

Tableau 7.13: Rendements, coefficients de distribution D et facteurs de concentration obtenus par les MLG contenant TOPO/Chloroforme, $V_{aq} = 500 \text{ mL}$, $[Cu^{2+}]_{ini} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$

Polymère de base	$[Cu^{2+}]_{aq}$ (mg.L^{-1})	$[Cu^{2+}]_{org}$ (mg.L^{-1})	D	E (%)	$f.c$
EVA	2,87	195,53	068,13	71	20
PVC	0,43	470,32	1093,8	95	47
PET	2,74	1458,2	532,2	73	146

Tableau 7.14: Rendements, coefficients de distribution D et facteurs de concentration obtenus par les MLG contenant TOPO/Toluène, $V_{aq} = 500 \text{ mL}$, $[Cu^{2+}]_{ini} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$

Polymère de base	$[Cu^{2+}]_{aq}$ (mg.L^{-1})	$[Cu^{2+}]_{org}$ (mg.L^{-1})	D	E (%)	$f.c$
EVA	1,25	287,00	229,61	87	29
PVC	1,88	943,90	502,00	81	94
PET	4,21	1474,62	609,35	58	147

Tableau 7.15: Rendements, coefficients de distribution D et facteurs de concentration obtenus par les MLG contenant TOPO/ CCl_4 , $V_{aq} = 500 \text{ mL}$, $[\text{Cu}^{2+}]_{ini} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$

Polymère de base	$[\text{Cu}^{2+}]_{aq}$ (mg.L^{-1})	$[\text{Cu}^{2+}]_{org}$ (mg.L^{-1})	D	E (%)	$f.c$
EVA	1,53	267,77	175,00	85	027
PET	3,15	2818,5	894,76	68	282

Les meilleurs rendements d'extraction du cuivre pour chaque extractant (TBP, TOPO, DEHPA) sont obtenus par les MLG suivantes :

EVA/DEHPA/Chloroforme :	99%
EVA et PET/DEHPA/Toluène :	90 et 91%
EVA/DEHPA/ CCl_4 :	95%
PVC et PET/TBP/Chloroforme :	91 et 89%
PET et PVC/TBP/Toluène :	83 et 80%
EVA/TBP/ CCl_4 :	87%
PVC/TOPO/Chloroforme:	87%
EVA/TOPO/Toluène:	87%
EVA/TOPO/ CCl_4 :	85%

Le polymère possédant la densité la plus élevée qui concentre le mieux l'espèce extraite.

Les meilleurs facteurs de concentration pour chaque extractant sont obtenus par les systèmes MLG suivants :

PET/DEHPA/ CCl_4 :	279 fois
PET/DEHPA/Toluène :	221 fois
PET/DEHPA/Chloroforme :	92 fois
PET/TOPO/Chloroforme :	175 fois
PET/TOPO/Toluène :	153 fois
PET/TOPO/ CCl_4 :	282 fois
PET/TBP/ CCl_4 :	335 fois
PET/TBP/Chloroforme :	146 fois
PET/TBP/Toluène :	148 fois

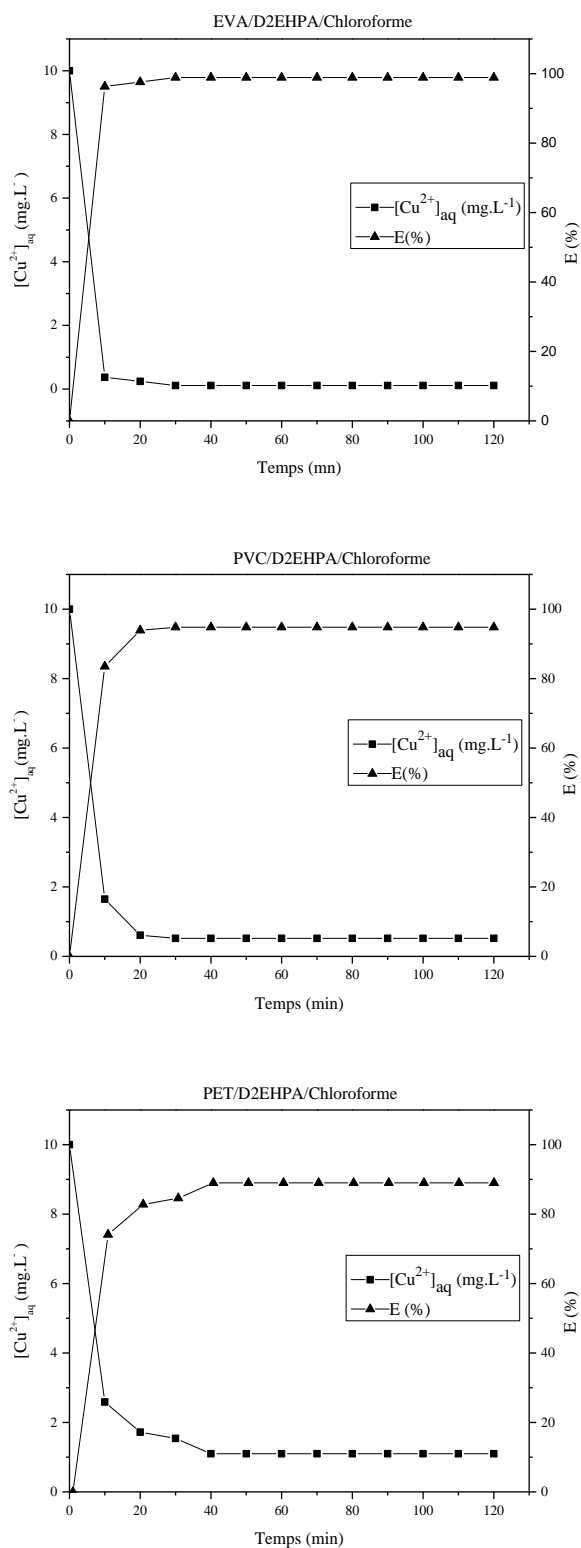


Figure 7.2: Cinétique et rendement d'extraction des ions Cu^{2+} par les MLG constituées de D2EHPA dans le chloroforme

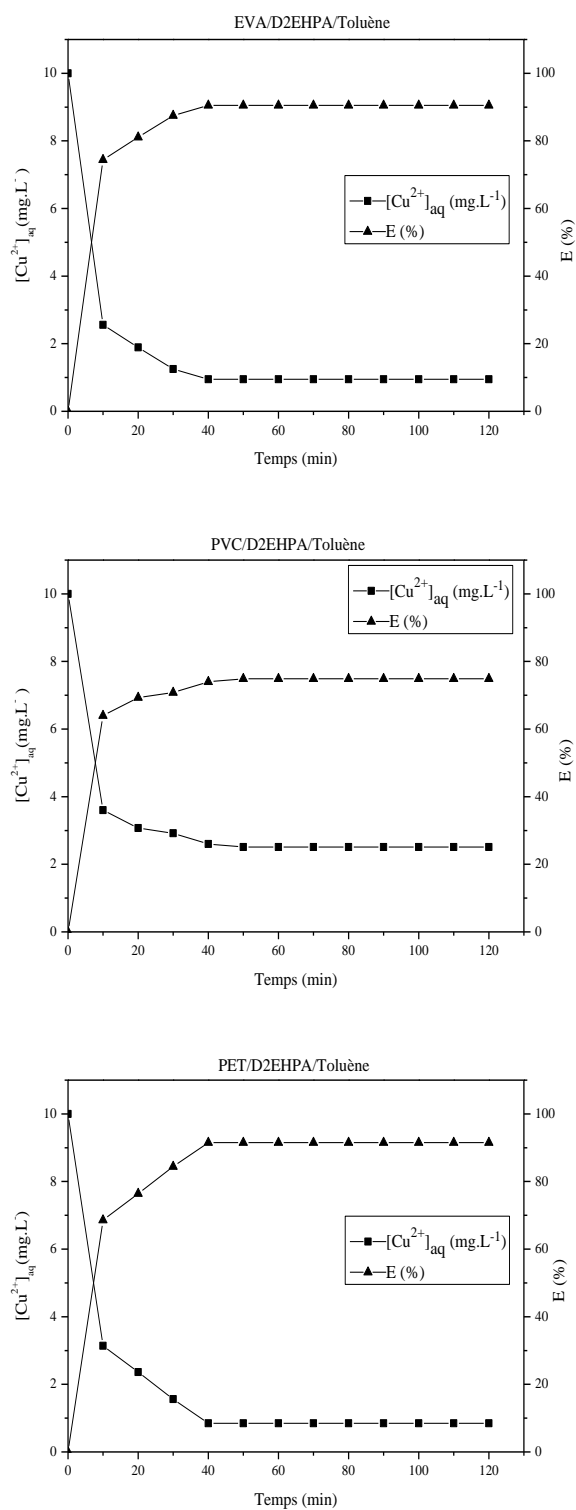


Figure 7.3: Cinétique et rendement d'extraction des ions Cu²⁺ par les MLG constituées de D2EHPA dans le toluène

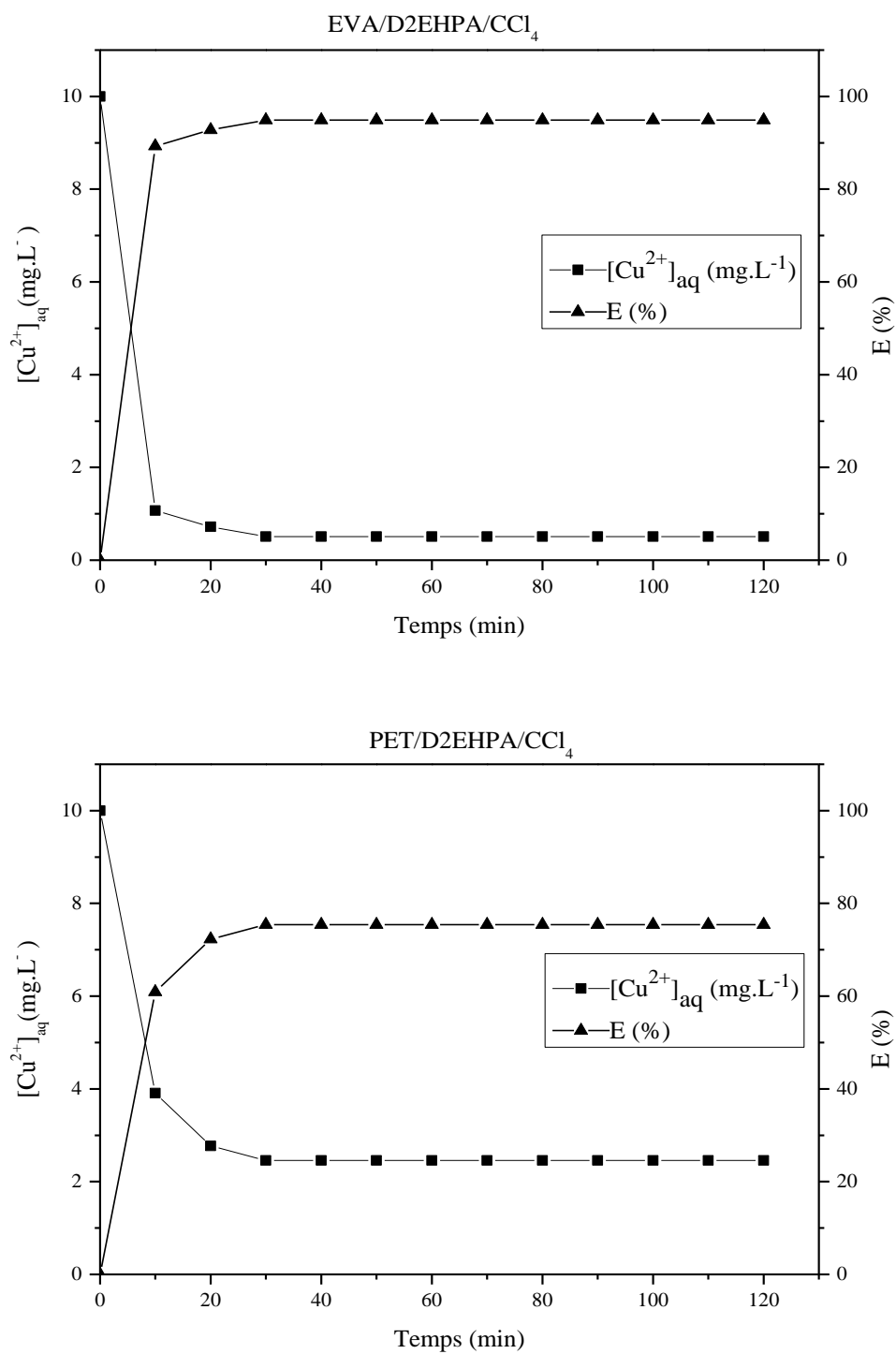


Figure 7.4: Cinétique et rendement d'extraction des ions Cu^{2+} par les MLG constituées de D2EHPA dans le CCl_4

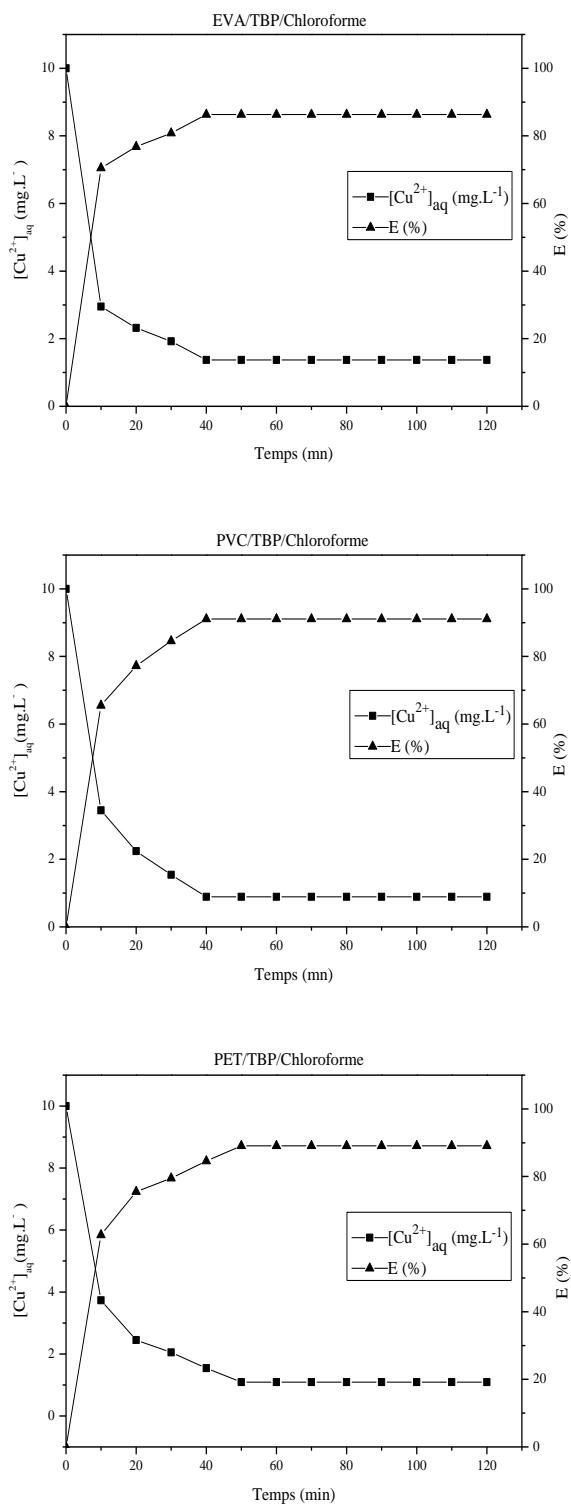


Figure 7.5: Cinétique et rendement d'extraction des ions Cu^{2+} par les MLG constituées de TBP dans le chloroforme

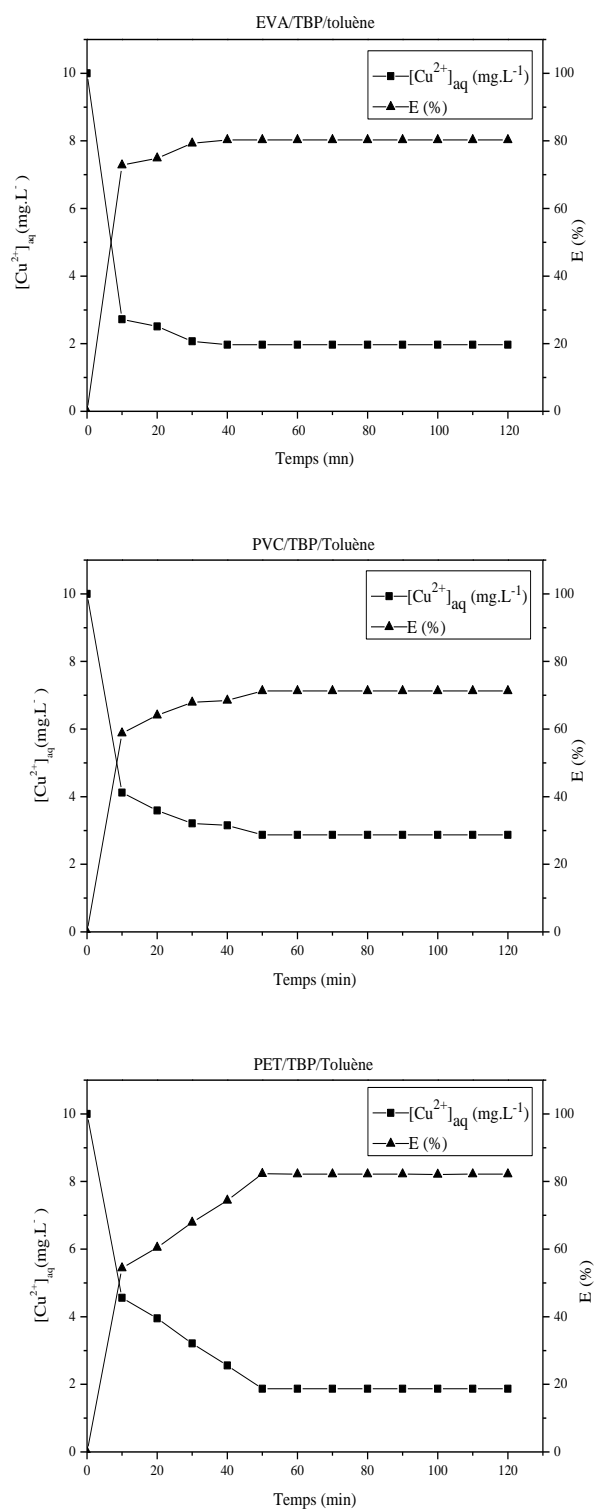


Figure 7.6: Cinétique et rendement d'extraction des ions Cu²⁺ par les MLG constituées de TBP dans le toluène

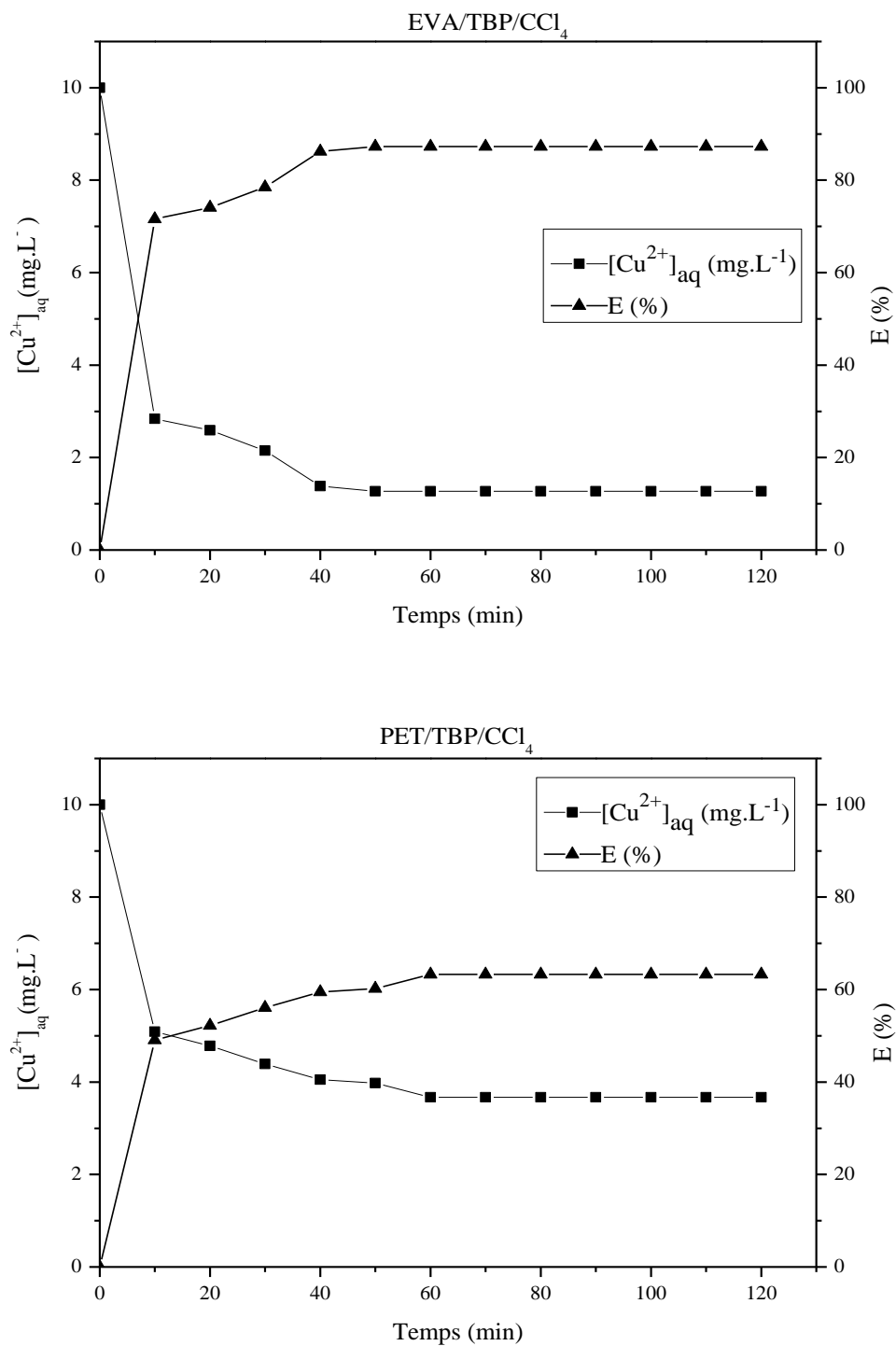


Figure 7.7: Cinétique et rendement d'extraction des ions Cu²⁺ par les MLG constituées de TBP dans le CCl₄

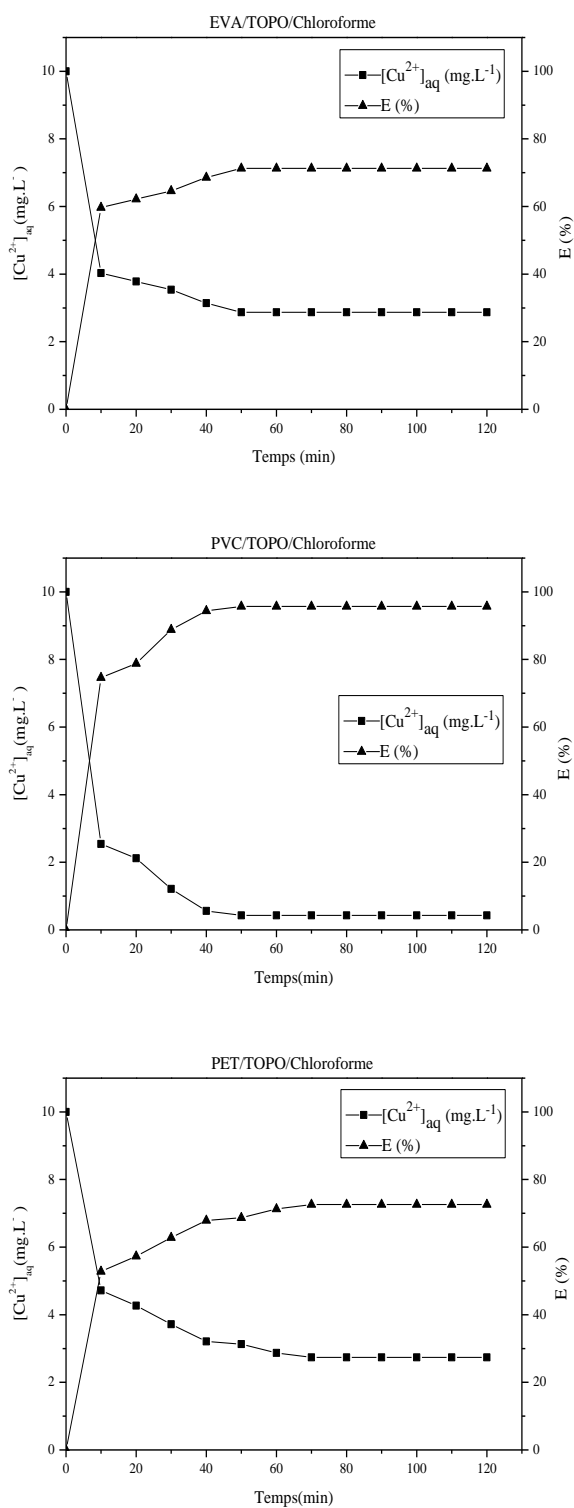


Figure 7.8: Cinétique et rendement d'extraction des ions Cu^{2+} par les MLG constituées de TOPO dans le chloroforme

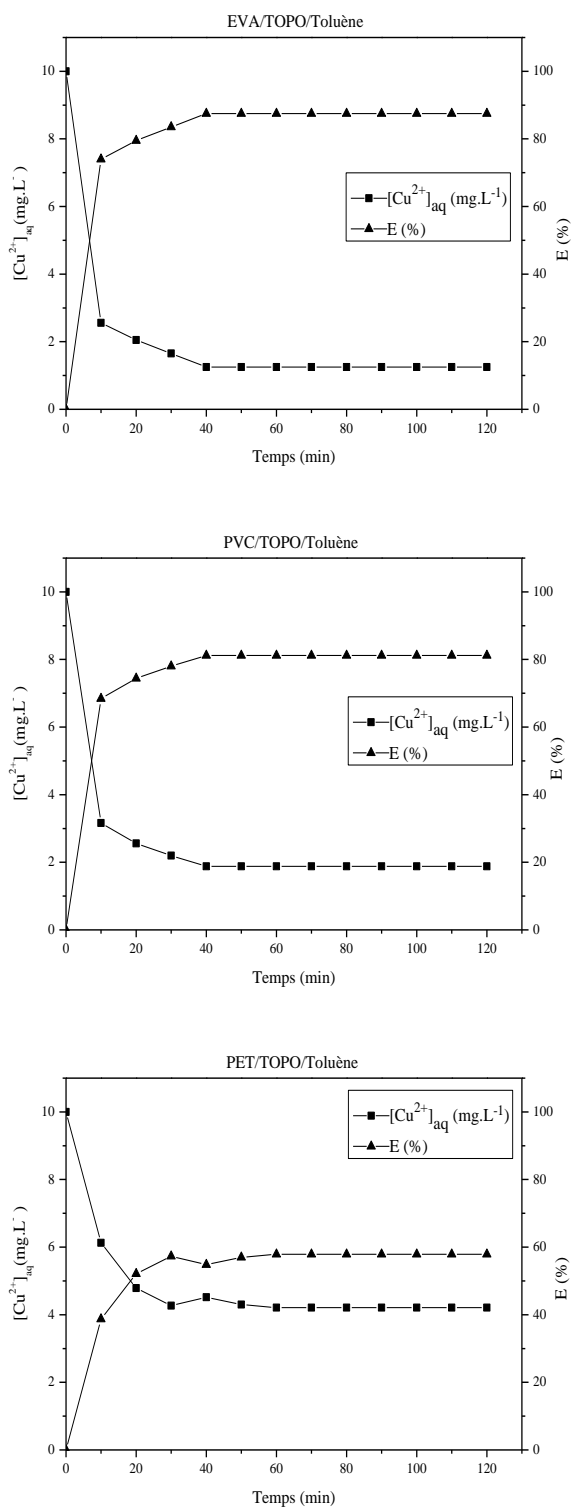


Figure 7.9: Cinétique et rendement d'extraction des ions Cu^{2+} par les MLG constituées de TOPO dans le toluène

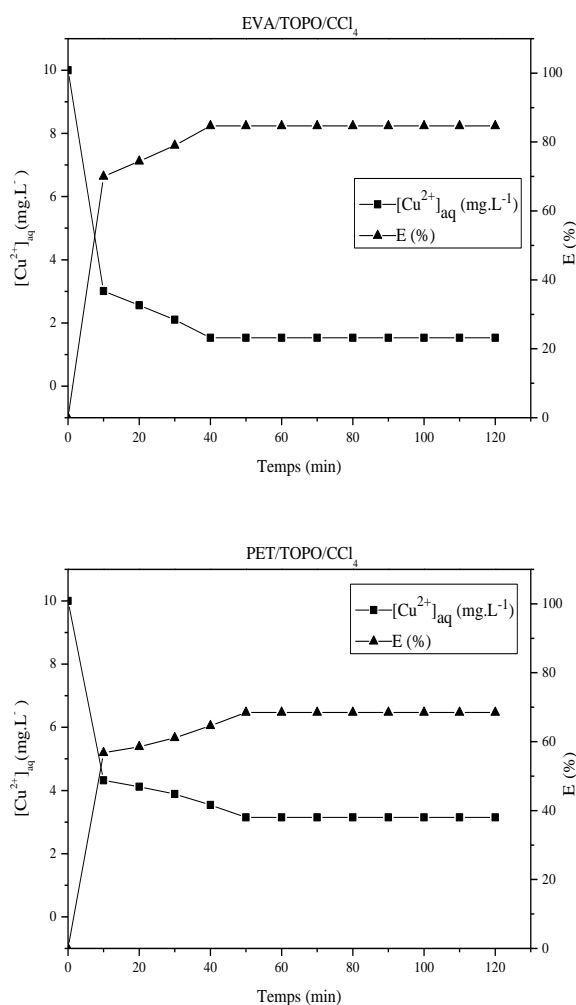


Figure 7.10: Cinétique et rendement d'extraction des ions Cu^{2+} par les MLG constituées de TOPO dans le CCl_4

Le tableau 7.16 rassemble les rendements, les coefficients de distribution D et les facteurs de concentration obtenus par les MLG sous forme de films : *i*) BR_1 et $\text{BR}_2/\text{TBP}/n$ -heptane et *ii*) BR_1 et $\text{BR}_2/\text{TBP}/n$ -hexane.

L'équilibre de l'extraction du cuivre est atteint au bout de 70 minutes (Figure 7.11 jusqu'à 7.14). Les rendements tournent autour de 63 à 97%. La meilleure efficacité de l'extraction est obtenue par la MLG $\text{BR}_2/\text{TBP}/n$ -hexane.

Les facteurs de concentration sont de l'ordre de 4 à 49 fois. Les MLG $\text{BR}_2/\text{TBP}/n$ -heptane et $\text{BR}_2/\text{TBP}/n$ -hexane ont donné les meilleurs facteurs de concentration respectivement 49 et 33 fois.

Le polymère le plus réticulé qui concentre le mieux l'espèce considérée.

Tableau 7.16: Rendements, coefficients de distribution D et facteurs de concentration obtenus par les MLG constituées par les polymères de base de BR1 et BR2, $V_{aq} = 10 \text{ mL}$; $[Cu^{2+}]_{ini} = 10 \text{ mg.L}^{-1} = 1,57 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[TBP] = 0,2 \text{ M}$

MLG	$[Cu^{2+}]_{aq}$ (10^4 M)	$[Cu^{2+}]_{org}$ (10^3 M)	V_{org} (mL)	$\frac{V_{aq}}{V_{org}}$	D	E (%)	$f.c$
BR ₁ /TBP/n-heptane	0,23	1,19	1,3	07,69	051,78	87	08
BR ₂ /TBP/n-heptane	0,30	7,78	0,5	20,00	259,33	93	49
BR ₁ /TBP/n-hexane	0,89	0,68	2,2	04,54	007,64	63	04
BR ₂ /TBP/n-hexane	0,48	5,17	3	03,33	107,70	97	33

Conclusion

Le choix de la membrane-liquide-gel (à utiliser) se fera bien évidemment selon les objectifs à atteindre (simple concentration ou extraction-récupération du métal). Un compromis pourra, néanmoins, être fait pour atteindre les deux objectifs à la fois.

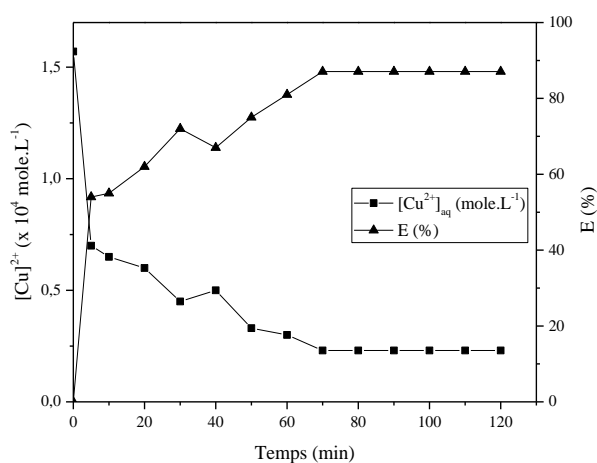


Figure 7.11: Cinétique et rendement d'extraction des ions Cu^{2+} par la MLG BR1/TBP/n-heptane

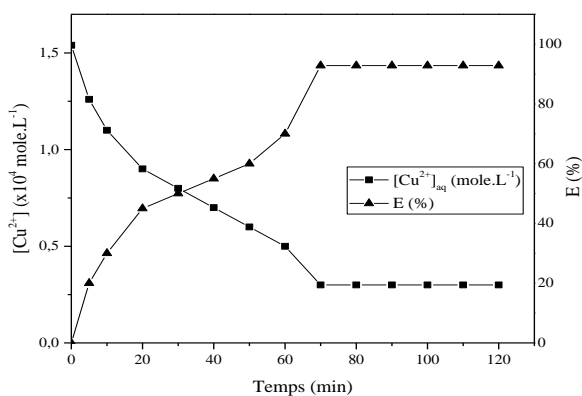


Figure 7.12: Cinétique et rendement d'extraction des ions Cu^{2+} par la MLG BR2/TBP/n-heptane

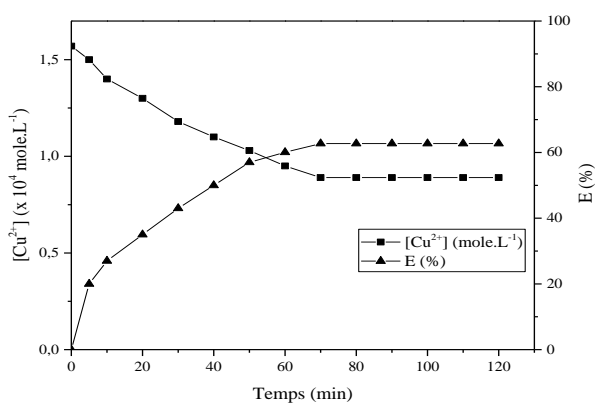


Figure 7.13: Cinétique et rendement d'extraction des ions Cu^{2+} par la MLG BR1/TBP/n-hexane

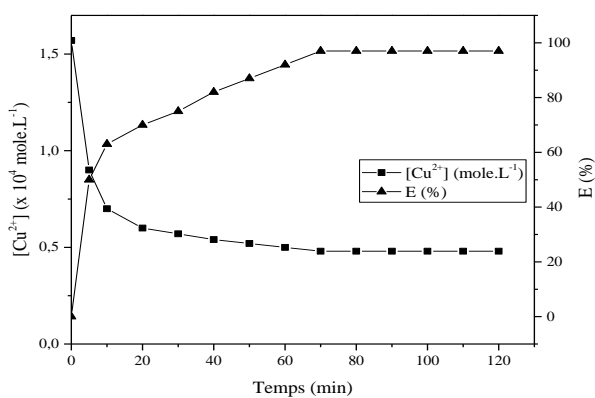


Figure 7.14: Cinétique et rendement d'extraction des ions Cu^{2+} par la MLG BR2/TBP/n-hexane

7.1.1.2.3. Nature des complexes du cuivre extraits

Résultats

L'étude de la variation de $\log D_M = f(\log[\overline{HL}])$ et $\log D_M = f(\text{pH})$ a permis d'aboutir aux résultats suivants (Les figures correspondantes sont regroupées dans l'appendice A) :

a) Cas du HDEHP : (extractant acide)

À $\text{pH}=\text{cte}$, nous avons remarqué que la pente est d'environ 0,8 ($p \approx 0,78$) alors qu'à $[\text{HL}]=\text{cte}$ la pente est pratiquement nulle ($p \approx 0$).

Ainsi, les pentes sont différentes et $(n-p) = 1,2$ n'est pas entier. Les espèces extraites sont alors du type : $(\overline{MX_p L_{(n-p)}})$ et $(\overline{HL_n})$ soit : $[\overline{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}]_{1,2}[\overline{(\text{HDEHP})}]_{0,8}$ et $\overline{\text{HDEHP}}_2$.

b) Cas TOPO : (extractant neutre ou solvant)

La pente est proche de 1 et le complexe formé alors est du type : $[\overline{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}]_{\text{TOPO}}$.

c) Cas TBP : (extractant neutre ou solvant)

La pente est au voisinage de 1 et le complexe formé est du type : $[\overline{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}]_{\text{TBP}}$.

7.1.1.2.4. Modélisation de la cinétique d'extraction liquide-gel des ions de cuivre

Pour évaluer les paramètres de la cinétique d'extraction liquide-gel des ions de cuivre par les différentes MLG synthétisées et citées plus haut, nous avons appliqué deux modèles couramment utilisés : le modèle du premier-ordre et le modèle du second-ordre.

L'examen des données cinétiques obtenues et regroupées dans le tableau 7.17, montre que la cinétique d'extraction liquide-gel du cuivre, en utilisant les MLG, sous forme de billes, est bien décrite par le modèle cinétique de premier-ordre avec un coefficient de corrélation satisfaisant $R^2 > 0,96$.

Tableau 7.17: Constantes cinétiques de l'extraction liquide-gel du cuivre suivant les modèles du premier et second-ordre

Système de MLG	Modèle du premier-ordre		Modèle du second-ordre	
	$K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{[Cu^{2+}]_{ini}}{[Cu^{2+}]}$		$K_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[Cu^{2+}]} - \frac{1}{[Cu^{2+}]_{ini}} \right)$	
	K_1 (min ⁻¹)	R ²	K_2 (L. mole ⁻¹ . min ⁻¹)	R ²
EVA/TOPO/Chloroforme	0,168	0,981	0,375	0,875
PVC/TOPO/Chloroforme	0,129	0,982	0,265	0,899
PET/TOPO/Chloroforme	0,107	0,972	0,191	0,940
EVA/TOPO/Toluène	0,177	0,993	0,456	0,939
PVC/TOPO/Toluène	0,176	0,995	0,458	0,948
PET/TOPO/Toluène	0,113	0,987	0,213	0,878
EVA/TOPO/CCl ₄	0,160	0,988	0,373	0,908
PET/TOPO/CCl ₄	0,161	0,975	0,338	0,840

7.1.1.3. Extraction liquide-membrane-gel du cuivre en présence du zinc

Le même dispositif expérimental de la figure 6.2 a été utilisé dont la phase d'alimentation est un mélange d'ions de cuivre et de zinc équimolaire à 10 mg. L⁻¹ à pH=6. Les mêmes étapes de préparation des MLG et de prélèvement ont été utilisées.

La concentration des ions de cuivre et de zinc en phase aqueuse sont déterminées par absorption atomique à 324 nm et 219,3 nm respectivement (Appendice A).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 7.18. La représentation graphique de la cinétique et rendement d'extraction du cuivre et du zinc est illustrée sur les figures 7.15 et 7.16.

Les rendements d'extraction des ions de cuivre obtenus en présence des ions de zinc, sont plutôt voisins de ceux obtenus dans le cas des ions de cuivre seuls. Ils sont de l'ordre de 97,6% et 86,3% obtenus respectivement par les MLG EVA/DEHPA/Chloroforme et EVA/TBP/Chloroforme. Ceux des ions Zn⁺⁺ sont de 82,8% et d'environ 50% respectifs.

L'extraction des ions Cu⁺⁺ est plus importante que celle d'ions Zn⁺⁺.

Les facteurs de concentration des ions de Cu⁺⁺ et de Zn⁺⁺ obtenus par la membrane EVA/DEHPA/Chloroforme sont respectivement 21,4 fois et 20 fois. Ceux par EVA/TBP/Chloroforme sont 20 fois pour les ions Cu⁺⁺ et 16,41 fois pour les ions Zn⁺⁺.

Les facteurs de concentration de Cu^{++} ne sont pas affectés par la présence d'ions Zn^{++} . Ceci présente une possibilité intéressante pour la concentration des métaux à partir d'un mélange d'espèces métalliques.

Tableau 7.18: Rendements, coefficients de distribution D et facteurs de concentration de Cu^{2+} et Zn^{2+} dans le mélange équimolaire à 10 mg. L^{-1}

	EVA/DEHPA/Chloroforme					EVA/TBP/Chloroforme				
	$[M]_{aq}$ (mg. L^{-1})	$[M]_{org}$ (mg. L^{-1})	D	E (%)	f, c	$[M]_{aq}$ (mg. L^{-1})	$[M]_{org}$ (mg. L^{-1})	D	E (%)	f, c
Cu^{2+}	0,24	214,032	891,80	97,6	21,40	1,79	200,52	112,02	86,3	20,00
Zn^{2+}	1,72	197,390	114,76	82,8	19,73	5,02	164,12	32,690	49,8	16,41

Le facteur de séparation des ions Cu^{++} par rapport aux Zn^{++} s'éloigne de l'unité.

Les valeurs des facteurs de séparations, ($\alpha_{\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}}$) de Cu^{++} par rapport aux ions Zn^{++} sont calculées et regroupées dans le tableau 7.19.

Tableau 7.19: Facteur de séparation $\text{Cu}^{2+} / \text{Zn}^{2+}$

MLG	$\alpha_{\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}}$
EVA/DEHPA/Chloroforme	7,77
EVA/TBP/Chloroforme	3,42

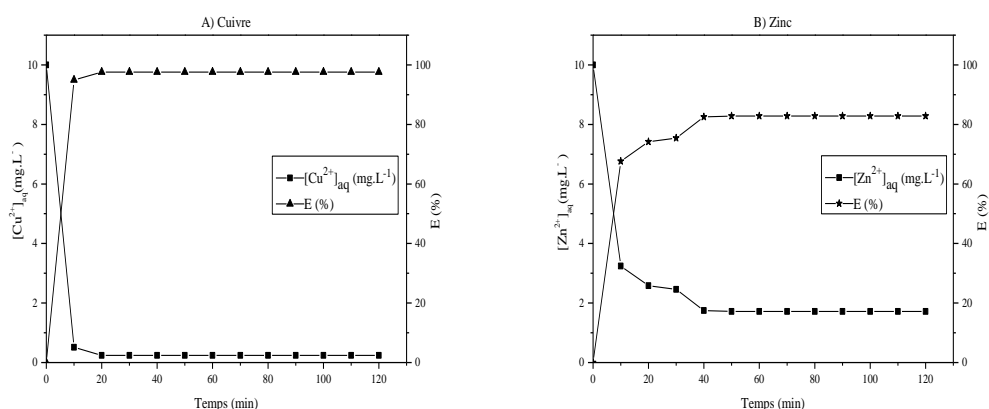


Figure 7.15: Cinétique et rendement d'extraction par EVA/DEHPA/Chloroforme :
A) Cuivre, B) Zinc

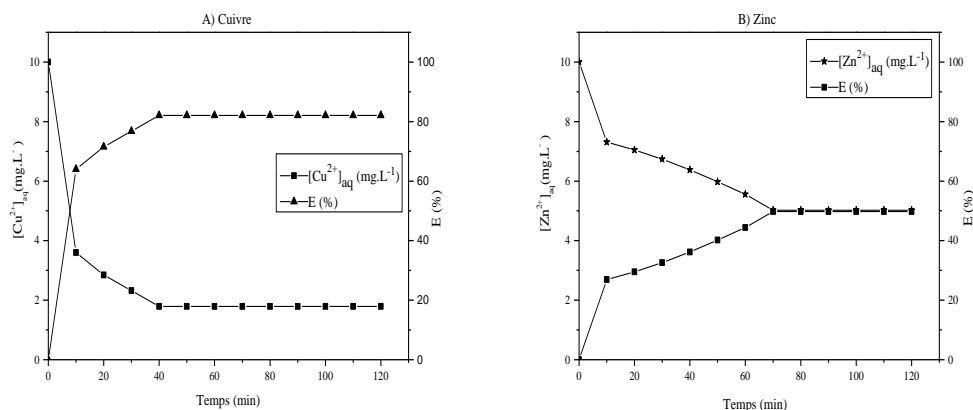


Figure 7.16: Cinétique et rendement d'extraction par EVA/ TBP/Chloroforme :
A) Cuivre, B) Zinc

7.1.2. Extraction liquide-gel des ions de Calcium, de Magnésium et de Chlorures en système batch

Les MLG utilisées ont été préparées comme indiqué précédemment dans lesquelles la concentration de l'extractant est de 0,2 M. Il s'agit de :

EVA/TOPO/Chloroforme	EVA/TBP/ Chloroforme	EVA/D ₂ EHPA/Chloroforme
PVC/TOPO/Chloroforme	PVC/TBP/Chloroforme	PVC/D ₂ EHPA/Chloroforme
EVA/TOPO/Toluène	EVA/TBP/Toluène	PET/D ₂ EHPA/Chloroforme
EVA/TOPO/CCl ₄	PVC/TBP/Toluène	EVA/D ₂ EHPA/Toluène
	EVA/TBP/CCl ₄	EVA/D ₂ EHPA/CCl ₄
	PET/TBP/CCl ₄	

La solution aqueuse à traiter est un mélange de 2000 $mg.L^{-1}$ de calcium avec 4000 $mg.L^{-1}$ de magnésium en présence de 13000 $mg.L^{-1}$ de chlorure à pH=8. La composition de cette solution ressemble à celle d'une eau saumâtre de surface prélevée dans la région de Bouguezoul, wilaya de Médéa. La composition physico-chimique de cet échantillon est donnée en appendice A.

Le volume traité est $V_{aq} = 100 mL$ dans un réacteur et placé dans un bain thermostaté à 25°C en batch sous agitation. Les concentrations résiduelles du calcium et de magnésium en phase aqueuse sont déterminées respectivement par absorption atomique à 422,7 nm et 285,2 nm (Appendice A). La concentration des chlorures en phase aqueuse est déterminée par la méthode de Mohr (Appendice B). Par contre, les concentrations correspondantes dans la phase organique sont déterminées par la balance des masses.

Les résultats de l'étude cinétique de l'extraction de chacun des éléments cités sont représentés sur les figures 7.17 jusqu'à 7.31.

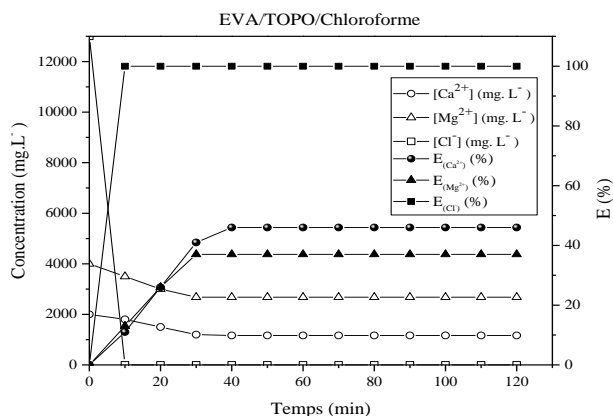


Figure 7.17: Cinétique et rendement d'extraction de Ca²⁺, Mg²⁺ et Cl⁻ par la MLG EVA/TOPO/Chloroforme, V_{aq} = 100mL

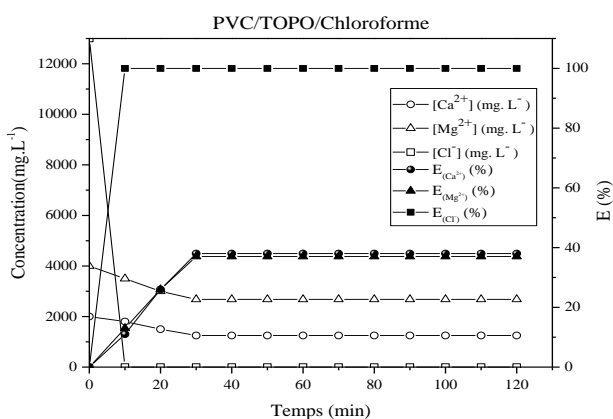


Figure 7.18 : Cinétique et rendement d'extraction de Ca²⁺, Mg²⁺ et Cl⁻ par la MLG PVC/TOPO/Chloroforme, V_{aq} = 100mL

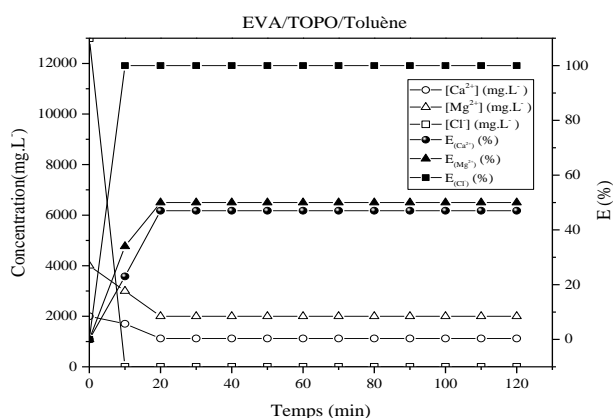


Figure 7.19 : Cinétique et rendement d'extraction de Ca²⁺, Mg²⁺ et Cl⁻ par la MLG EVA/TOPO/Toluène, V_{aq} = 100mL

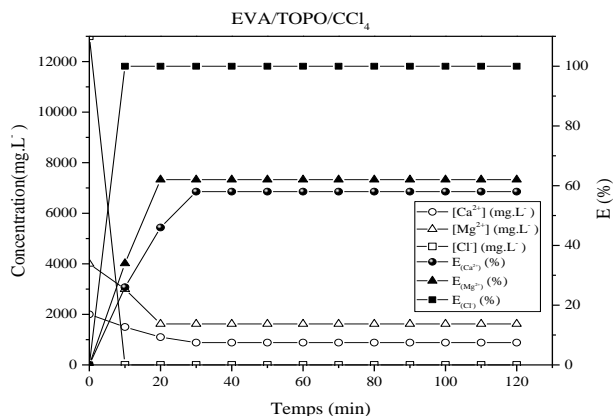


Figure 7.20 : Cinétique et rendement d'extraction de Ca²⁺, Mg²⁺ et Cl⁻ par la MLG EVA/TOPO/CCl₄, V_{aq} = 100mL

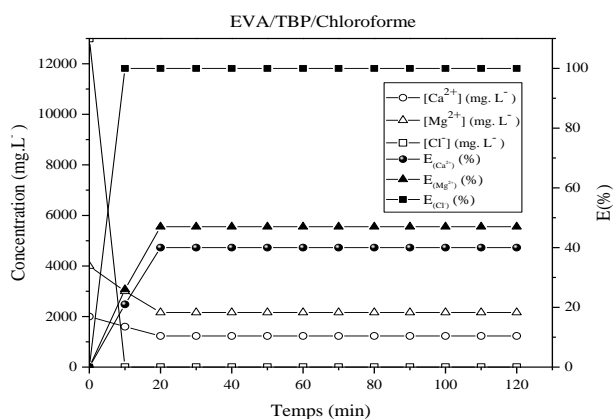


Figure 7.21: Cinétique et rendement d'extraction de Ca²⁺, Mg²⁺ et Cl⁻ par la MLG EVA/TBP/Chloroforme, V_{aq} = 100mL

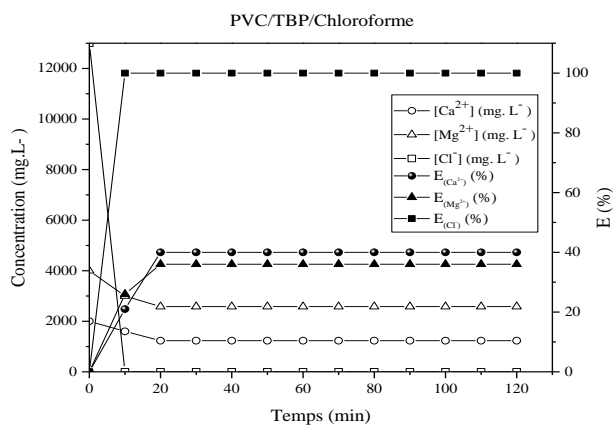


Figure 7.22: Cinétique et rendement d'extraction de Ca²⁺, Mg²⁺ et Cl⁻ par la MLG PVC/TBP/Chloroforme, V_{aq} = 100mL

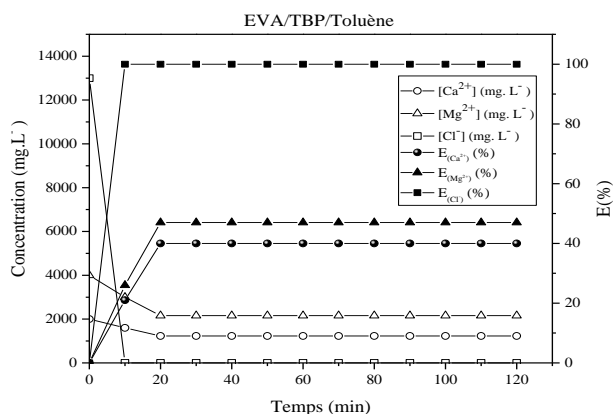


Figure 7.23: Cinétique et rendement d'extraction de Ca²⁺, Mg²⁺ et Cl⁻ par la MLG EVA/TBP/Toluène, V_{aq} = 100 mL

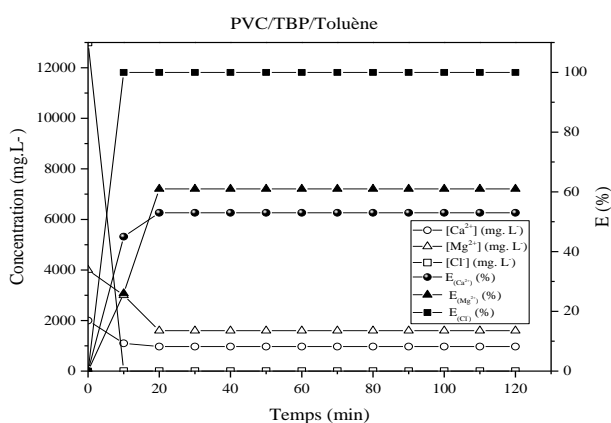


Figure 7.24: Cinétique et rendement d'extraction de Ca²⁺, Mg²⁺ et Cl⁻ par la MLG PVC/TBP/Toluène, V_{aq} = 100 mL

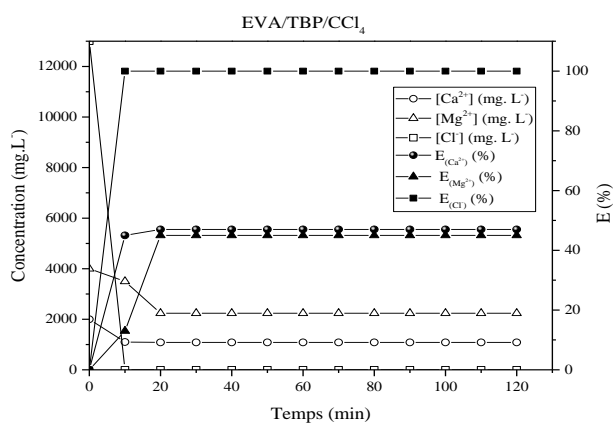


Figure 7.25: Cinétique et rendement d'extraction de Ca²⁺, Mg²⁺ et Cl⁻ par la MLG EVA/TBP/CCl₄, V_{aq} = 100 mL

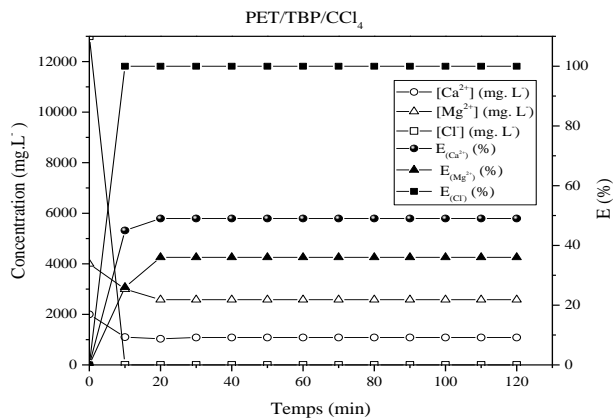


Figure 7.26: Cinétique et rendement d'extraction de Ca²⁺, Mg²⁺ et Cl⁻ par la MLG PET/TBP/CCl₄, V_{aq} = 100 mL

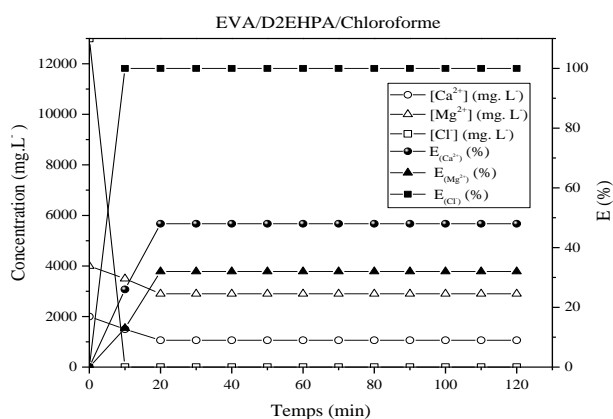


Figure 7.27: Cinétique et rendement d'extraction de Ca²⁺, Mg²⁺ et Cl⁻ par la MLG EVA/D2EHPA/Chloroforme, V_{aq} = 100 mL

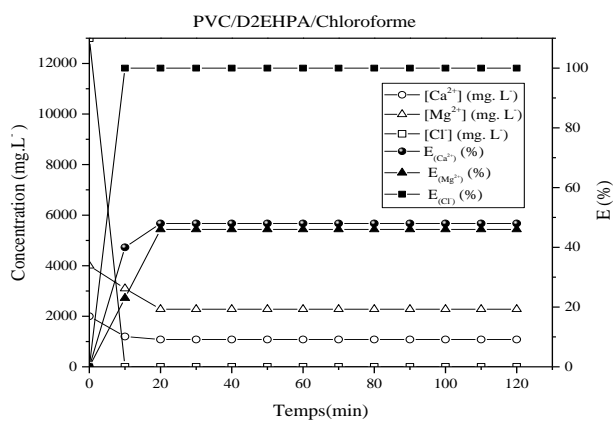


Figure 7.28: Cinétique et rendement d'extraction de Ca²⁺, Mg²⁺ et Cl⁻ par la MLG PVC/D2EHPA/Chloroforme, V_{aq} = 100 mL

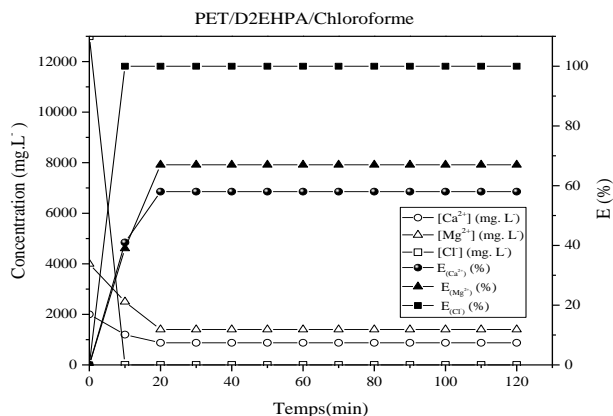


Figure 7.29: Cinétique et rendement d'extraction de Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^- par la MLG, PET/D₂EHPA/Chloroforme, $V_{\text{aq}} = 100 \text{ mL}$

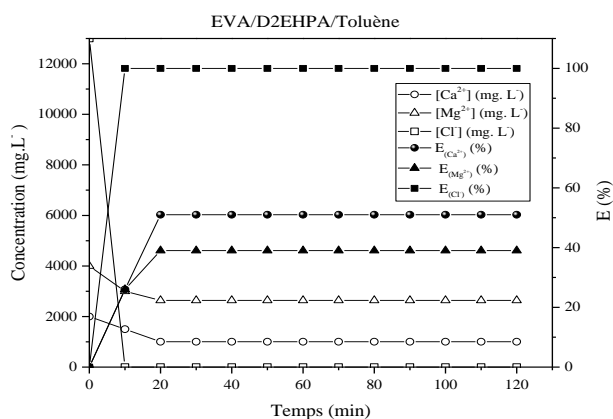


Figure 7.30: Cinétique et rendement d'extraction de Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^- par la MLG EVA/D₂EHPA/Toluène, $V_{\text{aq}} = 100 \text{ mL}$

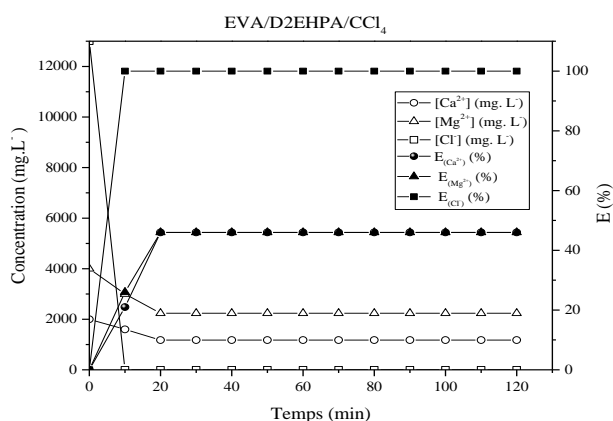


Figure 7.31: Cinétique et rendement d'extraction de Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^- par la MLG EVA/D₂EHPA/CCl₄, $V_{\text{aq}} = 100 \text{ mL}$

Nous remarquons que le rendement d'extraction des ions de Cl^- tourne autour de 100% (pour toutes les MLG). L'équilibre est atteint au bout de 10 minutes seulement. Celui des

ions de Ca^{2+} est Mg^{2+} est atteint au bout de 10-30 minutes environ. Les rendements d'extraction correspondants sont respectivement de 38 à 57% et de 31 à 66%.

Les facteurs de concentration des ions de calcium varient de 30 à 1064 fois, ceux des ions de magnésium varient de 20 à 188 fois. Par contre ceux des chlorures tournent autour de 69 jusqu'à 550 fois tout dépend de la composition de la MLG (extractant et diluant).

La nature du diluant (chloroforme, toluène et CCl_4) influe d'une façon significative sur le facteur de concentration de l'espèce à extraire.

Le facteur de séparation des ions Ca^{2+} par rapport aux Mg^{2+} s'éloigne de l'unité dont les valeurs sont regroupées dans le tableau 7.20 suivant :

Tableau 7.20: Facteurs de séparation $\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$

MLG	$\alpha_{\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}}$	MLG	$\alpha_{\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}}$	MLG	$\alpha_{\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}}$
EVA/TOPO/chloroforme	0,89	EVA/TBP/Chloroforme	0,17	EVA/DEHPA/Chloroforme	2,00
PVC/TOPO/chloroforme	1,32	PVC/TBP/Chloroforme	1,17	PVC/DEHPA/Chloroforme	1,11
PVC/TOPO/Toluène	0,86	EVA/TBP/Toluène	0,89	PET/DEHPA/Chloroforme	0,67
EVA/TOPO/ CCl_4	0,85	PVC/TBP/Toluène	0,72	EVA/DEHPA/Toluène	1,66
-	-	EVA/TBP/ CCl_4	1,07	EVA/DEHPA/Toluène	0,98
-	-	PET/TBP/ CCl_4	1,27	-	-

Influence du volume de la solution aqueuse sur l'extraction liquide-gel des espèces ioniques

La cinétique d'extraction et la courbe de rendement correspondante est suivie en fonction du temps jusqu'à l'obtention de l'équilibre (Figure 7.32 à 7.34).

Le tableau 7.21 regroupe les résultats obtenus sous forme de rendements d'extraction et facteurs de concentration.

À la vue de ces résultats, nous remarquons que les rendements d'extraction ne sont guère améliorés, par contre les facteurs de concentration sont multipliés par un facteur allant de 1 à 8.

Tableau 7.21: Rendements d'extraction, coefficients de distribution D et facteurs de concentration des ions Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cl^- obtenus par les MLG polymère/extractant/diluant, $V_{aq} = 200 \text{ mL}$,

$$[\text{Ca}^{2+}]_{ini} = 2 \text{ g.L}^{-1}, [\text{Mg}^{2+}]_{ini} = 4 \text{ g.L}^{-1} \text{ et } [\text{Cl}^-]_{ini} = 13 \text{ g.L}^{-1}$$

MLG	Ca^{2+}				
	$[\text{Ca}^{2+}]_{aq}$	$[\text{Ca}^{2+}]_{org} \times 10^{+3}$	D	E (%)	$f.c$
PET/D ₂ EHPA/CHCl ₃	1062,50	175,31	165,00	55	488
PVC/TBP/Toluène	1082,00	554,52	512,50	46	1277
EVA/TOPO/CCl ₄	874,00	1280,24	1464,81	58	640
Mg^{2+}					
MLG	$[\text{Mg}^{2+}]_{aq}$	$[\text{Mg}^{2+}]_{org} \times 10^{+3}$	D	E (%)	$f.c$
PET/D ₂ EHPA/ CHCl ₃	2900	158,82	54,76	67	440
PVC/TBP/Toluène	2280	1054,09	462,32	44	264
EVA/TOPO/CCl ₄	2640	247,86	93,88	60	162
Cl^-					
MLG	$[\text{Cl}^-]_{aq}$	$[\text{Cl}^-]_{org} \times 10^{+3}$	D	E (%)	$f.c$
PET/D ₂ EHPA/ CHCl ₃	0,45	2599,91	5777,58	97	754
PVC/TBP/Toluène	0,35	7760,92	22174,08	99	597
EVA/TOPO/CCl ₄	0,125	14444,3	115554,46	97	555

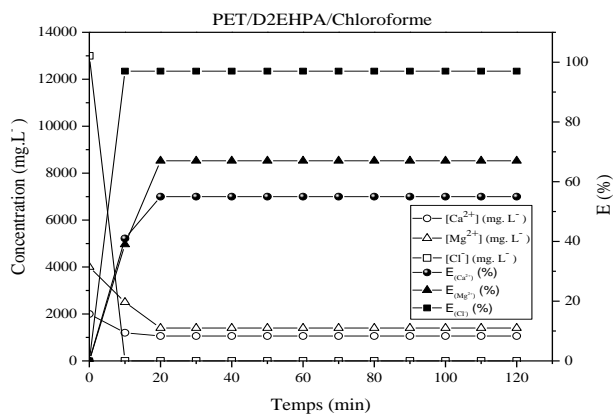


Figure 7.32: Cinétique et rendement d'extraction de Ca²⁺, Mg²⁺ et Cl⁻ par la MLG PET/D2EHPA/Chloroforme, $V_{aq} = 200$ mL

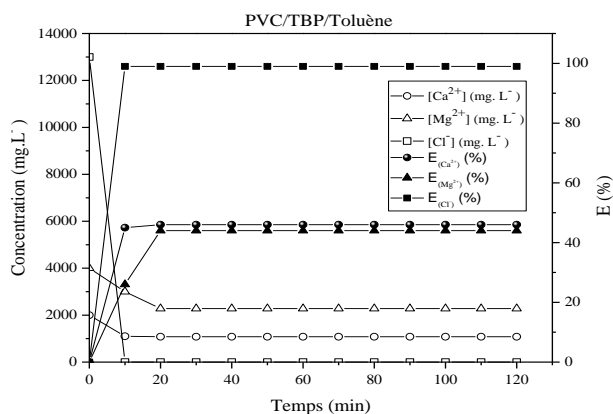


Figure 7.33: Cinétique et rendement d'extraction de Ca²⁺, Mg²⁺ et Cl⁻ par la MLG PVC/TBP/Toluène, $V_{aq} = 200$ mL

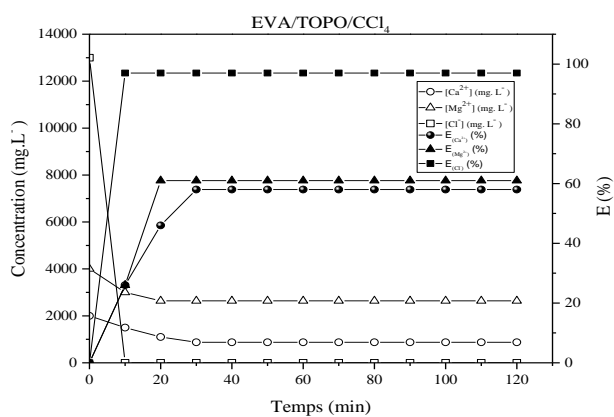


Figure 7.34: Cinétique et rendement d'extraction de Ca²⁺, Mg²⁺ et Cl⁻ par la MLG EVA/TOPO/CCl₄, $V_{aq} = 200$ mL

Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction liquide-gel de calcium

Nous avons regroupé les résultats obtenus dans des tableaux donnant les rendements et les facteurs de concentration pour chaque MLG (Tableau 7.22 et 7.23).

Tableau 7.22 : Rendements d'extraction de Ca^{2+} , coefficients de distribution D et facteurs de concentration obtenus par PVC/TOPO/Chloroforme, $V_{aq} = 500 \text{ mL}$;

$$[Ca^{2+}]_{ini.} = 500 \text{ mg.L}^{-1}$$

[TOPO] (M)	$[Ca^{2+}]_{aq}$ $\times 10^{+2}$ (M)	$[Ca^{2+}]_{org}$ (M)	D	E (%)	$f.c$
2,00	0,43	0,035	08,13	89	3
0,20	0,28	0,036	12,56	93	3
0,02	0,37	0,030	08,22	89	3

Tableau 7.23 : Rendements d'extraction de Ca^{2+} , coefficients de distribution D et facteurs de concentration obtenus par PET/TOPO/n-hexane, $V_{aq} = 500 \text{ mL}$;

$$[Ca^{2+}]_{ini.} = 500 \text{ mg.L}^{-1}$$

[TOPO] (M)	$[Ca^{2+}]_{aq}$ $\times 10^{+2}$ (M)	$\overline{[Ca^{2+}]}$ (M)	D	E (%)	$f.c$
2,00	0,70	0,092	13,14	87	7
0,20	0,26	0,148	56,92	98	12
0,02	0,30	0,237	7,90	89	18

Nous remarquons bien que la meilleure extraction est obtenue lorsque la concentration de TOPO est de 0,2 M. Le même résultat a été trouvé lors de l'extraction liquide-gel de l'argent en milieu sulfurique par les membranes MLG constituées de polybutadiènes BR [44].

Le facteur de concentration ne change pratiquement pas quel que soit la concentration choisie de l'extractant (une légère différence). Ceci est dû probablement à l'augmentation de la viscosité de la solution organique relative à la concentration élevée de l'extractant ce qui engendre une augmentation de l'épaisseur de la couche non agitée, à l'interface de la membrane, empêchant par conséquent la formation du complexe entre les ions de calcium et le TOPO.

Nous avons choisi, suite à ce résultat, de prendre la concentration 0,2 M comme étant optimale pour l'extraction liquide-gel des espèces considérées pour le reste de notre travail.

7.1.3. Extraction liquide-gel des acides humiques

7.1.3.1. Résultats de l'étude du gonflement massique de PDMS

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 7.24 de ci-dessous.

Tableau 7.24: Taux de gonflement massique (τ) de PDMS dans différentes solutions.

	$\tau \left(\frac{\text{g}_{\text{MLG}}}{\text{g}_{\text{polymère sec}}} \right)$	Temps d'équilibre de gonflement (minutes)
Toluène	3,50	110
Pentane	1,86	80
Heptane	2,13	80
TOPO/ Toluène	4,83	80
TOPO/ Pentane	2,20	60
TOPO/ Heptane	2,53	50

Les figures 7.35 et 7.36 illustrent la variation du taux de gonflement massique de PDMS en fonction du temps.

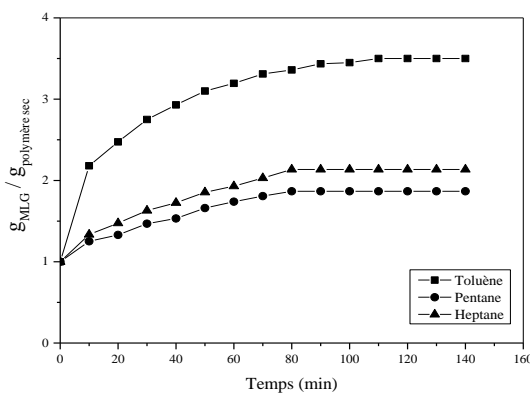


Figure 7.35 : Variation du taux de gonflement massique (τ) de PDMS dans les diluants purs

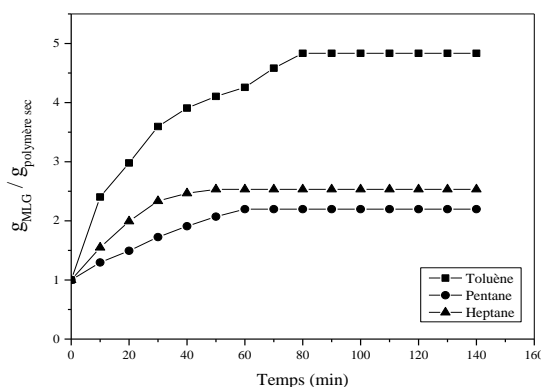


Figure 7.36 : Variation du taux de gonflement massique (τ) de PDMS dans la solution TOPO/diluant

Aux vues des résultats, nous remarquons que le taux de gonflement massique de PDMS 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 côté, les nœuds (ou la réticulation) du polymère favoriserait le piégeage des molécules en question [235, 236].

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

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 [235].

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

7.1.3.2. Extraction-Concentration-Récupération des AH par la MLG PDMS/TOPO/Diluant en système batch

Établissement 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 en appendice C.

Effet du pH sur l'extraction liquide-gel des AH

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 7.37, 7.38 et 7.39 représentent l'évolution de la concentration de l'AH dans la solution aqueuse en fonction du temps pour trois valeurs de pH (3, 7 et 10). La cinétique d'extraction est rapide. L'équilibre est atteint au bout de 2 minutes seulement.

La quantité de l'AH retenue (piégée) par TOPO dans les nœuds des réseaux de PDMS est calculée par la balance des masses. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 7.25.

Tableau 7.25: Rendements d'extraction des AH et facteurs de concentration obtenus par les systèmes PDMS/TOPO/diluant à différents pH ; $V_{aq.} = 100 \text{ mL}$;
 $[AH]_{ini.} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $[TOPO] = 0.2M$.

pH=10					
PDMS/TOPO /diluant	$[AH]_{aq}$ (mg.L^{-1})	$[AH]_{org}$ (mg.L^{-1})	D	E (%)	$f.c$
Toluène	4,95	1587,2	320,64	≈ 100	159
Heptane	4,60	1419	308,47	≈ 100	142
Pentane	4,55	723,39	158,98	99	72
pH=7					
Toluène	4,21	1587,2	656,81	≈ 100	276
Heptane	4,05	1388,5	342,62	≈ 100	139
Pentane	4,05	4392,8	1083,9	≈ 100	439
pH=3					
Toluène	4,60	3204,4	696,61	≈ 100	320
Heptane	4,60	6613,3	1503	≈ 100	661
Pentane	5,93	555,3	93,25	≈ 100	55

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 est de l'ordre de 440 fois, alors qu'il est d'environ 158 fois à pH de 10 obtenu par la membrane PDMS/TOPO/Toluène.

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

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

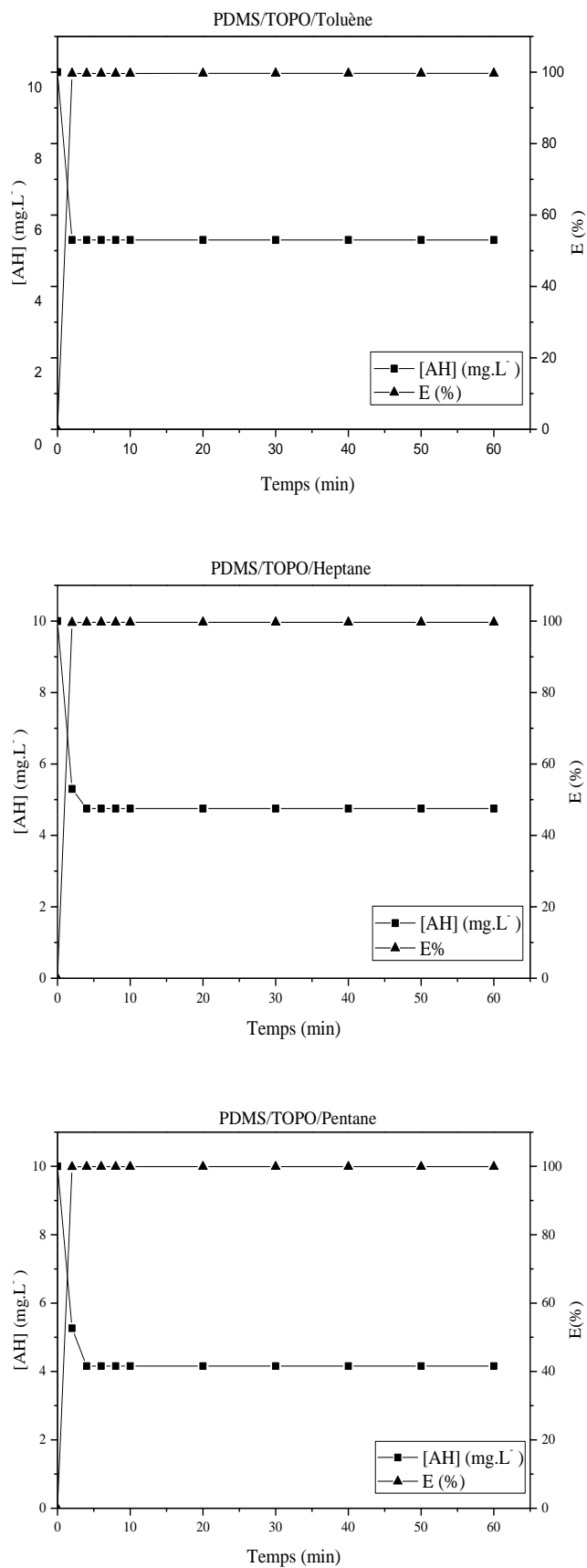


Figure 7.37: Cinétique et rendement d'extraction des AH à pH = 10

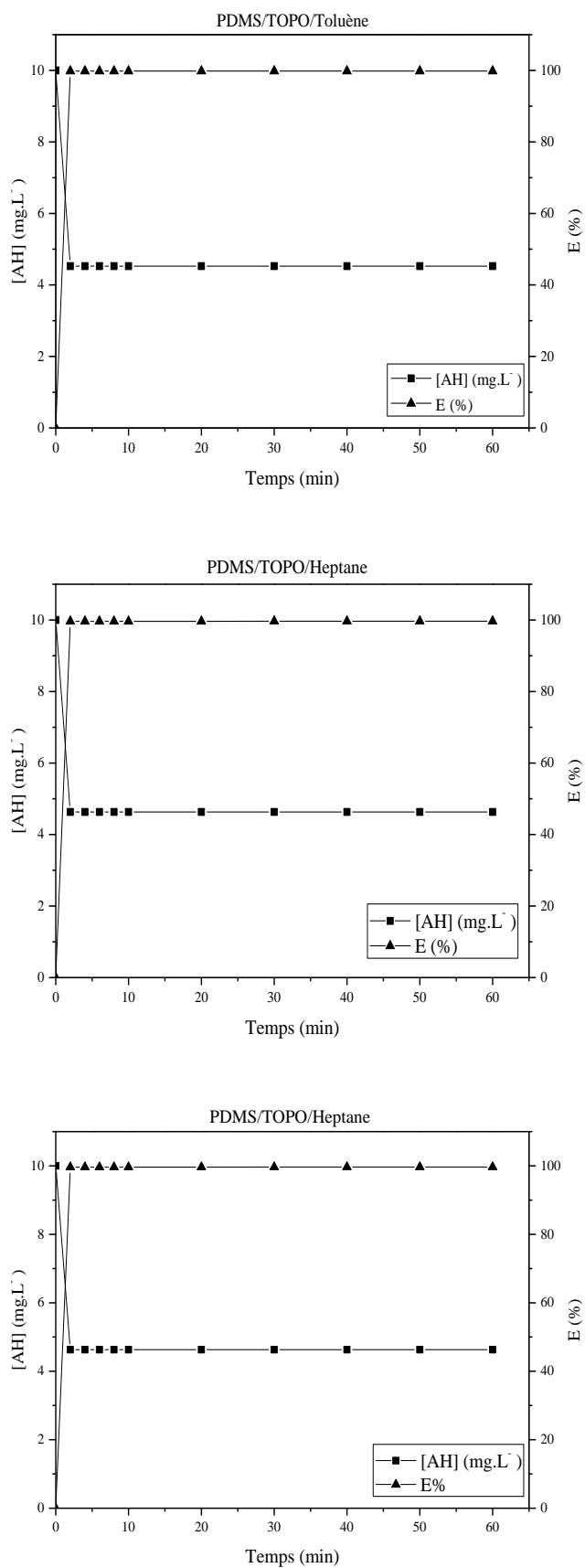


Figure 7.38: Cinétique et rendement d'extraction des AH à pH = 7

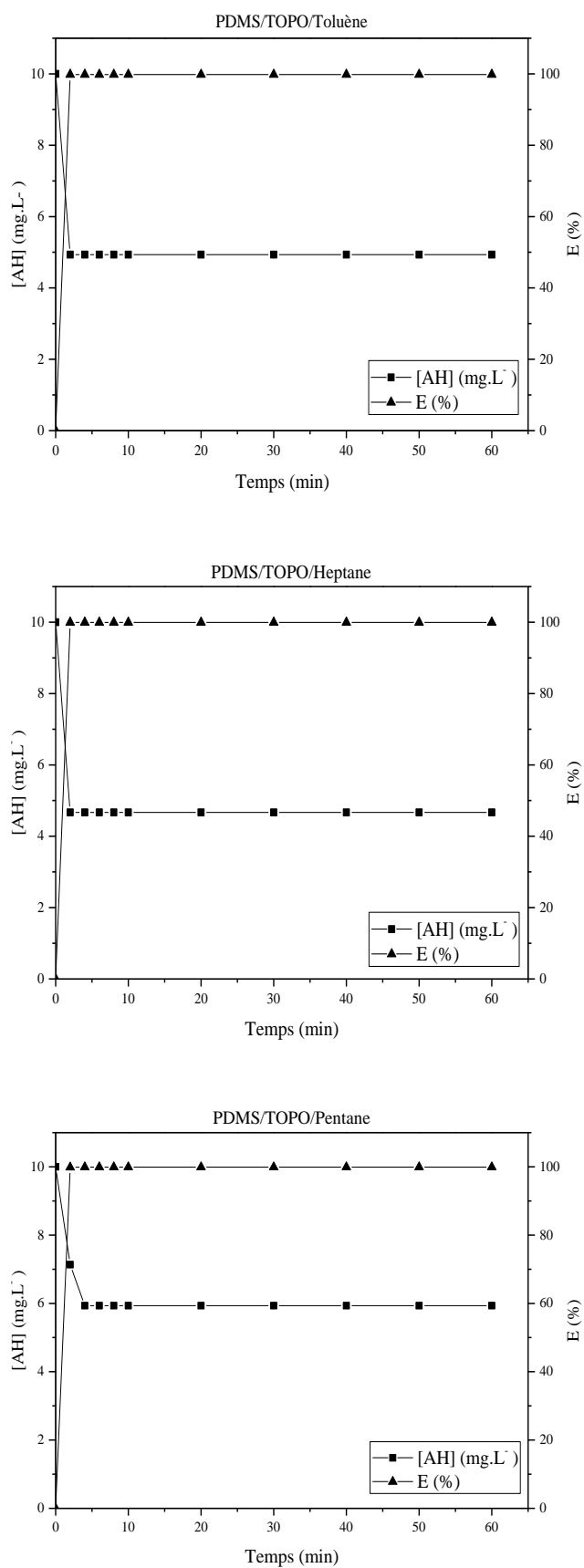


Figure 7.39: Cinétique et rendement d'extraction des AH à pH = 3

7.1.4. Extraction liquide-gel du phénol

7.1.4.1. Résultats de l'étude du gonflement massique de PDMS

Les résultats donnant le taux de gonflement massique de PDMS dans l'octane pur et en présence de l'extractant TOPO à 0,2 M, sont regroupés dans le tableau 7.26 de ci-dessous.

Les figures 7.40 et 7.41 illustrent la variation du taux de gonflement massique en fonction du temps.

Tableau 7.26: Taux de gonflement massique (τ) du polymère PDMS dans l'Octane pur et la solution TOPO/Octane

	$\tau \left(\frac{g_{gel}}{g_{polymère\ sec}} \right)$	Temps d'équilibre de gonflement (minutes)
Octane	3,6	40
TOPO/Octane à 0,2 M	2,85	20

Aux vues des résultats, nous remarquons que le taux de gonflement massique maximal du polymère est obtenu à l'équilibre de gonflement.

Il est atteint au bout de 40 minutes environ dans le cas de l'Octane pur et de 20 minutes lorsque la solution de gonflement est une solution organique extractante TOPO/Octane à 0,2 M.

La présence de l'extractant ne modifie en rien le gonflement du polymère choisi puisque les taux de gonflement obtenus dans les deux solutions sont proches.

Une augmentation légère du taux du gonflement de PDMS dans l'Octane est observée.

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 [235].

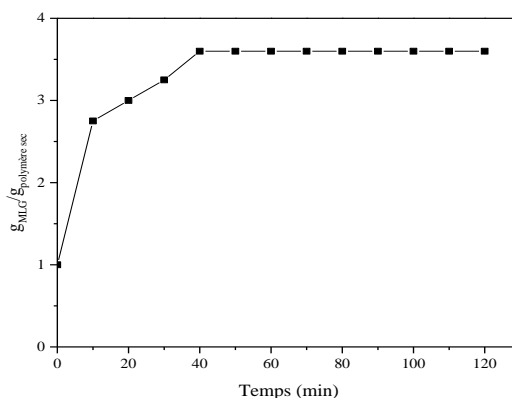


Figure 7.40: Variation du taux de gonflement massique (τ) de PDMS dans l'Octane pur

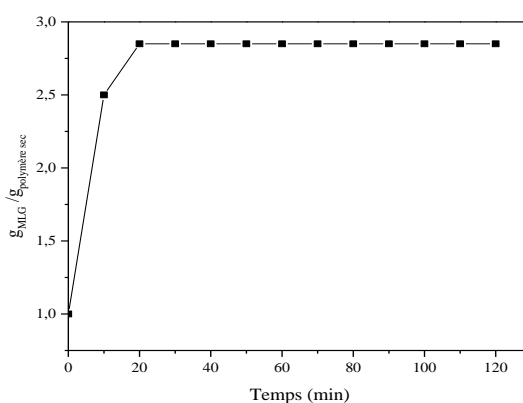


Figure 7.41: Variation du taux de gonflement massique (τ) de PDMS dans la solution organique TOPO/Octane

7.1.4.2. Extraction-Concentration-Récupération du Phénol par la MLG PDMS/TOPO/Octane en système batch

La figure 7.42 représente l'évolution de la concentration du phénol dans la solution aqueuse en fonction du temps.

Nous remarquons que la cinétique d'extraction est rapide. L'équilibre est atteint au bout de 2 minutes seulement.

La quantité du phénol retenue (piégée) par TOPO dans les nœuds des réseaux de PDMS est calculée par la balance des masses.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 7.27 suivant.

Tableau 7.27: Rendement d'extraction du phénol et facteur de concentration obtenus par la MLG PDMS/TOPO/Octane ; $[PhOH]_{ini.} = 5 \times 10^{-4} mg.L^{-1}$, $V_{aq.} = 100 mL$, $[TOPO] = 0,2M$ et $pH \sim 5,58$

	m_{MLG} (g)	V_{imp} (mL)	$[PhOH]_{aq}$ ($mg.L^{-1}$)	$[PhOH]_{org}$ ($mg.L^{-1}$)	D	E %	$f.c$
PDMS/TOPO/Octane	0,18	0,178	$0,93 \cdot 10^{-4}$	0,28	3010,7	\approx 100	560

L'extraction liquide-gel du phénol est totale (≈ 100 %) pour une concentration initiale $[PhOH]_{ini.} = 5 \cdot 10^{-4} mg.L^{-1}$ et un volume de la solution aqueuse de $V_{aq} = 100 mL$ dont le pH est de 5,58.

Le facteur de concentration est de 560 fois.

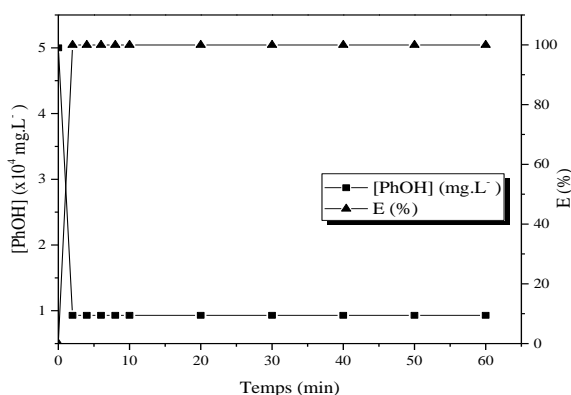


Figure 7.42 : Cinétique et rendement d'extraction de PhOH à $pH = 5,58$ par la membrane PDMS/TOPO/Octane

7.2. Extraction et transport des espèces chimiques à travers une membrane-liquide-souterrée

7.2.1. Étude paramétrique de l'extraction et du transport des acides humiques à travers la MLS PDMS/TOPO/Toluène

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 rendements d'extraction et de diffusion des AH à travers la MLS en fonction du temps sont représentés graphiquement sur les figures de 7.43 jusqu'à 7.48.

Les courbes $\ln \frac{[AH]}{[AH]_{ini}} = f(t)$ sont portées sur la figure 7.49.

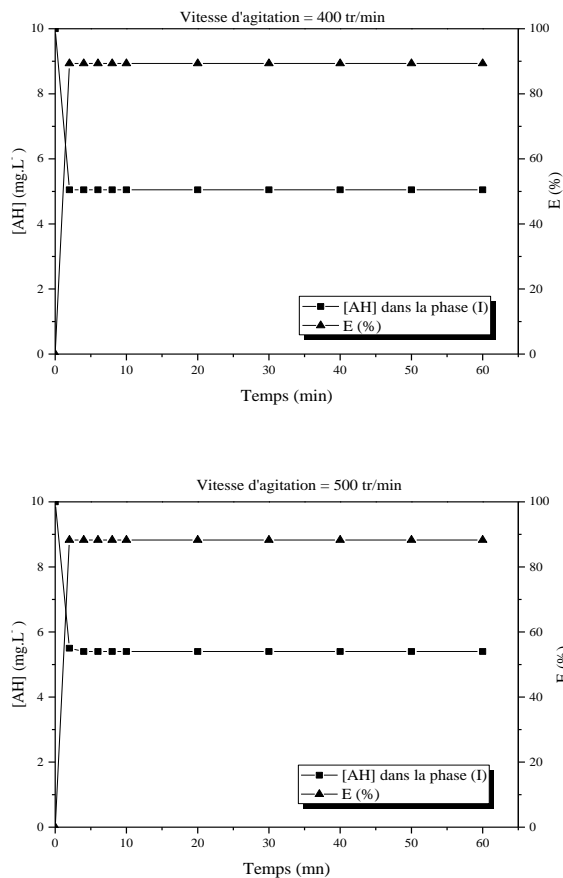
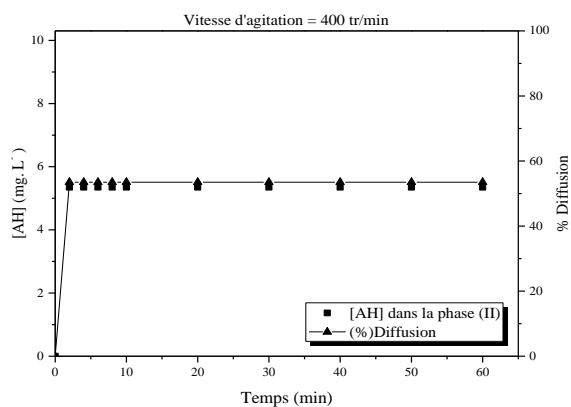


Figure 7.43: Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation pour les vitesses d'agitation 400 et 500 tr/min



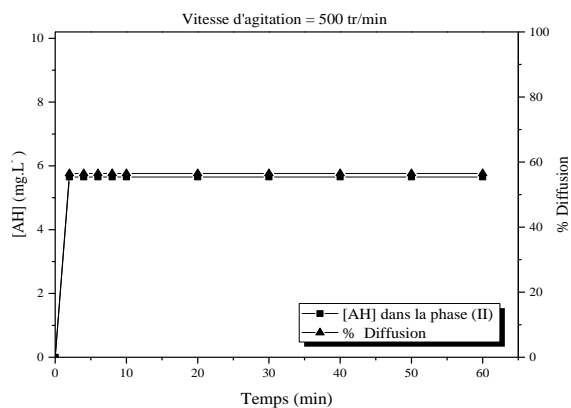


Figure 7.44: Diffusion des AH dans la phase de réception pour les vitesses d'agitation 400 et 500 tr/min

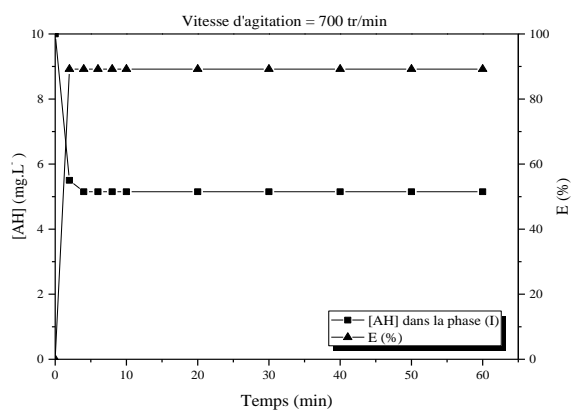
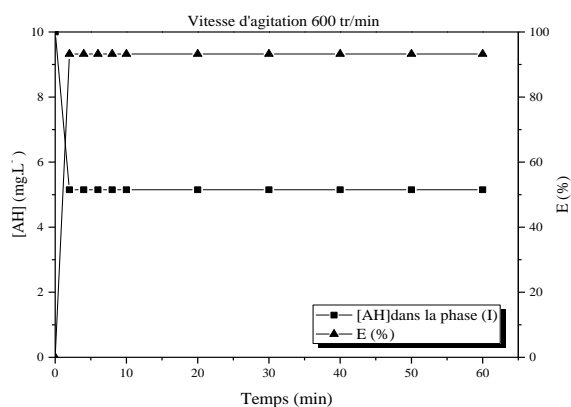


Figure 7.45: Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation pour les vitesses d'agitation 600 et 700 tr/min

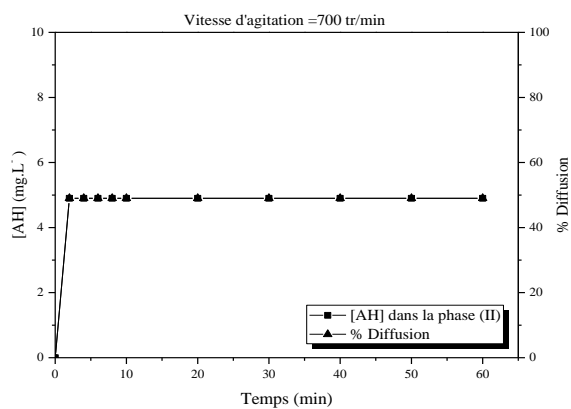
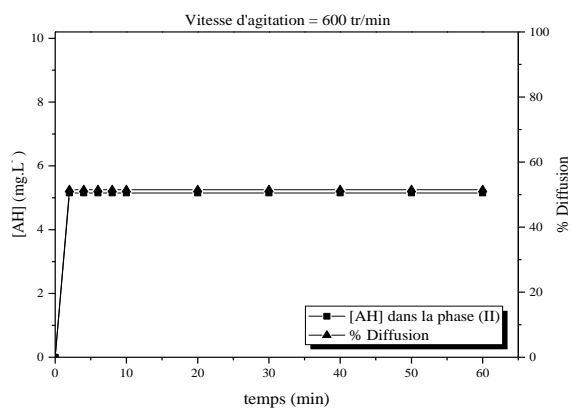
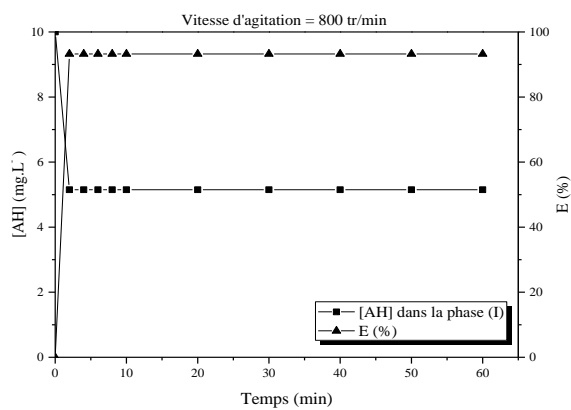


Figure 7.46: Diffusion des AH dans la phase de réception pour les vitesses d'agitation 600 et 700 tr/min



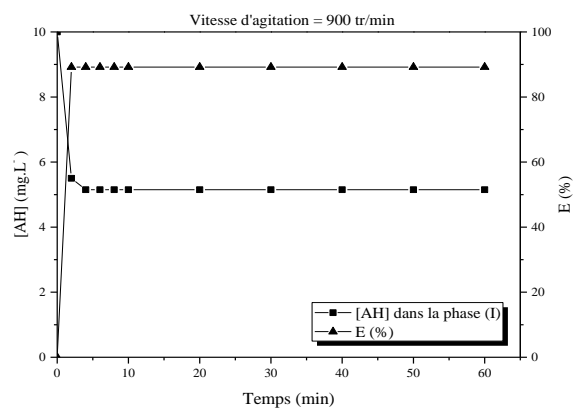


Figure 7.47 : Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation pour les vitesses d'agitation 800 et 900 tr/min

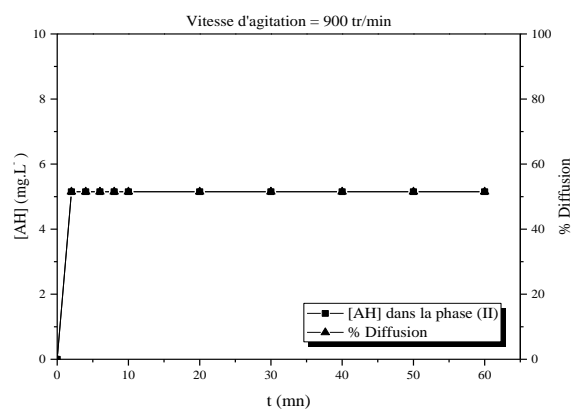
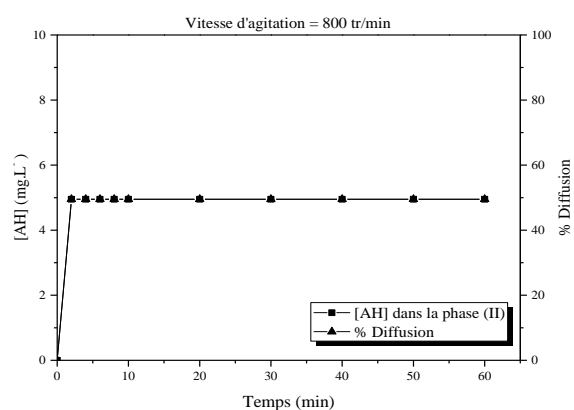


Figure 7.48: Diffusion des AH dans la phase de réception pour les vitesses d'agitation 800 et 900 tr/min

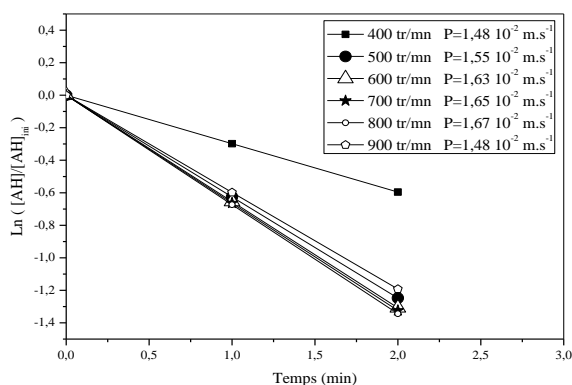


Figure 7.49: Variation de $\ln \frac{[AH]}{[AH]_{ini}}$ en fonction du temps

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 3.9 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 $\ln \frac{[AH]}{[AH]_{ini}}$ 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.

Le tableau 7.28 regroupe les résultats obtenus de cette étude.

La variation des coefficients de perméabilité en fonction de la vitesse d'agitation est représentée sur la figure 7.50.

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.

Tableau 7.28: Rendements d'extraction, de diffusion, flux et coefficients de diffusion des AH en fonction de la vitesse d'agitation des deux compartiments

Vitesse d'agitation (tr/mn)	$[AH]_{aq}$ ($mg.L^{-1}$) (I)	$[AH]_{org}$ ($mg.L^{-1}$)	$[AH]_{aq}$ ($mg.L^{-1}$) (II)	$f.c$	E (%)	Diffusion (%)	J $\times 10^{+4}$ ($mg.cm^{-2}.s^{-1}$)	D_{diff} $\times 10^{+2}$ ($cm^2.s^{-1}$)	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

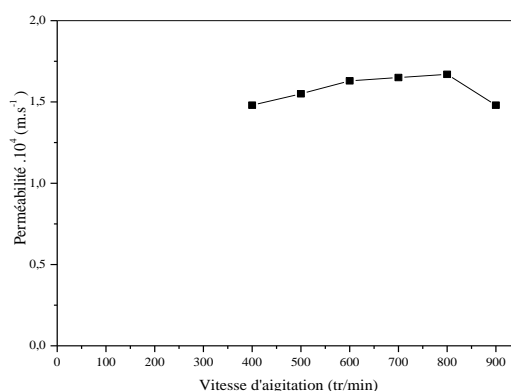


Figure 7.50 : Effet de la vitesse d'agitation sur le transport des AH à travers PDMS/TOPO/Toluène ; $[AH]_{ini} = 10mg.L^{-1}$; $[TOPO] = 0,2M$; $[NaOH] = 0,4M$

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 [98, 109, 110].

Par conséquent, une vitesse d'agitation de 800 tours par minute a été maintenue dans les deux compartiments (d'alimentation et de réception) pour le reste de notre travail.

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 (d'alimentation, de réception et organique) en fonction de la concentration de l'extractant TOPO.

La gamme de concentration de TOPO choisie est de : 0,1 ; 0,2 ; 0,5 et 1M. Alors que les autres conditions opératoires sont maintenues constantes (température, pH, vitesse d'agitation...).

Les figures de 7.51 jusqu'à 7.58 montrent que la concentration en AH diminue dans la première phase aqueuse et elle augmente dans la deuxième phase aqueuse. Cette observation permet de confirmer les propriétés du transport des AH par TOPO.

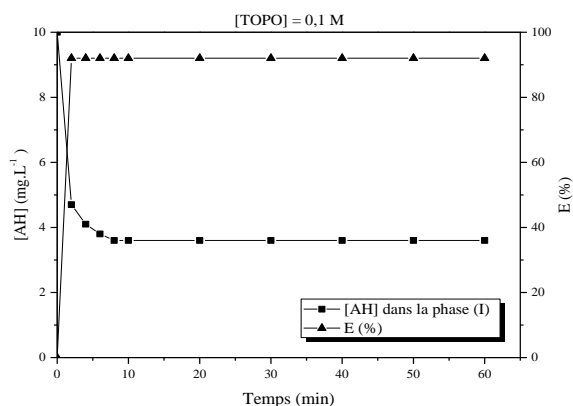


Figure 7.51: Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation à $[TOPO] = 0,1M$

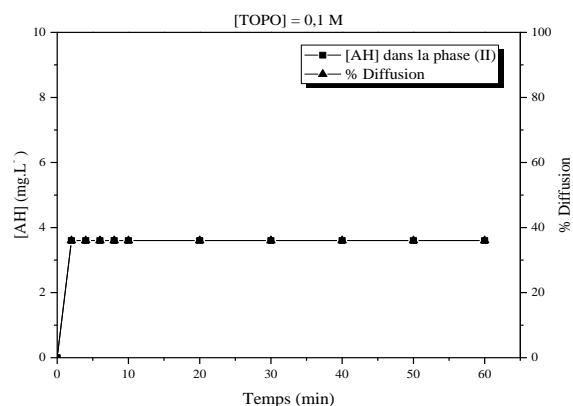


Figure 7.52: Diffusion des AH dans la phase de réception, $[NaOH] = 0,4 M$

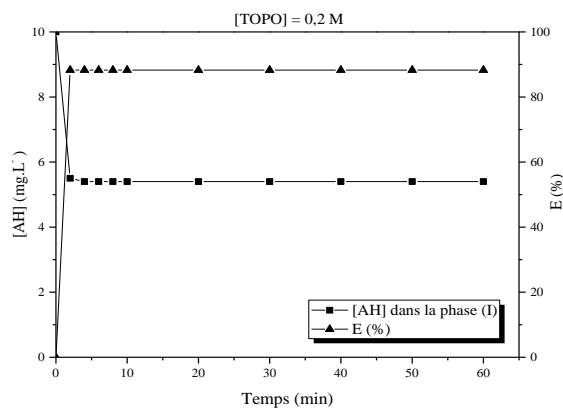


Figure 7.53: Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation à $[TOPO] = 0,2M$

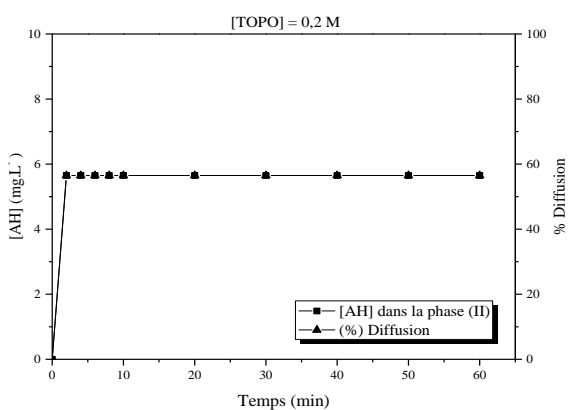


Figure 7.54: Diffusion des AH dans la phase de réception à $[TOPO] = 0,2M$, $[NaOH] = 0,4 M$

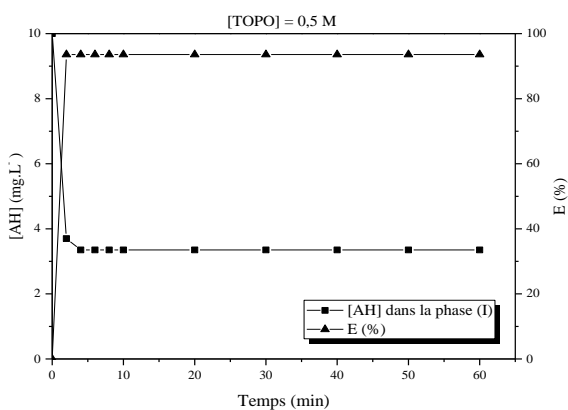


Figure 7.55: Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation à $[TOPO] = 0,5M$

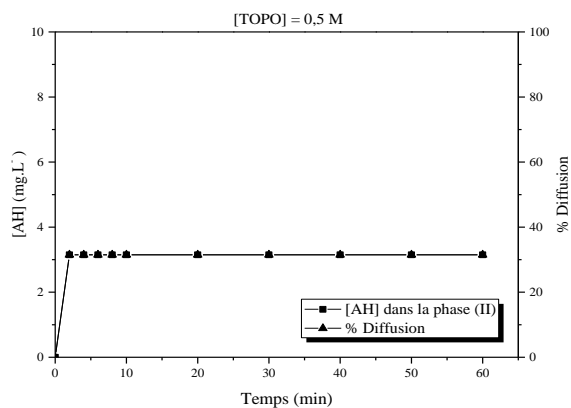


Figure 7.56 : Diffusion des AH dans la phase de réception à $[TOPO] = 0,5 M$, $[NaOH] = 0,4 M$

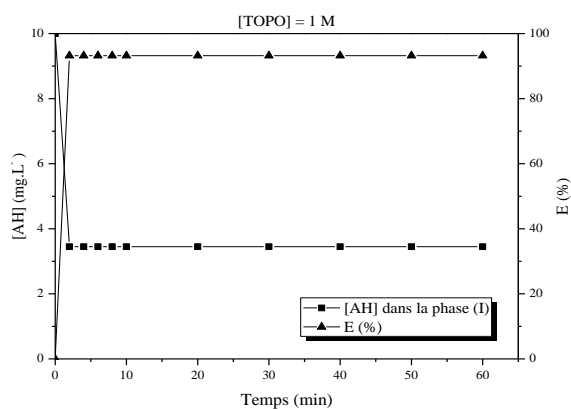


Figure 7.57 : Cinétique et rendement d'extraction des AH dans la phase d'alimentation à $[TOPO] = 1 M$

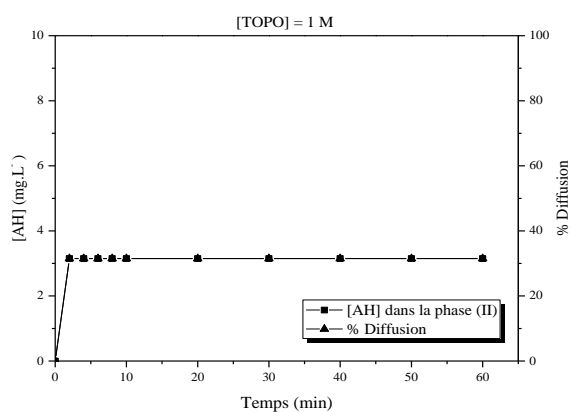


Figure 7.58 : Diffusion des AH dans la phase de réception à $[TOPO] = 1 M$, $[NaOH] = 0,4 M$

En résumé, nous avons représenté le profile des concentrations des AH dans les deux compartiments sur la figure IV.17 pour chaque concentration de TOPO choisie.

Sur chaque représentation : a, b, c et d, de la figure 7.59, nous observons 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.

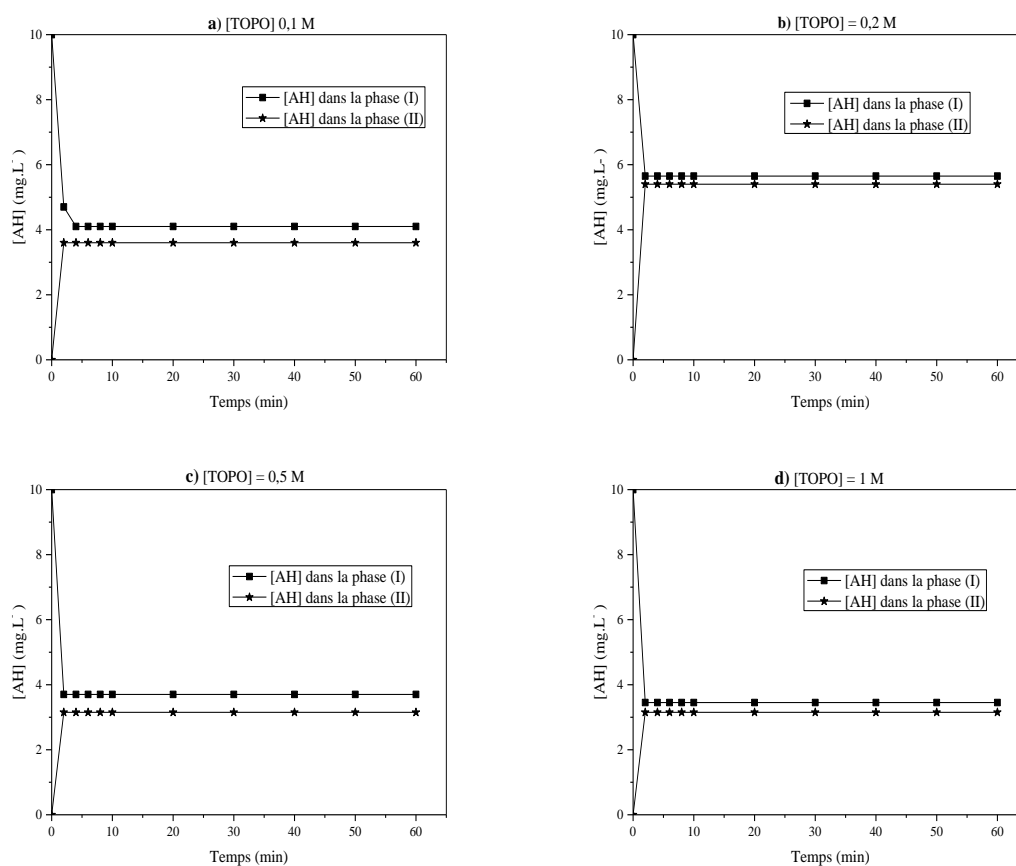


Figure 7.59: Profils des concentrations des AH dans les deux compartiments

La variation de $\ln \frac{[AH]}{[AH]_{ini}}$ en fonction du temps et les coefficients de perméabilité calculés pour les différentes concentrations de TOPO sont illustrés sur la figure 7.60.

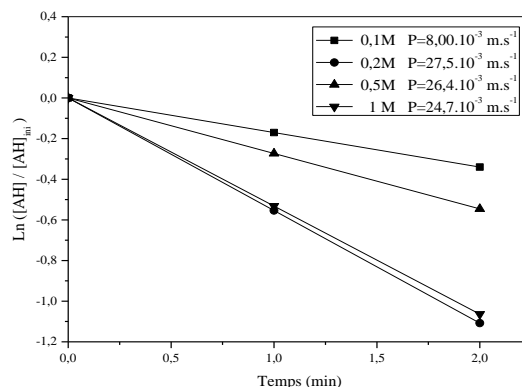


Figure 7.60: Effet de la concentration de TOPO sur la perméabilité des AH à travers la MLS

Nous observons que le coefficient de perméabilité des AH augmente rapidement de 8.10^{-3} jusqu'à $27,5.10^{-3} m.s^{-1}$, lorsque la concentration du TOPO varie de 0,1M à 0,2M respectivement (figure IV.18).

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 en fonction du temps. Cette diminution est plus prononcée pour les concentrations 0,2 M et 1 M. Elle est moins prononcée pour 0,1 et 0,5 M.

L'augmentation de la concentration de TOPO conduit à l'augmentation de la viscosité de la solution organique ce qui provoque 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 à travers la membrane [109].

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 [65].

Effet de la nature de la phase de réception et de la concentration de NaOH

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

Dans le but d'obtenir la solution de réception appropriée, deux types de solutions couramment utilisées ont été choisies, l'eau H₂O et l'hydroxide de sodium NaOH [109, 230].

Les résultats obtenus montrent que la solution de NaOH est plus efficace que H₂O pour améliorer le transport des AH à travers PDMS/TOPO/Toluène. L'extraction et la perméation des AH sont plus élevées lorsque le deuxième compartiment reçoit NaOH comparé à H₂O.

À l'équilibre, le rendement d'extraction s'approche de 100 %. Par conséquent, une solution de NaOH a été choisie comme solution de réception pour le reste de notre travail.

Les résultats expérimentaux illustrés sur la figure 7.61 montrent que l'augmentation de la concentration de NaOH de 0,1 à 0,4 mol. L⁻¹, favorise 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.

Au-delà de 0,4 mol. L⁻¹ de NaOH, la perméabilité diminue légèrement puis se stabilise.

L'augmentation de la perméabilité dans la gamme de concentration de NaOH de 0,1 à 0,4 mol. L⁻¹ peut être attribuée 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 0,4 mol. L⁻¹, 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 0,4 M de NaOH a été choisie comme la concentration optimale de la phase réceptrice pour la suite de notre étude.

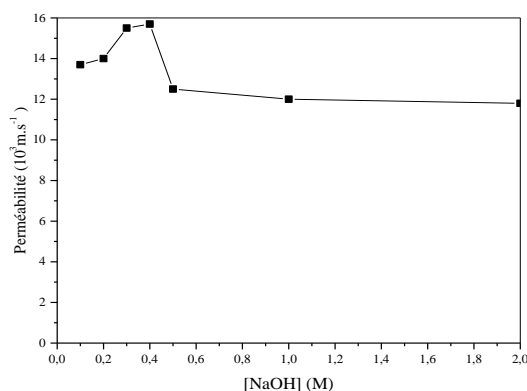


Figure 7.61: Influence de la concentration de NaOH sur le transport des AH à travers PDMS/TOPO/Toluène ; $[AH] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $[TOPO] = 0,2 \text{ M}$; $V = 800 \text{ tr/mn}$.

Effet du 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.20 illustre la variation du coefficient de perméabilité des AH à travers PDMS/TOPO/Toluène à 0,2 M, pour trois valeurs de pH : 3, 7 et 10.

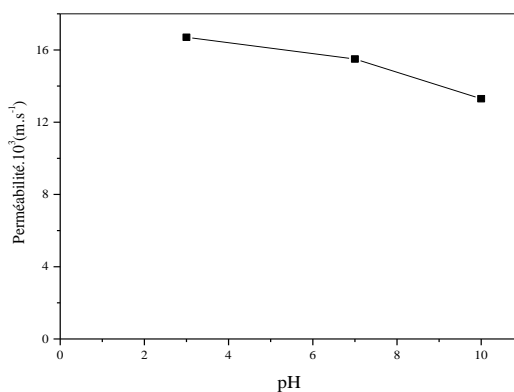
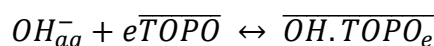


Figure 7.62: Variation du coefficient de perméabilité en fonction de pH de la solution d'alimentation, $[AH] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $[NaOH] = 0,4 \text{ M}$; $[TOPO] = 0,2 \text{ M}$;
 $V = 800 \text{ tr/mn}$

L'analyse de la courbe montre que le coefficient de perméabilité diminue avec l'augmentation du pH de la phase d'alimentation. Il est à sa valeur maximale à 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 ($pK_a(AH) = 4,8$), 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 du 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.

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 0,2 M.

La gamme de concentration initiale des AH dans la phase d'alimentation est de : 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 7.63.

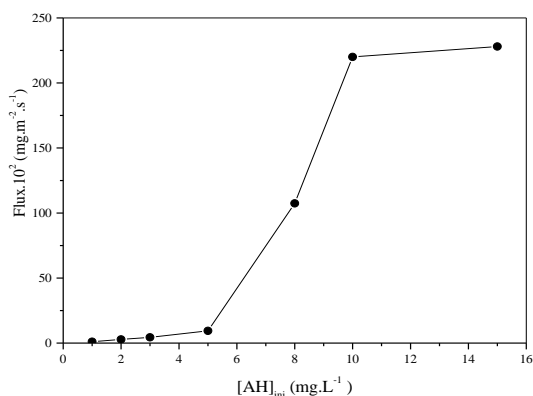


Figure 7.63: Effet de la concentration initiale des AH sur le flux de diffusion,

$$[NaOH] = 0,4 M ; [TOPO] = 0,2 M ; V = 800 \text{ tr}/mn; \text{pH} = 3$$

Le flux augmente faiblement au début, lorsque la concentration initiale des AH varie de 1 jusqu'à 5 mg.L⁻¹, puis brutalement jusqu'à [AH]_{ini}=10 mg.L⁻¹. Le flux correspondant augmente de $1,03 \times 10^{-2}$ jusqu'à $220 \times 10^{-2} \text{ mg.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

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 (>10mg/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.

Effet de la température-Étude thermodynamique

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 7.29.

Tableau 7.29 : 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_{diff} ($cm^2.s^{-1}$)	12,75	12,40	12,0
P ($cm.s^{-1}$)	1,57	1,67	1,70

Nous observons que les paramètres calculés sont pratiquement identiques quelle que soit la température opératoire avec de très 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 recommandé. 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.

Étude thermodynamique de l'extraction-complexation des AH par TOPO

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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 7.1$$

avec $\Delta G = -RT \ln K_e \quad 7.2$

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 1.14, nous avons pu déterminer les valeurs de la constante d'équilibre 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 $\ln K_e = f(1/T)$.

La figure 7.64 illustre la variation de $\ln K_e = f(1/T)$.

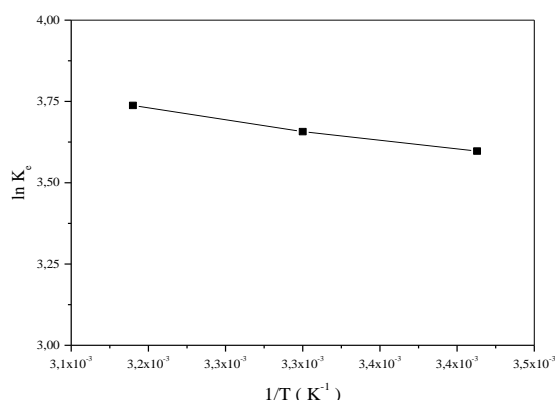


Figure 7.64: Variation de $\text{Ln } K_e (\text{AH}) = f(1/T)$

Les valeurs positives de ΔH reflètent la nature endothermique de l'extraction (complexation) et les valeurs négatives de ΔG , comme données dans le tableau 7.30, indiquent la nature spontanée de l'extraction des AH en solution aqueuse.

Tableau 7.30 : Valeurs thermodynamiques de l'extraction des AH par la MLS PDMS/TOPO/Toluène

Température (K)	293	303	313
ΔH (kJ. mol ⁻¹)	5,35	5,35	5,35
ΔS (J. mol ⁻¹ . K ⁻¹)	48,16	48,16	48,16
ΔG (kJ. mol ⁻¹)	-8,760	-14,593	-15,075

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 0,2 M. Les autres conditions opératoires sont maintenues aux valeurs optimales comme suit :

$[AH]_{ini} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; vitesse d'agitation = 800 tr/min ; $[NaOH] = 0,4 \text{ mg.L}^{-1}$; $[TOPO] = 0,2 \text{ M}$; $T = 30^\circ\text{C}$ et $pH = 3$. Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau 7.31.

Tableau 7.31: Rendement d'extraction, de diffusion, facteur de concentration, flux, coefficient de diffusion et de perméabilité des AH par PDMS/TOPO/Toluène sous les conditions optimales avec $[AH]_{ini} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$

$[AH]_{aq}$ (mg.L^{-1}) (I)	$[AH]_{org}$ (mg.L^{-1})	$[AH]_{aq}$ (mg.L^{-1}) (II)	$f.c$	E (%)	$Diffusion$ %	$J \times 10^{+4}$ ($\text{mg.cm}^{-2}.s^{-1}$)	$D_{diff.}$ $\times 10^{+2}$ ($\text{cm}^2.s^{-1}$)	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%.

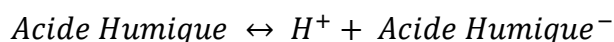
Nous pouvons conclure que le choix des conditions opératoires optimales, se fait selon l'objectif à atteindre, soit c'est le transport des espèces d'AH ou bien une simple extraction de celles-ci.

Nature des complexes extraits-transportés

Après la mise en contact de la phase aqueuse (solution acide dissocié et non dissocié) et la phase organique (TOPO + Toluène), un certain nombre de molécules d'AH sont solvatés par l'extractant TOPO. Dans ce cas, il existe une structure de coordination formée entre les espèces.

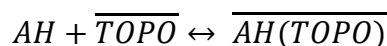
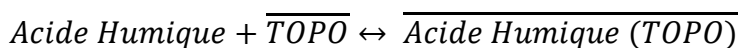
Lors de la formation du complexe (AH-TOPO), les aspects suivants peuvent être estimés :

- ✓ la dissociation de la substance acide organique en solution a lieu selon la réaction :



- ✓ une liaison associée due à la présence d'un doublet d'électrons libre du TOPO (structure correspondante montrée dans les tableaux 1.5 et 6.1) permet la formation d'un complexe par solvation de l'acide.

Ainsi, théoriquement une molécule de TOPO est associée à une molécule d'AH:



Pratiquement et d'après la figure 7.65 qui représente $\log D = f(\log [TOPO])$, nous remarquons que la pente est proche de 1, ainsi le complexe formé est bien du type :



Les composés organophosphorés favorisent l'extraction de l'acide non dissocié dans la phase aqueuse.

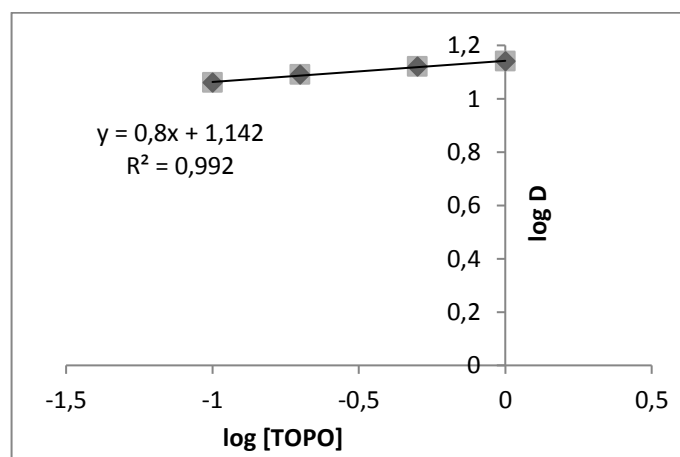


Figure 7.65 : Variation de $\log D_{(AH)}$ en fonction de $\log [TOPO]$

Nous avons regroupé l'ensemble des résultats donnant la concentration d'acide humique à l'équilibre pour différentes concentrations de l'extractant dans le tableau 7.32 pour tracer la courbe $\log D = f(\log [TOPO])$.

Tableau 7.32: Concentration des AH à l'équilibre pour différentes concentrations de TOPO

$[TOPO]$ (M)	$\log [TOPO]$	$[AH]_{aq}$ ($mg \cdot L^{-1}$)	$[AH]_{org}$ ($mg \cdot L^{-1}$)	D	$\log D$
0,1	-1,7	3,30	41,6	11,55	1,06
0,2	-0,7	3,60	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

7.2.2. Étude paramétrique de l'extraction et du transport de phénol PhOH à travers la MLS PDMS/TOPO/Octane

Effet de la concentration de TOPO

La gamme de concentration de TOPO choisie est de : 0,02, 0,05 et 2M. Alors que les autres conditions opératoires sont maintenues constantes (Température, pH, vitesse d'agitation, ...).

Les figures 7.66 jusqu'à 7.71 montrent que la concentration en PhOH diminue dans la première phase et elle augmente dans la deuxième phase. Cette observation permet de confirmer les propriétés du transport des PhOH par TOPO.

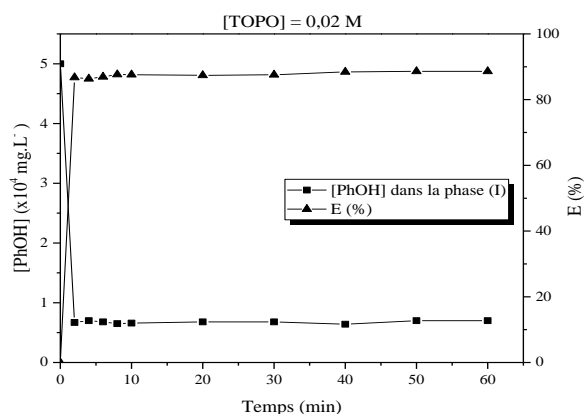


Figure 7.66 : Cinétique et rendement d'extraction de PhOH dans la phase d'alimentation par PDMS/TOPO/Octane, $[\text{PhOH}]_{\text{ini}} = 5 \times 10^{-4} \text{ mg. L}^{-1}$; $[\text{TOPO}] = 0,02\text{M}$; $V = 600 \text{ tr/min}$

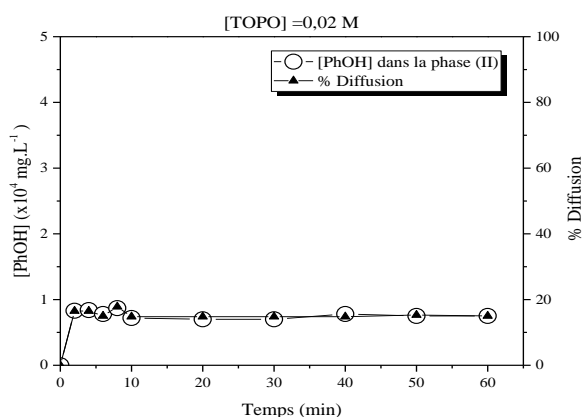


Figure 7.67 : Diffusion de PhOH dans la phase de réception par PDMS/TOPO/Octane $[\text{PhOH}]_{\text{ini}} = 5 \times 10^{-4} \text{ mg. L}^{-1}$; $[\text{TOPO}] = 0,02\text{M}$; $V = 600 \text{ tr/min}$

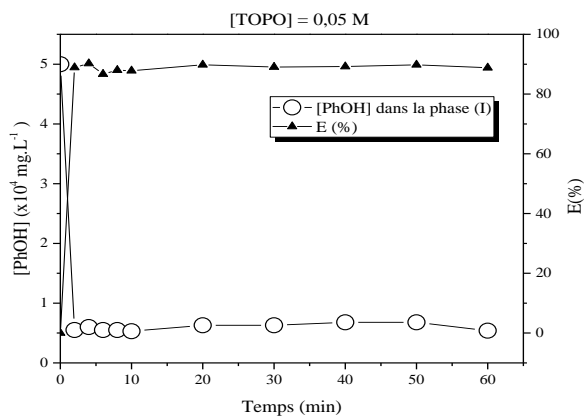


Figure 7.68 : Cinétique et rendement d'extraction de phénol dans la phase d'alimentation par PDMS/TOPO/Octane, $[\text{PhOH}]_{\text{ini}} = 5 \times 10^{-4} \text{ mg.L}^{-1}$; $V = 600 \text{ tr/min}$; $[\text{TOPO}] = 0,05\text{M}$

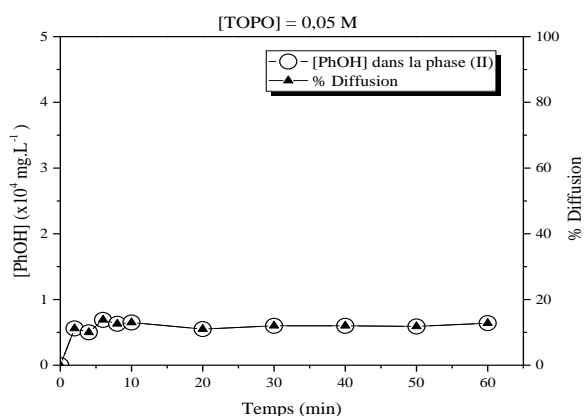


Figure 7.69 : Diffusion de PhOH dans la phase de réception par PDMS/TOPO/Octane $[\text{PhOH}]_{\text{ini}} = 5 \times 10^{-4} \text{ mg.L}^{-1}$; $V = 600 \text{ tr/min}$, $[\text{TOPO}] = 0,05\text{M}$

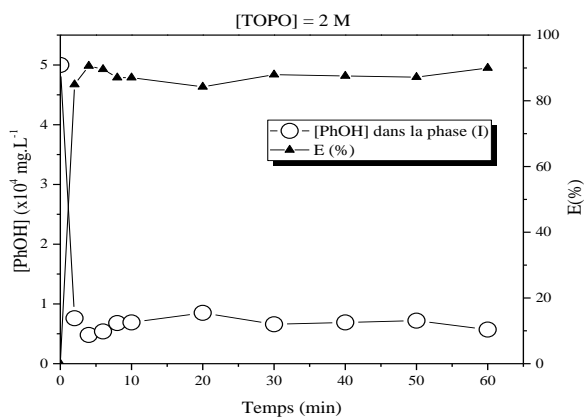


Figure 7.70 : Cinétique et rendement d'extraction de PhOH dans la phase d'alimentation par PDMS/TOPO/Octane, $[\text{PhOH}]_{\text{ini}} = 5 \times 10^{-4} \text{ mg.L}^{-1}$; $V = 600 \text{ tr/min}$; $[\text{TOPO}] = 2\text{M}$

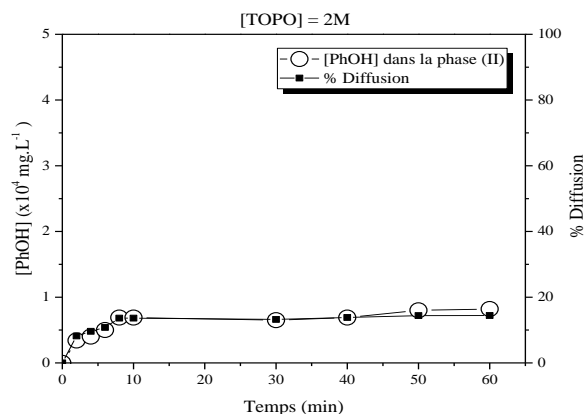


Figure 7.71 : Diffusion de PhOH dans la phase de réception par PDMS/TOPO/Octane
 $[\text{PhOH}]_{\text{ini}} = 5 \times 10^{-4} \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{TOPO}] = 2\text{M}$; $V = 600 \text{ tr/min}$

Nous observons aussi que, sur chaque représentation : a, b, c, de la figure 7.72, 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 de phénol concentrée et accumulée dans la membrane. La symétrie des deux courbes montre qu'une certaine quantité de phénol complexée par TOPO sous forme d'un complexe PhOH-TOPO reste accumulée dans la membrane.

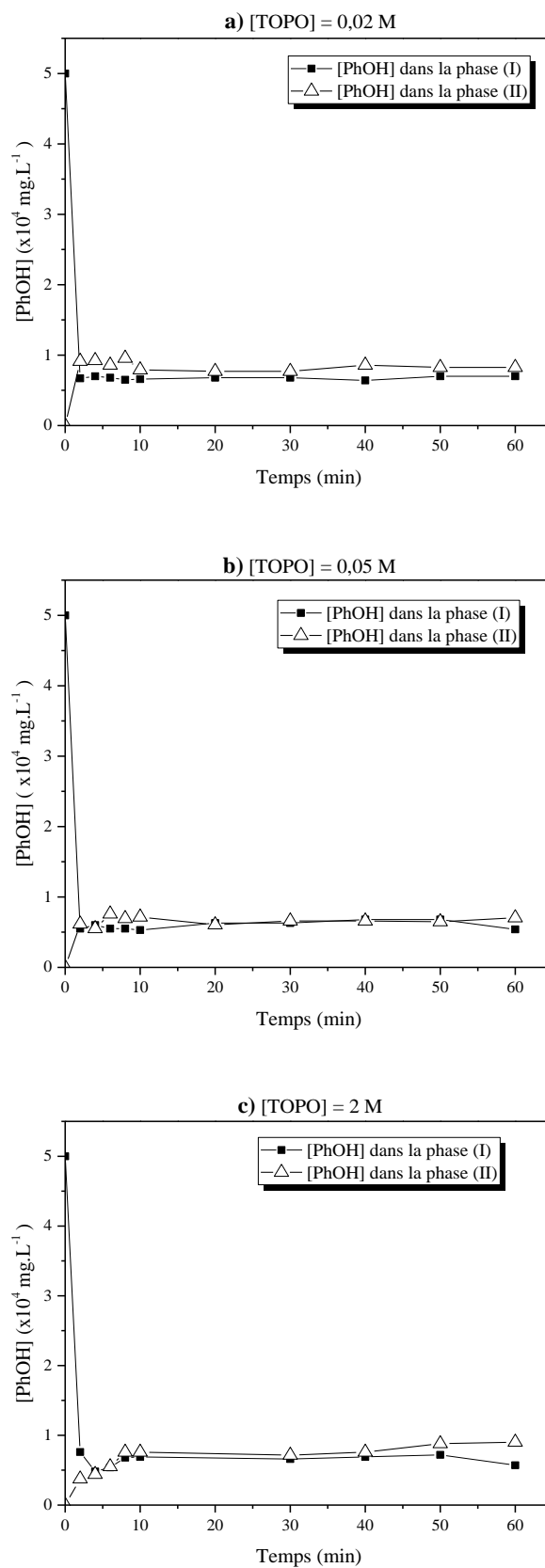


Figure 7.72 : Profils des concentrations de PhOH dans les deux compartiments pour les différentes concentrations de TOPO

Influence de la concentration de NaOH sur le transport de phénol

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

Dans le but d'obtenir la solution de réception appropriée, deux types de solutions communément utilisées ont été choisies ; l'hydroxyde de sodium NaOH et de l'eau selon X. YANG et al. [109].

Le coefficient de perméabilité de PhOH calculé pour les différentes concentrations de NaOH augmente rapidement de $4,67 \cdot 10^{-3}$ jusqu'à $4,99 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, puis il devient constant lorsque la concentration de NaOH varie de $0,1 \text{ M}$ à $0,5 \text{ M}$.

Les résultats expérimentaux représentés sur la figure 7.73 montrent que les augmentations de la concentration de NaOH de $0,1 \text{ M}$ à $0,4 \text{ M}$, favorisent l'augmentation des coefficients de perméabilité.

Un coefficient de perméabilité maximal de $4,99 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ est observé à une concentration de NaOH égal à $0,4 \text{ M}$.

L'augmentation de la perméabilité dans la gamme de concentration de NaOH de $0,1 \text{ M}$ à $0,5 \text{ M}$ peut être attribuée à la diffusion à travers la membrane liquide supportée (MLS) en raison de la décomplexation renforcée de PhOH à la deuxième interface.

Lorsque la phase réceptrice est constituée uniquement d'eau distillée ($[\text{NaOH}] = 0 \text{ M}$), nous remarquons que le coefficient de perméabilité est le plus faible.

Nature des complexes formés-extraits entre le phénol et TOPO

La pente de la droite $\log D = f(\log[\text{TOPO}])$ nous permet de déterminer la stœchiométrie du complexe formé entre le phénol et TOPO par solvation comme déjà expliqué dans la partie « Matériels et Méthodes ».

Les données obtenues (Appendice D) et représentées sur la figure 7.74, nous ont permis de calculer le coefficient stœchiométrique e qui est au voisinage de la valeur 1 (pente = 1,041), ainsi une mole de PhOH peut être complexée par une mole de TOPO et le complexe formé est alors du type : $\overline{\text{PhOH}(\text{TOPO})}$.

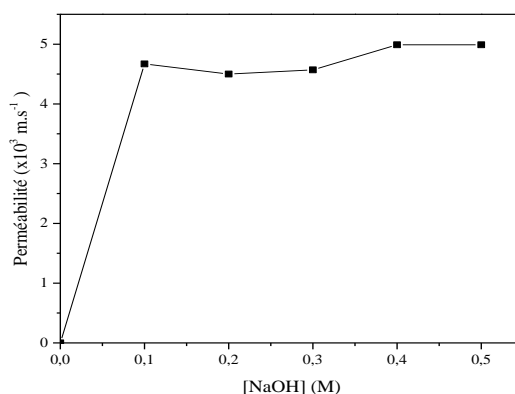


Figure 7.73 : Influence de la concentration de NaOH sur le transport du phénol à travers la membrane PDMS/TOPO/Octane

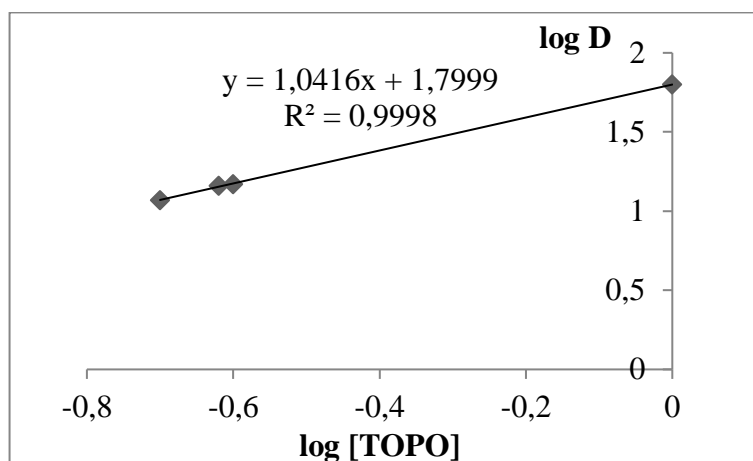


Figure 7.74 : Variation de $\log D_{(\text{PhOH})} = f(\log[\text{TOPO}])$

7.3. Étude paramétrique de l'extraction et du transfert de phénol à travers la MLP PVC/TOPO/DOP

Influence de la concentration de NaOH sur le transport de phénol

Les mêmes constatations, que dans le cas de la MLS, ont été soulevées ainsi une augmentation de la concentration de NaOH de 0,1 à 0,2 mol. L⁻¹, favorise l'augmentation des coefficients de perméabilité.

Un coefficient de perméabilité maximal de $9,12 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ est observé à une concentration de NaOH égal à 0,2 mol. L⁻¹ (Figure 7.75).

L'augmentation de la perméabilité dans la gamme de concentration de NaOH de 0,1 à 0,2 mol. L⁻¹ peut être attribuée à la diffusion à travers la membrane liquide plastifiée (MPP) en raison de la décomplexation renforcée (améliorée) des PhOH à la deuxième interface.

Lorsque la concentration de NaOH varie entre $0,2 \text{ mol. L}^{-1}$ et $0,3 \text{ mol. L}^{-1}$, la concentration des PhOH libres à l'interface et dans la solution d'extraction diminue et le coefficient de perméabilité devient constant. Des augmentations supplémentaires en NaOH conduisent à une diminution du coefficient de perméabilité.

Par conséquent, la concentration $0,2 \text{ mol. L}^{-1}$ de NaOH a été choisie comme la concentration optimale de la phase réceptrice.

Dans le système de MPP, le transporteur ne se déplace pas librement dans la membrane comme dans le cas des MLS, car il est chimiquement lié dans la matrice polymère. Il est immobilisé en site fixe. La diffusion du soluté s'effectue par des transferts successifs d'un site à un autre (chained carrier).

Le mécanisme de saut de sites fixes a été retenu par certains auteurs [60, 61].

White et al [62] ont développé une idée proche de celle de Cussler et al [58], lors de l'étude du transport des saccharides à travers les MPP.

L'existence d'un seuil de percolation (c'est-à-dire une concentration suffisante en complexant pour constituer une chaîne continue de sites permettant le transport) soutient l'idée de sites fixes, cependant la diminution de la constante de diffusion en fonction de l'augmentation de la taille du saccharide, du transporteur (TOA) et contre-ion (anion lié au transporteur), indique qu'un mécanisme de diffusion est impliqué lors du processus de transport.

À cet effet, ils ont proposé un mécanisme de saut de sites mobiles (mobile-site-jumping) où le saccharide est relayé le long d'une séquence de paires d'ions de transporteur.

La membrane polymère à inclusion s'organise progressivement comme une membrane liquide supportée à l'amplification des interactions préférentielles entre le transporteur et le plastifiant.

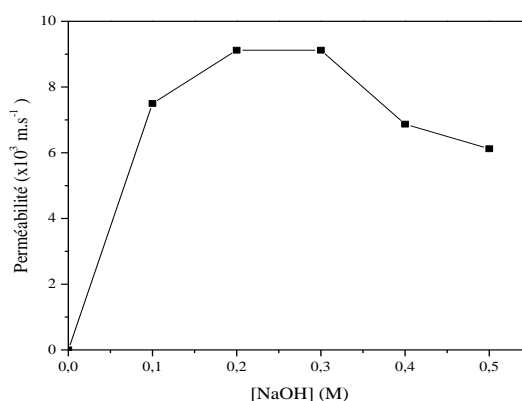


Figure 7.75 : Influence de la concentration de NaOH sur le transport du phénol à travers la membrane PVC/TOPO/DOP

Effet de l'épaisseur de la membrane

Trois épaisseurs ont été choisies : 0,05 ; 0,15 et 0,20 cm. Les résultats obtenus et représentés sur la figure 7.76 montrent que l'augmentation de l'épaisseur de la membrane PVC/TOPO/DOP défavorise l'augmentation des coefficients de perméabilité.

La membrane ayant l'épaisseur 0,05 cm présente la perméabilité la plus importante aux espèces de PhOH avec un coefficient de perméabilité $P = 5,34 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$.

En effet le transfert des complexes à travers les membranes liquides est caractérisé par plusieurs paramètres, comme déjà cité plus haut. L'épaisseur de la membrane, qui représente l'épaisseur de la couche limite non agitée, peut gêner le passage des espèces traversant la membrane liquide en exerçant une résistance mécanique, cette dernière augmente d'autant plus l'épaisseur du film non agité augmente.

Les résultats montrent bien que l'augmentation de l'épaisseur de la membrane MPP défavorise la perméabilité des espèces de phénol. Ceci est en accord avec plusieurs travaux [84].

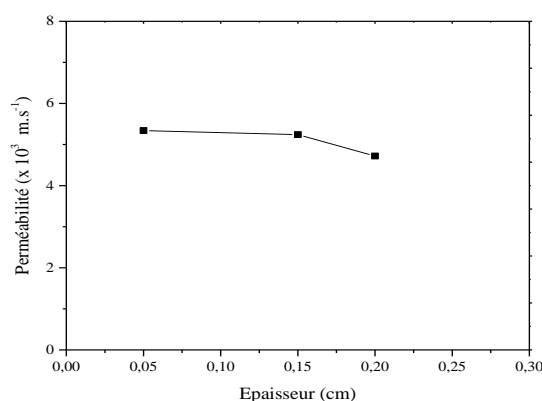


Figure 7.76 : Variation de la perméabilité des espèces de PhOH en fonction de l'épaisseur de PVC/TOPO/DOP

7.4. Caractérisation de la MLS PDMS/TOPO/Toluène par FTIR

Les spectres d'analyse par FTIR, obtenus sur trois échantillons de PDMS successivement pour *i*) PDMS pur (sec), *ii*) PDMS imprégné par l'extractant dans le toluène (PDMS/TOPO/Toluène) et *iii*) PDMS/TOPO/Toluène chargé en espèces d'AH à 10 mg.L^{-1} en milieu aqueux, sont enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} .

Cas de PDMS pur (sec)

La figure 7.77 représente le spectre FTIR de la membrane PDMS sec.

Nous remarquons qu'il s'agit bien du spectre typique au PDMS et révèle les mêmes bandes de vibration caractéristiques conformes aux résultats déjà rapportés par les chercheurs [237].

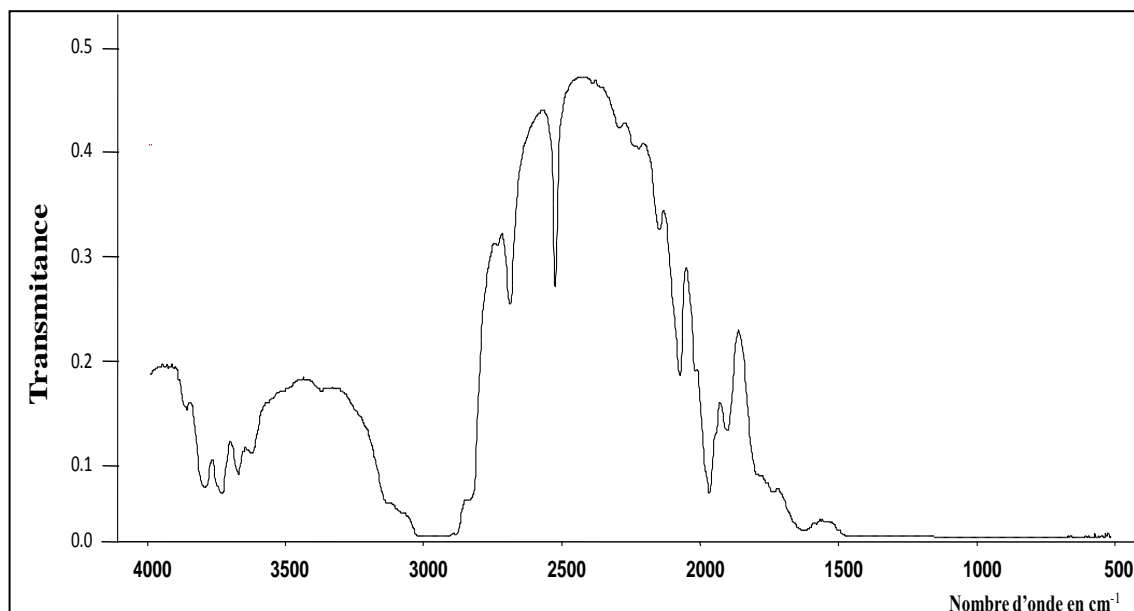


Figure 7.77 : Spectre infrarouge de PDMS sec

Cas de PDMS/TOPO/Toluène

La figure 7.78 représente le spectre FTIR de la membrane PDMS/TOPO/Toluène.

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 7.33 ce qui confirme la pénétration du toluène dans le polymère provoquant ainsi son gonflement.

Tableau 7.33 : Bandes FTIR caractéristiques de PDMS/TOPO/Toluène

	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

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

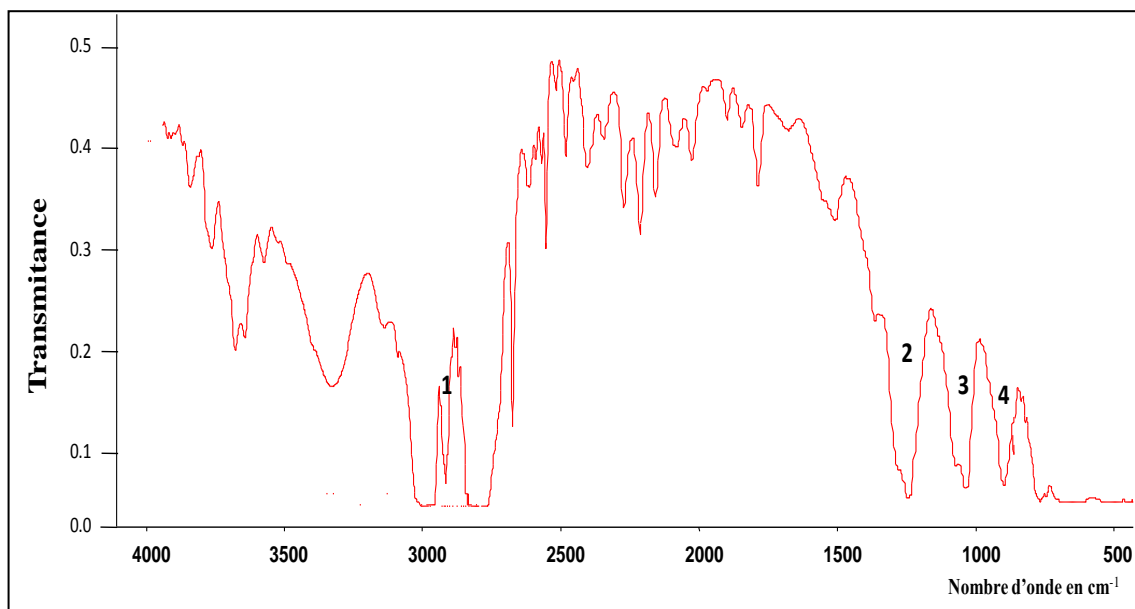


Figure 7.78 : Spectre infrarouge de PDMS/TOPO/Toluène

Cas de PDMS/TOPO chargé en acide humique

La figure 7.79 représente le spectre IR de la membrane PDMS/TOPO/Toluène chargée en espèces d'acides humiques.

À la vue 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 complexés par le transporteur TOPO dans les réseaux intramoléculaires de PDMS.

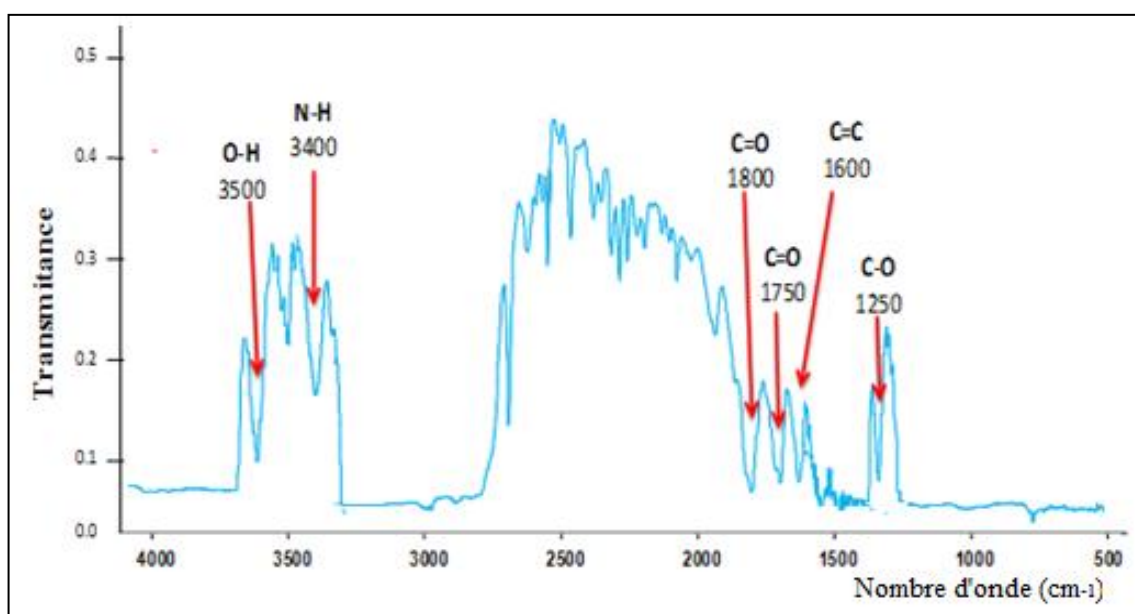


Figure 7.79: Spectre infrarouge de PDMS/TOPO/Toluène chargée en acides humiques

Les différentes bandes caractéristiques observées et caractéristiques aux AH sont rassemblées dans le tableau 7.34.

Tableau 7.34 : Bandes FTIR caractéristiques de PDMS/TOPO/Toluène chargée en en AH

Liaison	Composé	Bande de variation $\bar{\nu}$ (cm⁻¹)
O-H	Acide	3500 et 3700
N-H	Amine secondaire	3400 et 3500
C=O	Acide	1750 et 1800
C=O	Ester	1735 et 1750
C=C	Squelette aromatique	1500 et 1600
C-O	Acide	1250

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

Les spectres IR obtenus montrent bien que les principales bandes observées sont celles qui caractérisent les constituants individuels de la membrane. Cela suggère l'existence d'interactions faibles entre les différents constituants de la MLS. Ces interactions sont du type Van Der Waals ou des liaisons hydrogènes.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'élaboration de membranes liquides-gels MLG, liquides supportées MLS et liquides plastifiantes MLP à partir des films polymériques tel que les polybutadiènes et le PDMS et à partir des billes de PVC, PET et EVA en présence de complexants spécifiques DEHPA, TBP et TOPO en vue de leurs applications dans le traitement des milieux aqueux chargés en différentes substances telles que le cuivre, le zinc, le calcium, le magnésium, les chlorures, les acides humiques et le phénol a fait l'objet du présent travail.

Ce dernier a montré que les polymères peuvent être utilisés comme support de solvant d'extraction et/ou de concentration.

La préparation des membranes liquides-gels extractantes est simple, puisqu'il suffit de plonger le polymère dans une solution organique d'extractant.

Le taux de gonflements des polymères en billes choisis (EVA, PET et PVC) dépend du taux de cristallinité du polymère et donc de la distance intermoléculaire.

La diminution du taux de cristallinité s'accompagne d'une augmentation du taux de gonflement maximum en général. Le polymère possédant la densité la plus élevée est celui qui concentre le mieux l'espèce extraite.

Le taux de gonflement massique des polybutadiènes (BR1 et BR2) dépend du degré de réticulation du polymère et donc de la distance entre les nœuds du réseau macromoléculaire.

L'augmentation du degré de réticulation s'accompagne d'une diminution du taux de gonflement massique maximum. Le polymère le plus réticulé est celui qui concentre le mieux l'espèce extraite.

Les valeurs du taux de gonflement massique des différents polymères obtenues dans les solvants purs d'une part, et en présence d'extractant, d'autre part, sont plutôt comparables pour une concentration de ce dernier de 0,2 M.

L'ajout de l'extractant modifie peu ou pas le gonflement des polymères utilisés.

Une étude préalable pour la détermination du milieu d'extraction liquide-gel du cuivre en système perfusionnel (en colonne) nous a permis de constater que le pH=6 favorise l'extraction du cuivre par les systèmes membranes-gels choisis.

Dans le cas du mélange du cuivre avec le zinc, les rendements d'extraction des ions Cu^{2+} obtenus en présence des ions Zn^{2+} , sont plutôt voisins de ceux obtenus dans le cas des ions

de cuivre seuls. Ils sont de l'ordre de 97 % dans le cas de la MLG EVA/DEHPA/Chloroforme et de 86 % dans le cas de la MLG EVA/TBP/Chloroforme. Ceux des ions Zn^{++} , sont respectivement 83 % et 50 % environ.

L'extraction des ions Cu^{++} est plus importante que celle des ions Zn^{++} .

Les facteurs de concentration des ions de Cu^{++} ne sont pas affectés par la présence des ions de Zn^{++} . Ceci présente une possibilité intéressante pour la concentration des métaux à partir d'un mélange de plusieurs espèces métalliques.

Le facteur de séparation des ions Cu^{++} par rapport aux Zn^{++} s'éloigne de l'unité.

Les mêmes MLG ont été utilisées pour l'extraction liquide-gel des ions de calcium, de magnésium et de chlorures présents tous dans un mélange aqueux de volume de 100 mL en système batch.

Les résultats obtenus se sont avérés intéressants. Une élimination totale des ions de chlorure (100 %) devant 57 % des ions de calcium et 66 % de magnésium a été remarquée.

Les facteurs de concentration sont de l'ordre de 70 à 550 fois pour les chlorures, de 35 à 900 fois pour le calcium et de 20 jusqu'à 800 fois pour le magnésium pour une concentration en extractant de 0,2 M et pour un volume traité de 100 mL.

Lorsque le volume traité passe à 200 mL, les rendements ne sont guère améliorés. Par contre, les facteurs de concentration sont multipliés par un facteur allant de 5 à 10.

Dans le cas de l'extraction liquide-gel des acides humiques, la nature du diluant influe d'une façon significative sur l'extraction de ces espèces, effectuée en système batch à 25°C en utilisant le PDMS comme support polymérique et le TOPO comme extractant.

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

L'extraction liquide-gel du phénol, en utilisant la membrane PDMS/TOPO/Octane, nous a montré que le système présente une affinité très importante pour le phénol, puisque le rendement d'extraction est d'environ 99 % au pH acide.

Le facteur de concentration est de 560 fois pour un volume aqueux traité de 100 mL.

Plusieurs facteurs affectant le transport des espèces chimiques à travers les MLS et MPP, comme la vitesse d'agitation des deux phases aqueuses, la concentration initiale des espèces à extraire, le pH de la phase d'alimentation ainsi que la nature et la concentration de la phase de réception qui ont été étudiés.

Les expériences ont montré que plus de 94 % de l'AH peuvent être efficacement complexés par le TOPO avec un coefficient de perméabilité de $27,5 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ pendant une durée de transport de 2 min et une vitesse d'agitation de 800 tours par minute et une concentration initiale d'acide humique égale à $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, en utilisant le TOPO à 0,2 M dans le Toluène, du NaOH à $0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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 d'effet significatif dans l'intervalle de température considéré.

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

Le coefficient de diffusion du complexe $\overline{\text{AH}(\text{TOPO})}$ à travers la membrane est de $45 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$.

Les rendements d'extraction et de diffusion du phénol par la MLS PDMS/TOPO/Octane sont respectivement 90 % et 16 %.

Le coefficient de perméabilité est de $4,79 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, lorsque la concentration de TOPO est de $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et celle du NaOH est de $0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dans le cas de la MPP, PVC/TOPO/DOP, le coefficient de perméabilité est égal à $9,12 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ avec une concentration de NaOH égale à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'augmentation de l'épaisseur de la membrane PVC/TOPO/DOP défavorise la perméabilité des espèces complexées.

La spéciation des espèces extraites et complexées dans la phase membranaire organique a été étudiée en utilisant les équations théoriques dérivées pour déterminer la stœchiométrie et les mécanismes de la complexation des espèces extraites et transportées à travers les différentes membranes liquides synthétisées.

Les espèces de cuivre extraites par l'extractant acide HDEHP sont du type : $\overline{\{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\}_{1,2}(\text{HDEHP})_{0,8}}$ et $\overline{\text{HDEHP}}$ (espèces mixtes).

Les différentes autres espèces extraites par les extractants neutres (solvatants) TOPO et TBP sont respectivement du type : $\overline{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{TOPO})}$; $\overline{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})}$; $\overline{\text{AH}(\text{TOPO})}$ et $\overline{\text{PhOH}(\text{TOPO})}$.

L'étude de l'influence de la température nous a permis d'étudier la thermodynamique de l'extraction et de diffusion des acides humiques la MLS, PDMS/TOPO/Toluène.

Les résultats obtenus ont révélé des valeurs positives de ΔH et de ΔS et des valeurs négatives de ΔG reflétant ainsi une nature endothermique et spontanée de l'extraction des acides humiques par TOPO en solution aqueuse.

La caractérisation par FTIR de la PDMS/TOPO/Toluène a montré que les principales bandes observées sont celles qui caractérisent les constituants individuels de la membrane. Les différents composants de cette dernière sont liés par des interactions assez faibles du type Van Der Waals ou des liaisons d'hydrogène.

Les résultats obtenus lors de ce travail de recherche (de thèse) établissent que la technique des membranes liquides MLG, MLS et MLP est appropriée pour le traitement des effluents chargés en une ou plusieurs espèces tels que les rejets de traitements de surface, les eaux usées des moulins d'huile d'olive et le lixiviat ainsi que dans l'adoucissement et le traitement des eaux saumâtres.

Cette technique peut être envisagée pour être utilisée afin de résoudre les problèmes de l'eau dans certaines régions qui souffrent ou qui sont touchées par une pénurie chronique, (désert) en réutilisant les eaux usées traitées, ou traiter les eaux salées.

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

Dans l'élaboration des MPP (MPI), penser à de nouveaux ligands qui contiennent une grande partie hydrophobe et des centres hydrophiles est recommandé. Des éthers couronnes macrocycliques neutres ou des éthers oxo-couronnes non cycliques peuvent être utilisés.

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

APPENDICE A

1. Courbes de gonflement massique des différents polymères PVC, PET et EVA

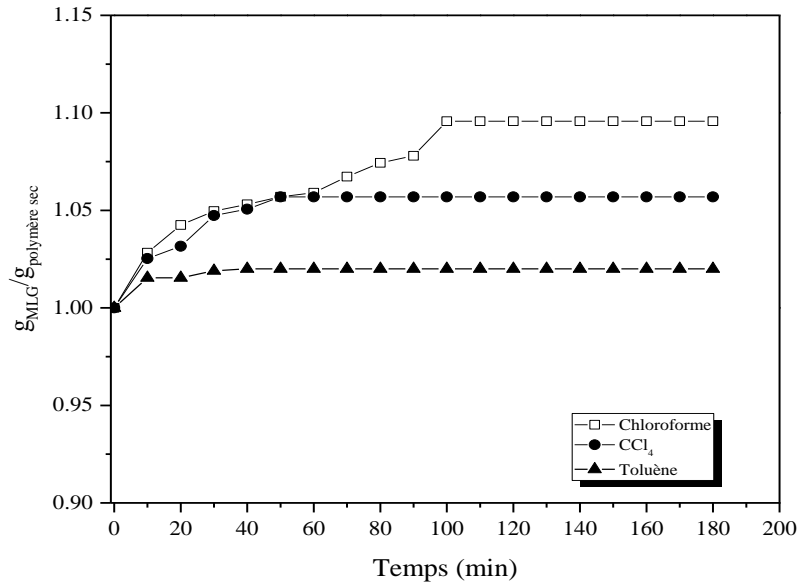


Figure A.1: Gonflement de PET dans les diluants purs

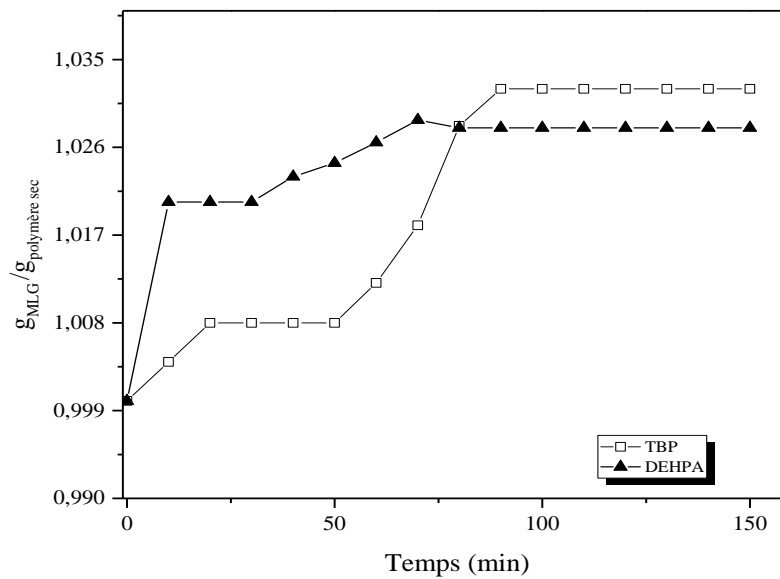


Figure A.2: Gonflement de PET dans les extractants purs

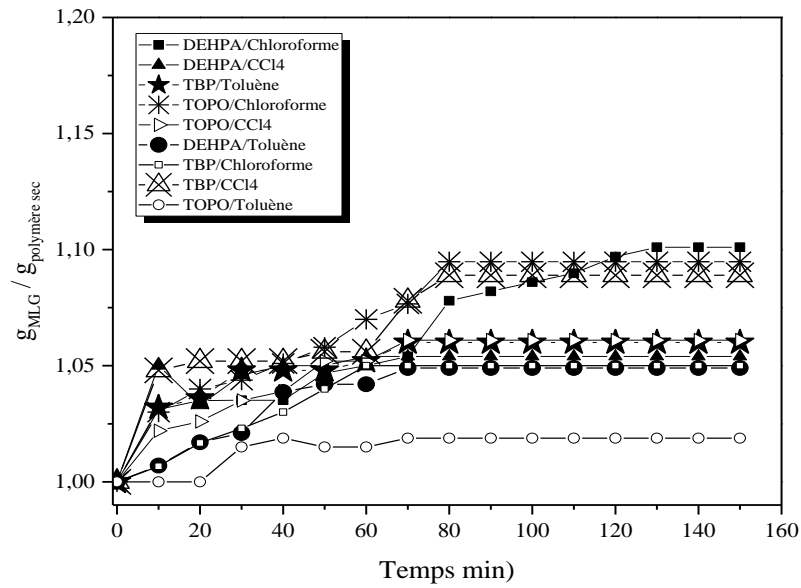


Figure A.3: Gonflement de PET dans la solution organique d'extractant à 0,2 M

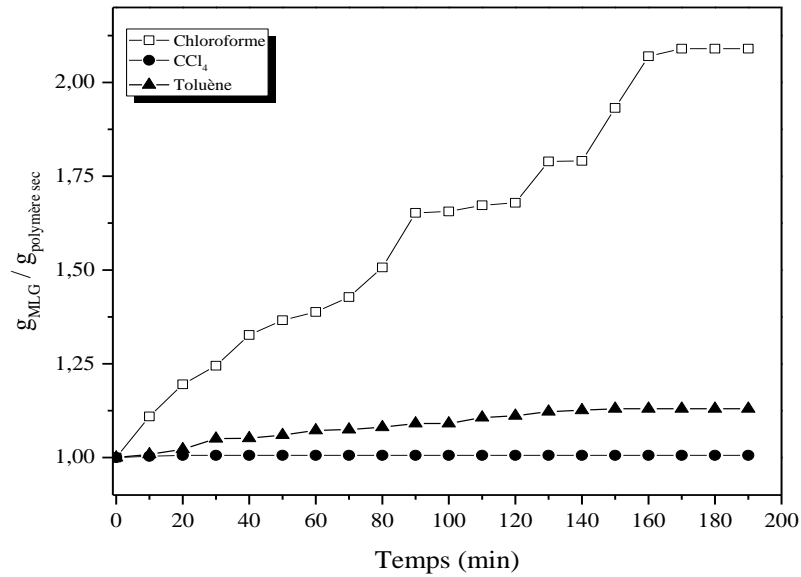


Figure A.4: Gonflement de PVC dans les diluants purs

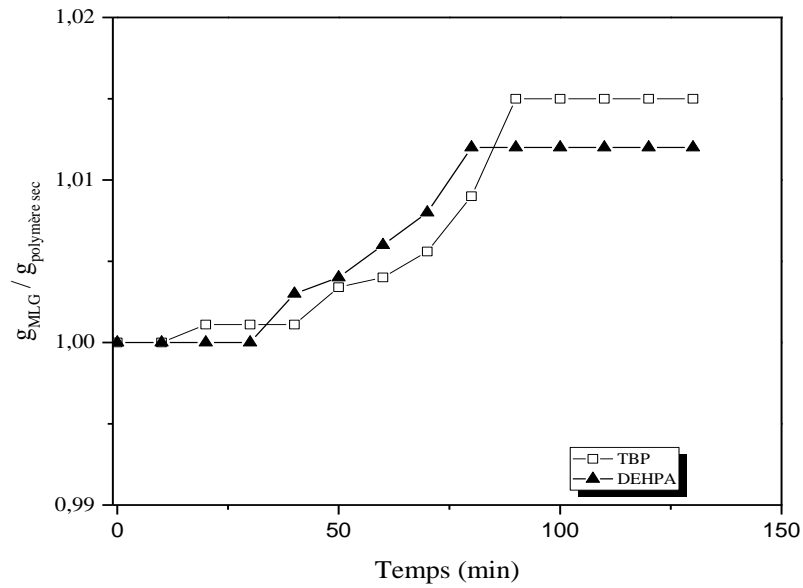


Figure A.5: Gonflement de PVC dans les extractants purs

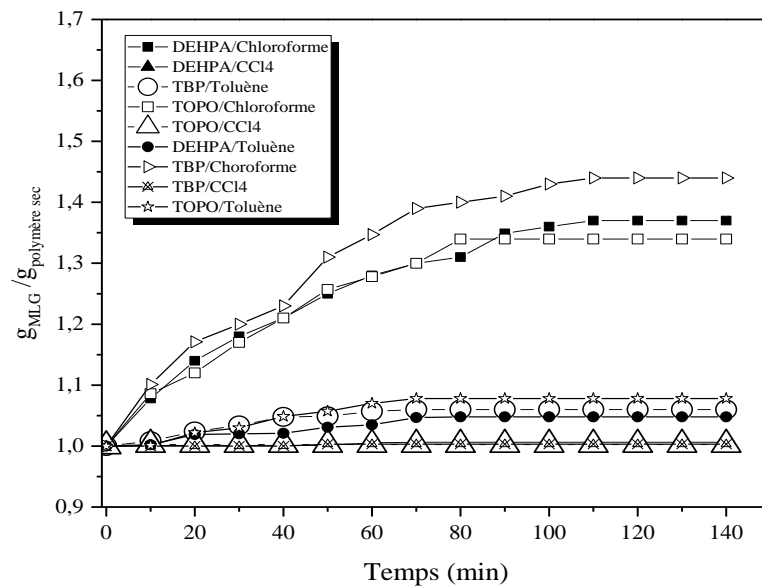


Figure A.6: Gonflement de PVC dans la solution organique d'extractant à 0,2 M

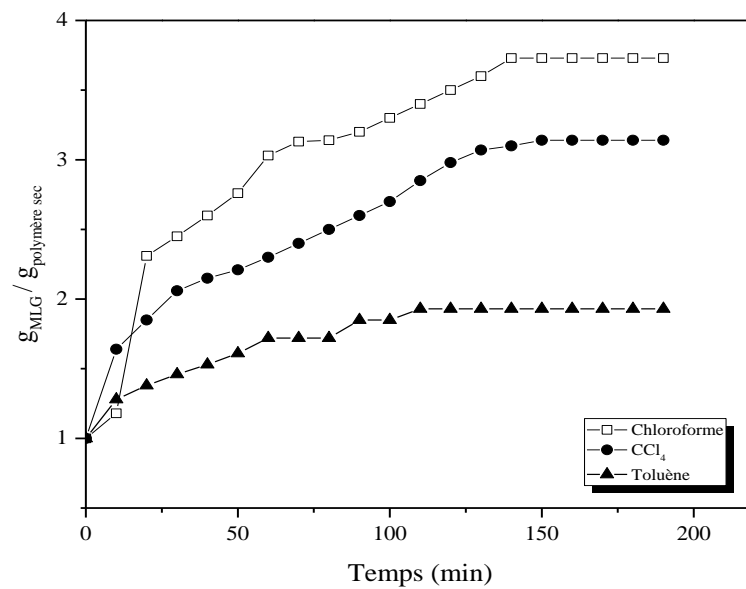


Figure A.7: Gonflement d'EVA dans les diluants purs

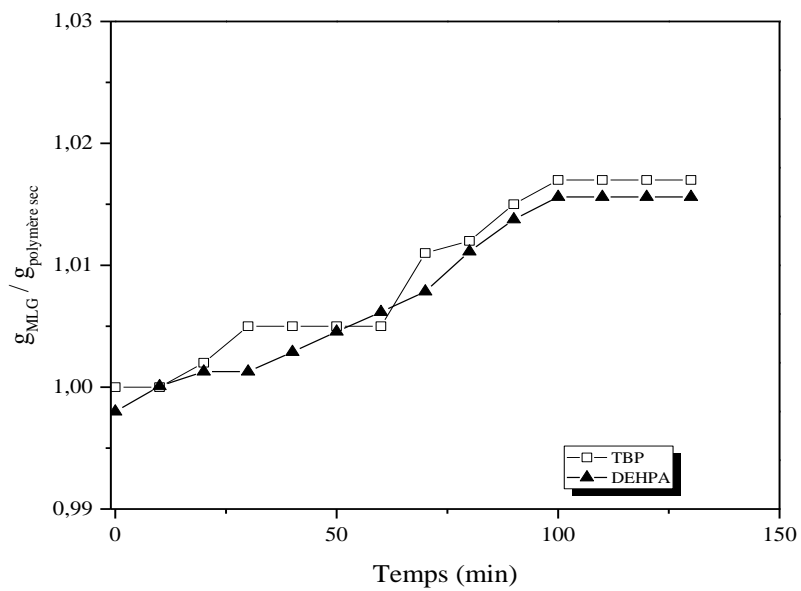


Figure A.8: Gonflement d'EVA dans les extractants purs

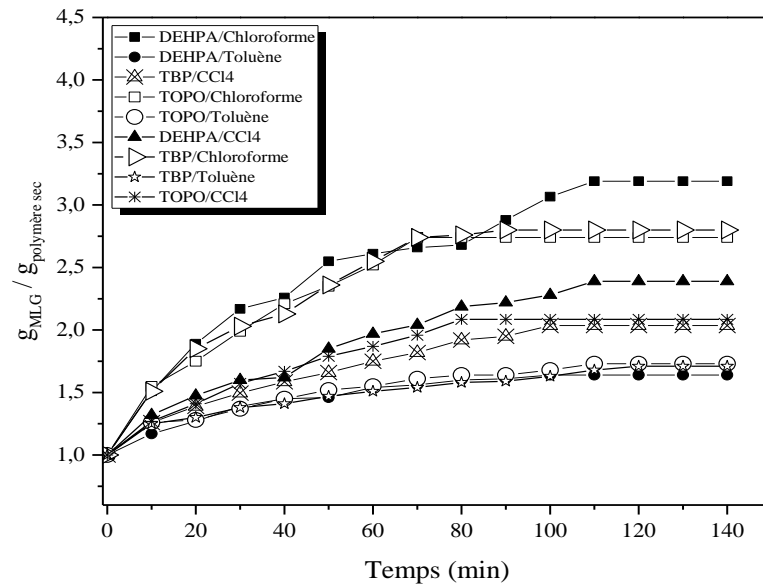


Figure A.9: Gonflement d'EVA dans la solution organique d'extractant à 0,2 M

2. Courbes de gonflement massique des deux polymères BR1 et BR2

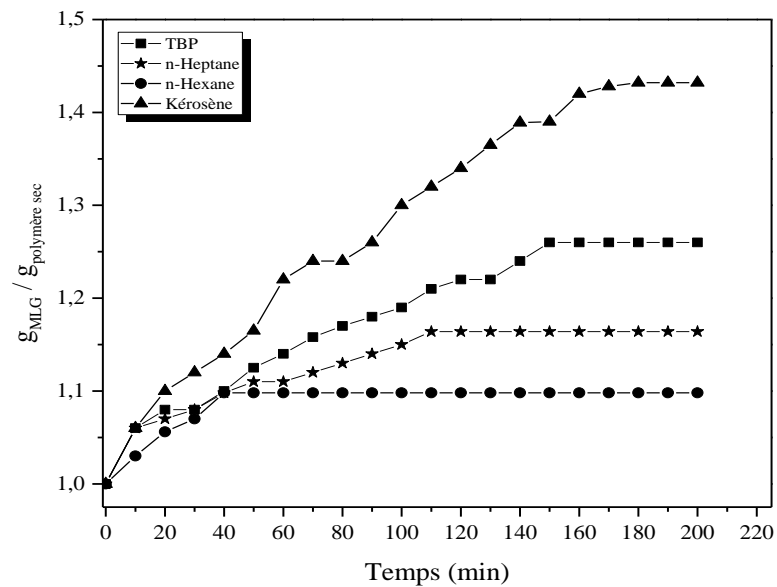


Figure A.10: Gonflement de BR1 dans l'extractant et les diluants purs

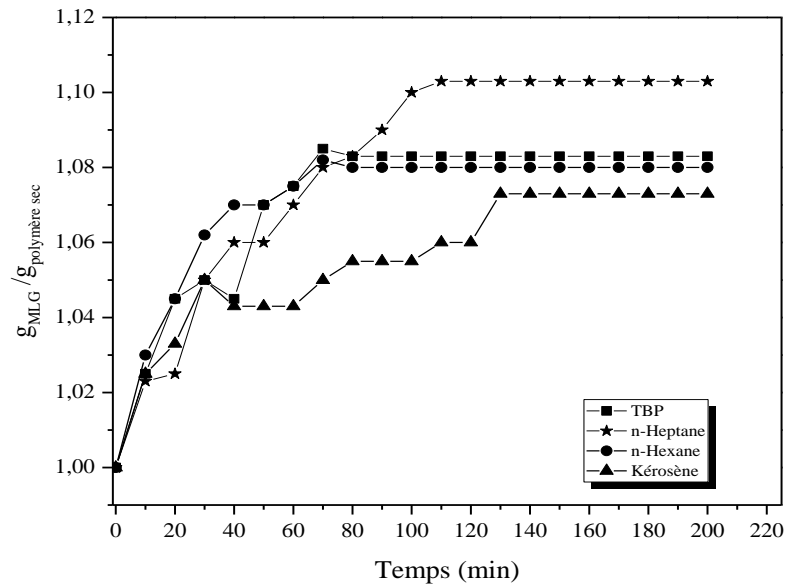


Figure A.11: Gonflement de BR2 dans l'extractant et les diluants purs

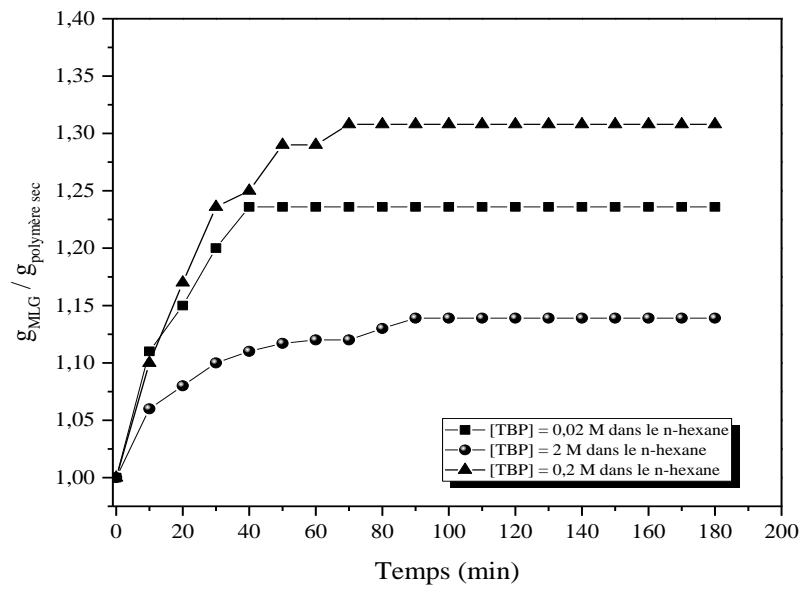


Figure A.12: Gonflement massique de BR1 dans la solution organique d'extractant TBP/n-hexane

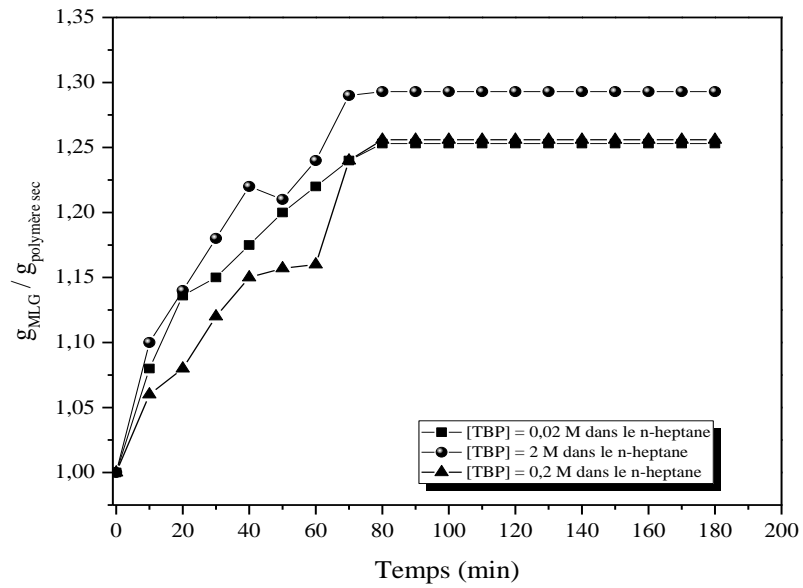


Figure A.13: Gonflement massique de BR1 dans la solution organique d'extractant TBP/n-heptane

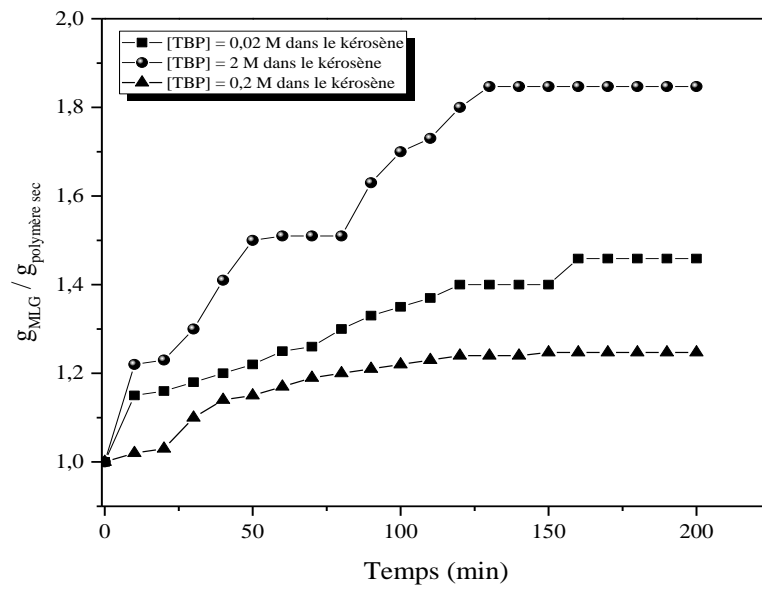


Figure A.14: Gonflement massique de BR1 dans la solution organique d'extractant TBP/kérosène

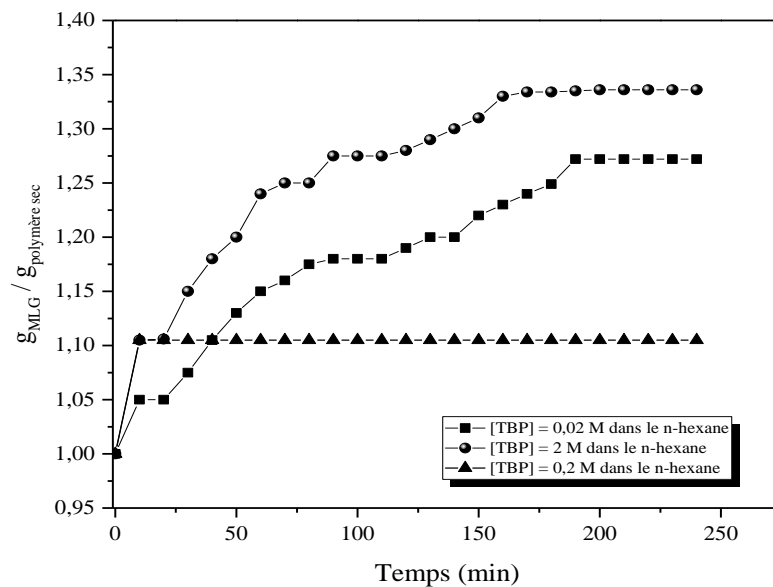


Figure A.15: Gonflement massique de BR2 dans la solution organique d'extractant TBP/n-hexane

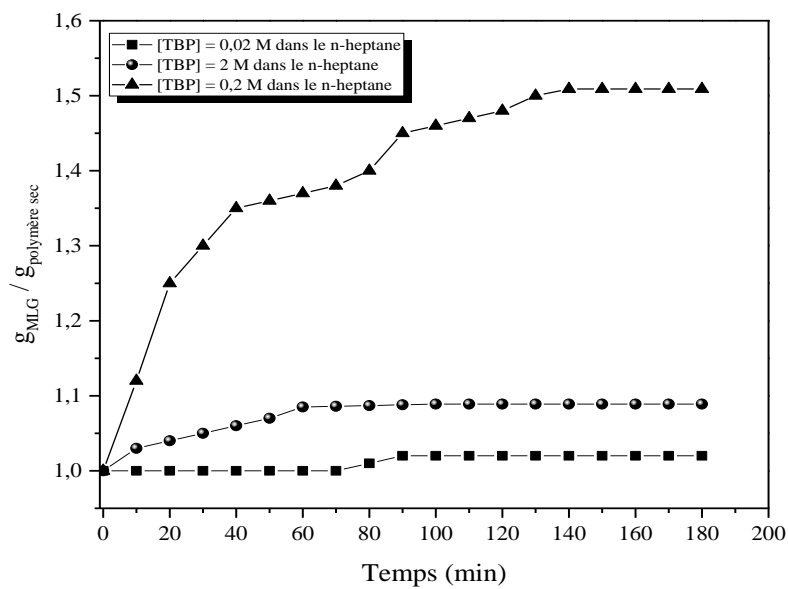


Figure A.16: Gonflement massique de BR2 dans la solution organique d'extractant TBP/n-heptane

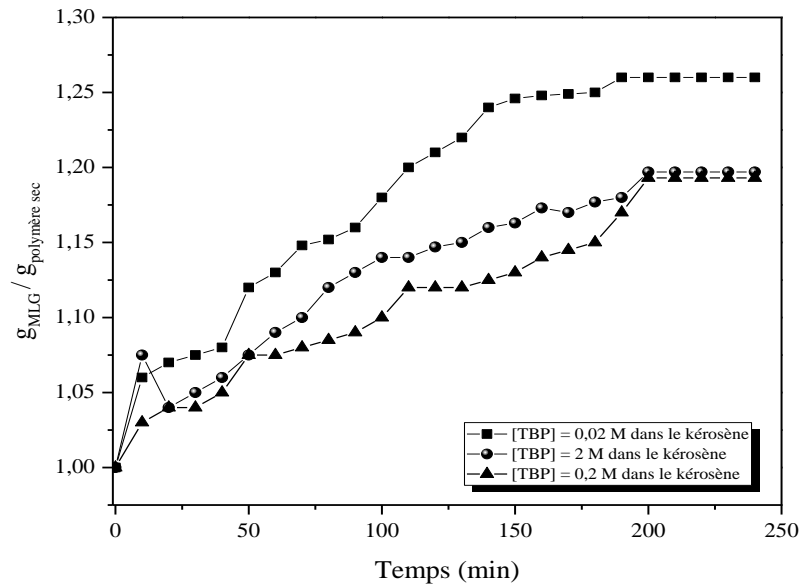


Figure A.17: Gonflement massique de BR2 dans la solution organique d'extractant TBP/kérosène

3. Analyse du cuivre et du zinc par absorption atomique

Établissement de la courbe d'étalonnage

Deux solutions mères de 1 g. L^{-1} ont été préparées, l'une de nitrates de cuivre hydratés et l'autre de nitrates de zinc hydratés. L'étalonnage est réalisé à l'aide des solutions étalons préparées à partir de la solution mère, ayant la même caractéristique que la solution aqueuse d'extraction.

L'analyse s'effectue par absorption atomique à 324 nm pour le cuivre et $219,3 \text{ nm}$ pour le zinc.

Les courbes d'étalonnage du cuivre et du zinc sont illustrées sur les figures A.18 et A.19 respectivement.

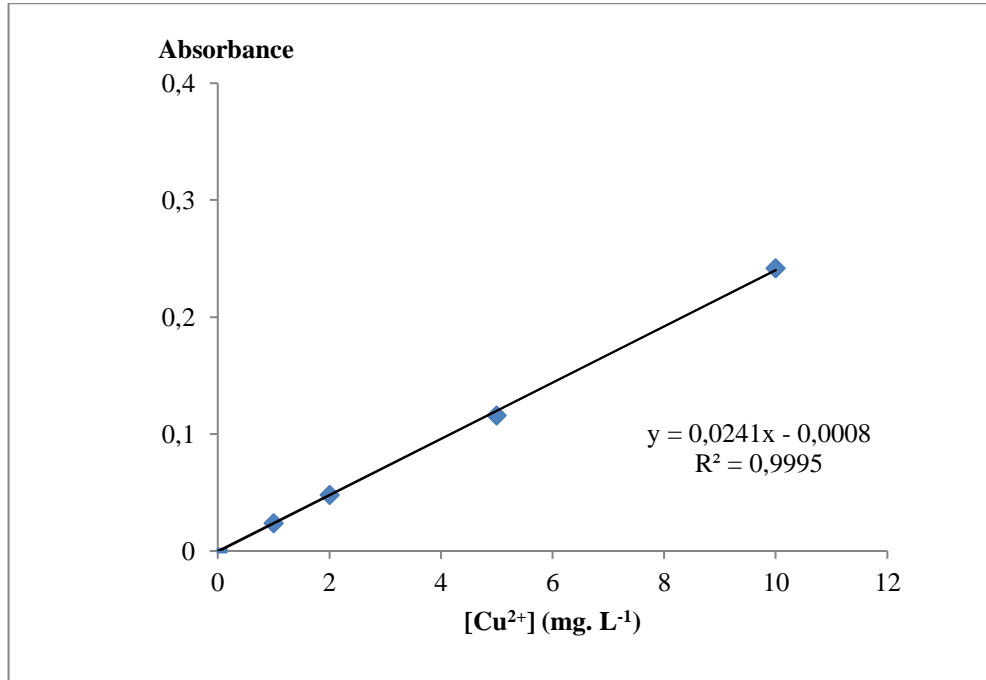


Figure A.18: Courbe d'étalonnage du Cuivre

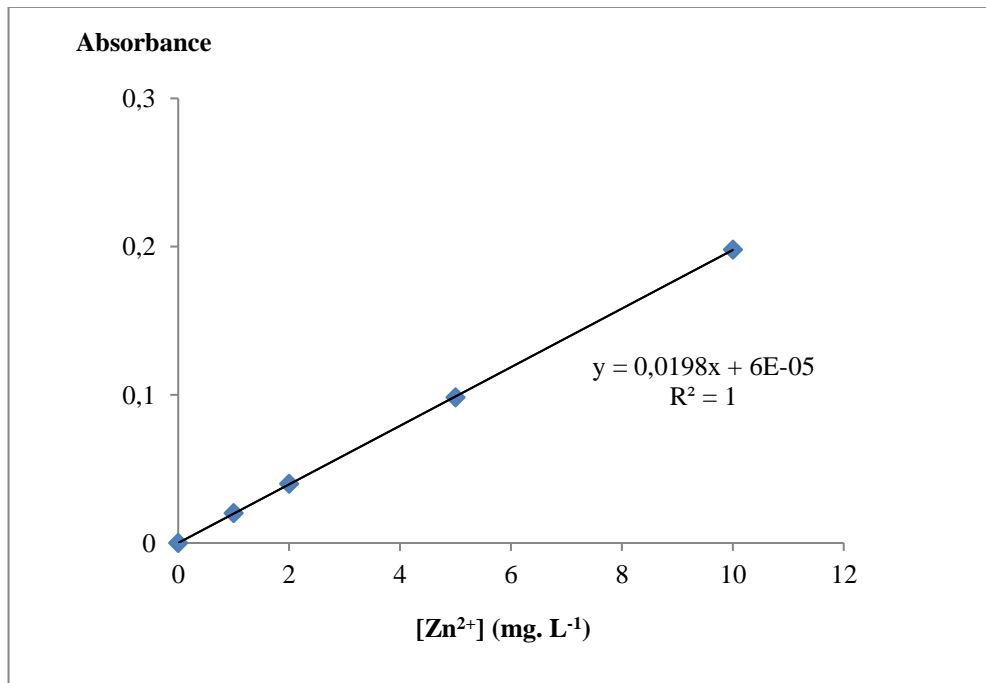


Figure A.19: Courbe d'étalonnage du Zinc

4. Stœchiométrie et nature des complexes extraits entre Cu^{2+} et extractant

Cas de l'extractant acide DEHPA :

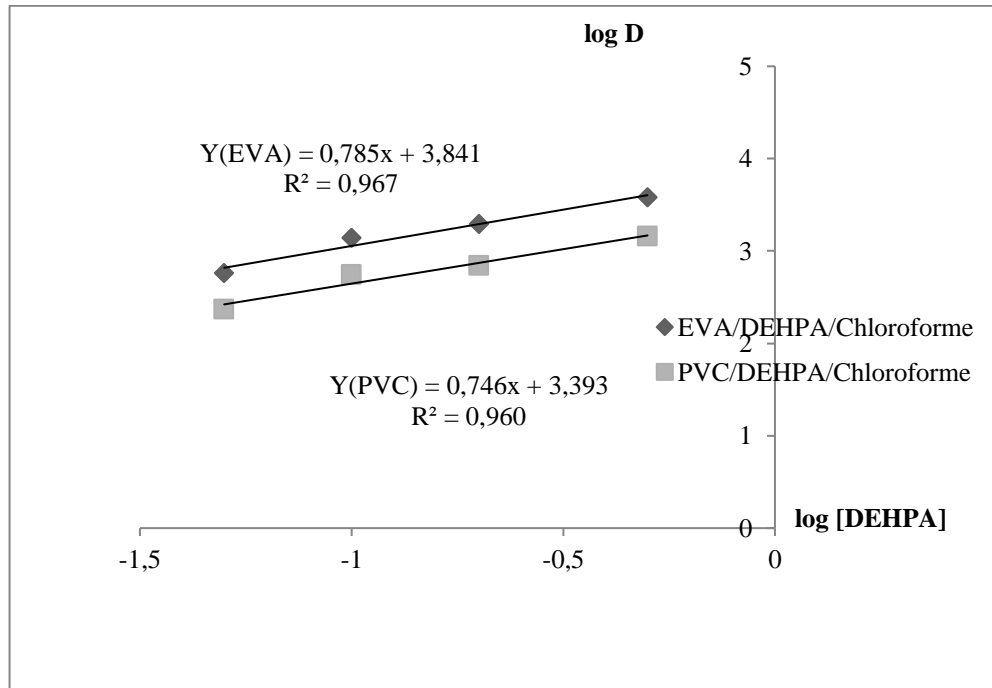


Figure A.20: $\log D = f(\log [\text{DEHPA}])$ à $\text{pH}=\text{cte}$

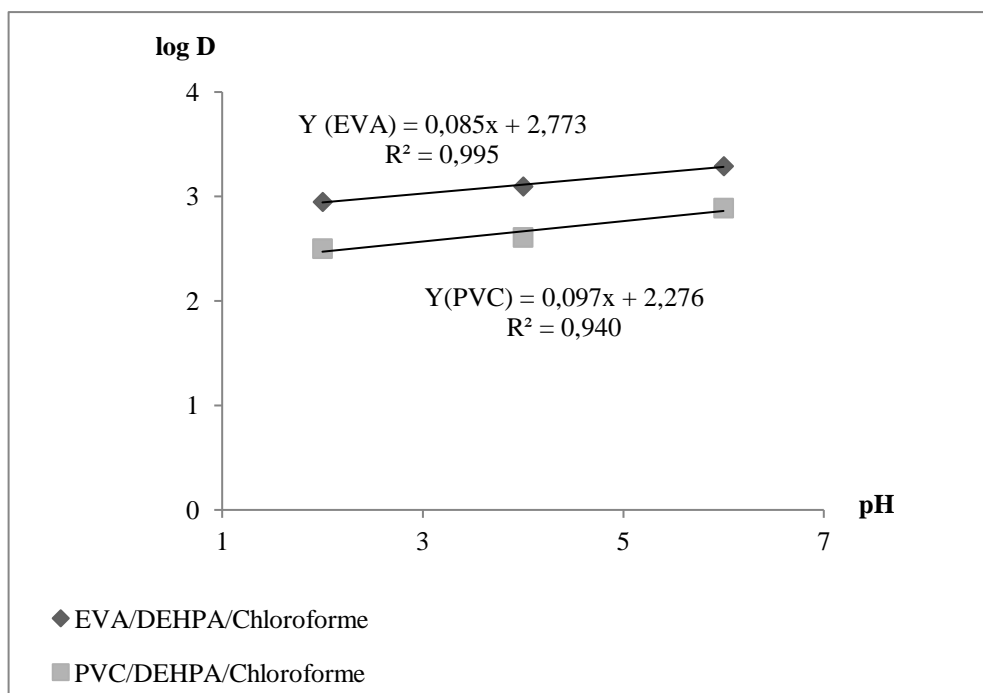


Figure A.21: $\log D = f(\text{pH})$ à $[\text{DEHPA}] = \text{cte}$

Cas de l'extractant neutre TOPO : (solvatant)

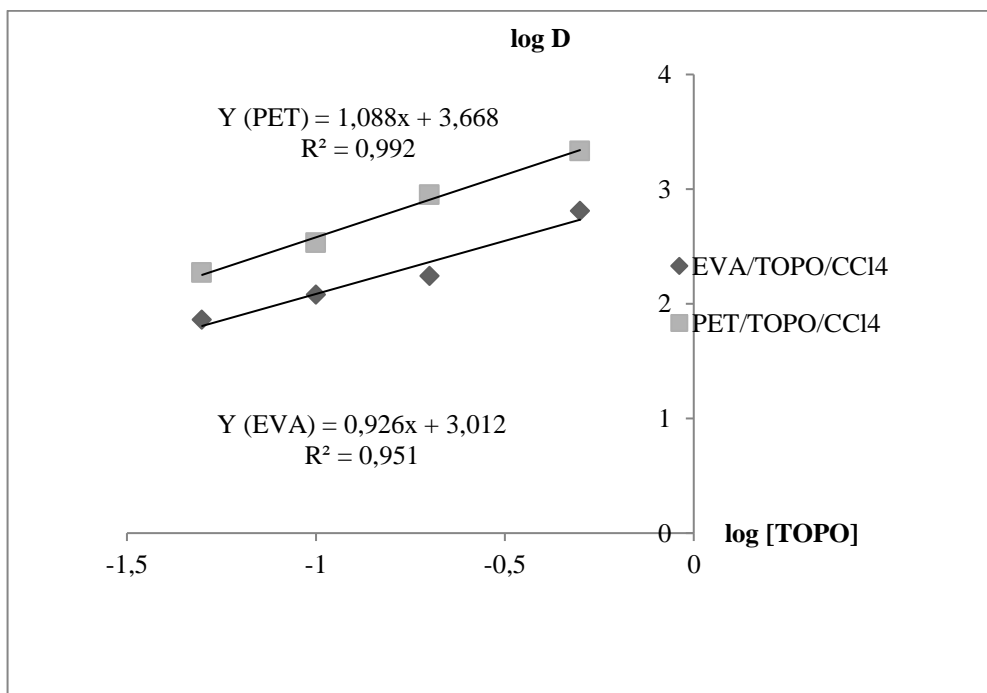


Figure A.22: $\log D = f(\log [\text{TOPO}])$

Cas de l'extractant neutre TBP : (solvatant)

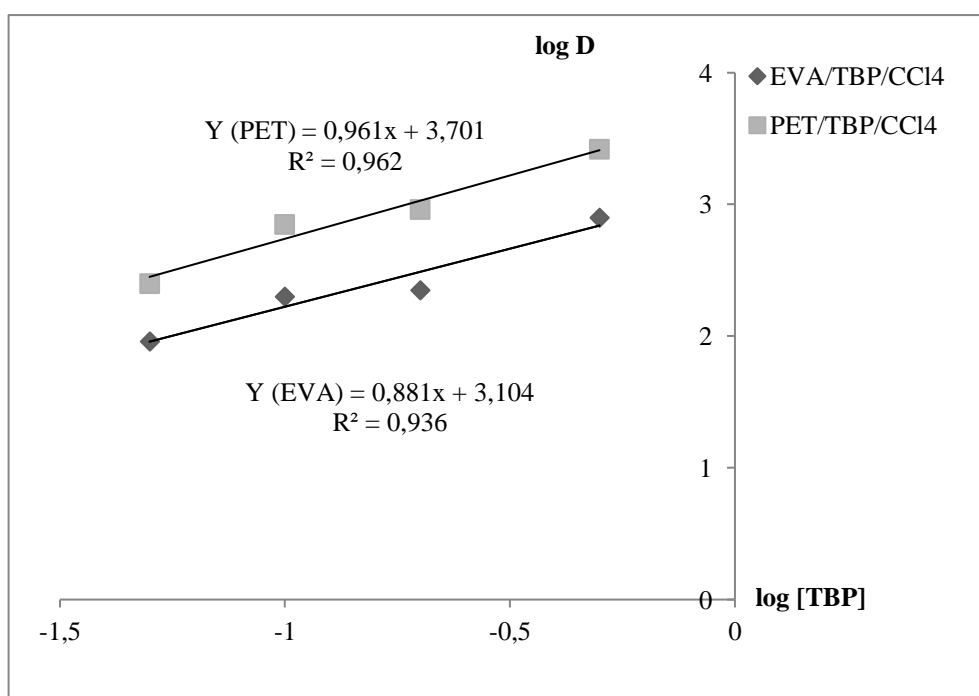


Figure A.23: $\log D = f(\log [\text{TBP}])$

5. Analyse du calcium et du magnésium par absorption atomique

Établissement de la courbe d'étalonnage

Deux solutions mères de 1 g. L^{-1} ont été préparées, l'une de chlorure de calcium et l'autre de chlorure de magnésium.

L'étalonnage est réalisé à l'aide des solutions étalons préparées à partir de la solution mère, ayant les mêmes caractéristiques que la solution aqueuse d'extraction. La mesure s'effectue par absorption atomique à $422,7 \text{ nm}$ pour le calcium et à $285,2 \text{ nm}$ pour le magnésium.

Les courbes d'étalonnage respectives sont illustrées sur les figures A.24 et A.25.

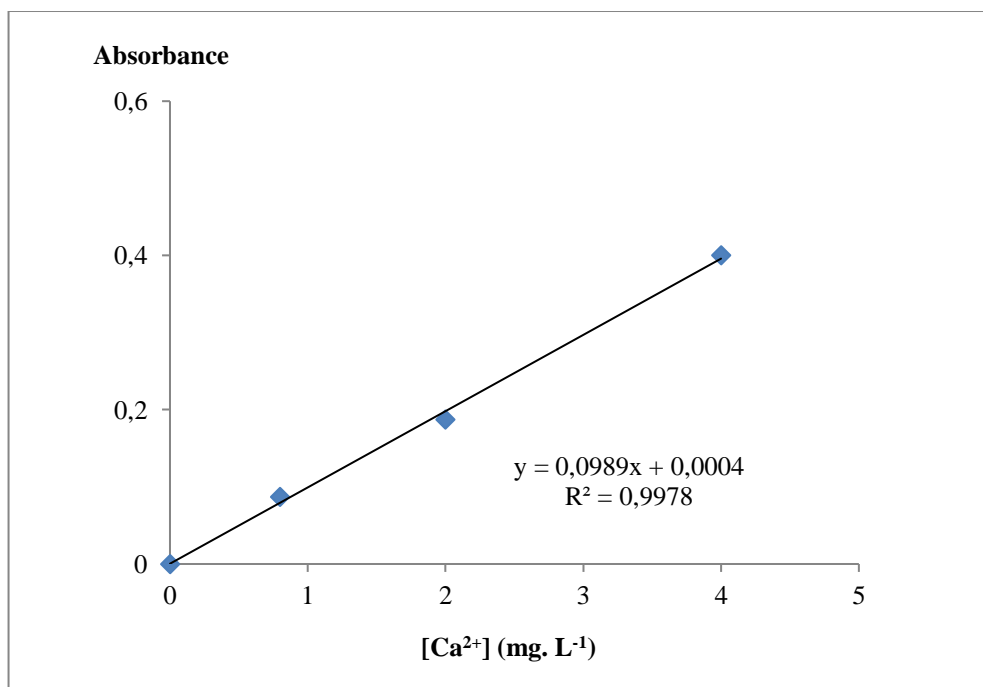


Figure A.24: Courbe d'étalonnage de Calcium

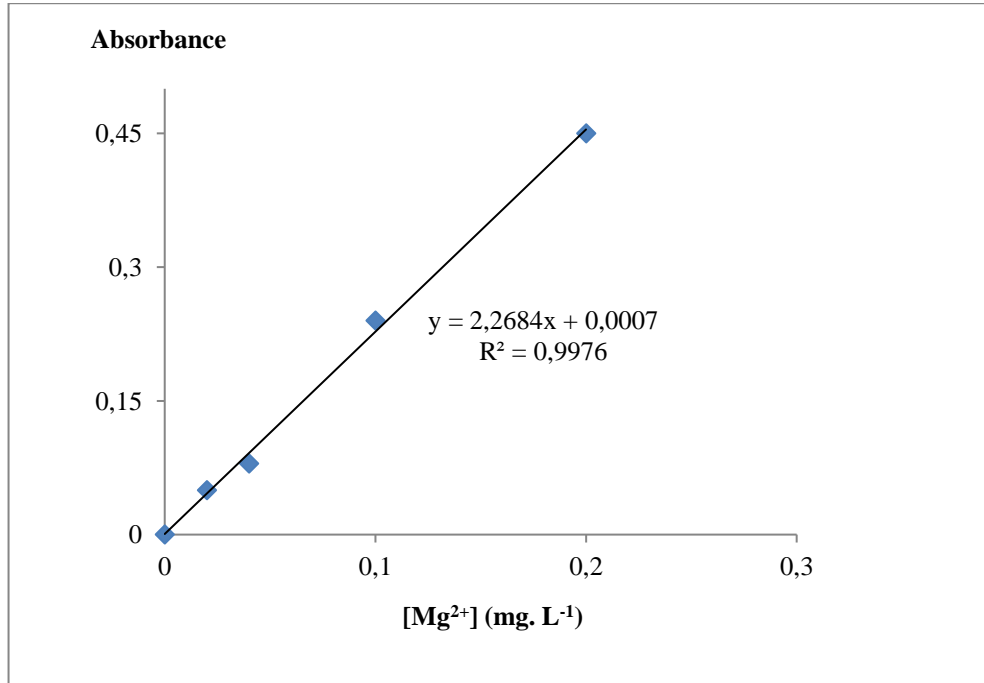


Figure A.25: Courbe d'étalonnage de Magnésium

6. Caractéristiques physico-chimiques mesurées de l'eau saumâtre prélevée à Bougezoul dans la wilaya de Médéa

Tableau A.1 : Quelques paramètres physico-chimiques de l'eau saumâtre prélevée à Bougezoul, wilaya de Médéa

Paramètre	Valeur mesurée (échantillon)
pH	8,1
Ca²⁺	1638 (mg. L⁻¹)
Mg²⁺	3345 (mg. L⁻¹)
Cl⁻	98400 (mg. L⁻¹)
SO ₄ ²⁻	12950 (mg. L ⁻¹)
K ⁺	32 (mg. L ⁻¹)
Na ⁺	44300 (mg. L ⁻¹)

APPENDICE B

Dosage des ions de chlorure par la méthode de Mohr

Les chlorures sont dosés en milieu neutre par solution titrée de nitrate d'argent en présence de chromate de potassium. La fin de la réaction est indiquée par l'apparition de la teinte rouge caractéristique du chromate d'argent.

Mode opératoire

- Introduire dans un erlenmeyer 5 mL d'eau à analyser de concentration inconnue C_1
- Ajouter 2 à 3 gouttes de chromate de potassium
- Verser alors au moyen d'une burette la solution de nitrate d'argent de concentration $C_2 = 0,025$ M jusqu'à l'apparition d'un précipité de teinte rougeâtre ; cette couleur doit persister.

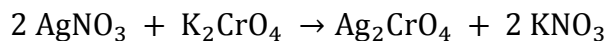
Soit V_2 le nombre de millilitres de nitrates d'argent 0,025 M utilisés pour le titrage.

Expression des résultats

La concentration des chlorures est donnée par l'expression suivante :

$$C_1 \text{ (mole. L}^{-1}\text{)} = \frac{V_2 \times C_2}{V_1}$$

L'utilisation de K_2CrO_4 à titrer d'indicateur est basée sur la propriété de l'ion CrO_4^{2-} de donner avec l'ion Ag^+ un précipité rouge brique de Ag_2CrO_4 qui ne commence toutes fois à se déposer qu'après que les ions Cl^- à doser ont été pratiquement tous précipités sous forme de $AgCl$.



APPENDICE C

Établissement de la courbe d'étalonnage de l'acide humique

Toutes les solutions de l'acide humique ont été préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités obtenues (l'absorbance inférieure à 2).

La méthode consiste à préparer tout d'abord une solution mère de concentration 1g. L^{-1} , selon la méthode décrite en littérature [2].

En faisant dissoudre 1g d'acide humique dans un volume de $62,5\text{ml}$ de $\text{NaOH } 2\text{N}$, et compléter par de l'eau distillée jusqu'à 1L . Couvrir la solution avec du papier aluminium et placer sous agitation pendant 24 heures.

À partir de cette solution et par dilution successive une série de solutions filles de concentrations bien déterminées au même pH (selon le cas) ont été préparées. Elles sont renouvelées toutes les semaines.

L'acide humique est analysé par spectrophotomètre UV visible à la longueur d'onde appropriée de 254 nm .

Les courbes d'étalonnage, en fonction du pH, sont illustrées sur les figures C.1 jusqu'à C.3.

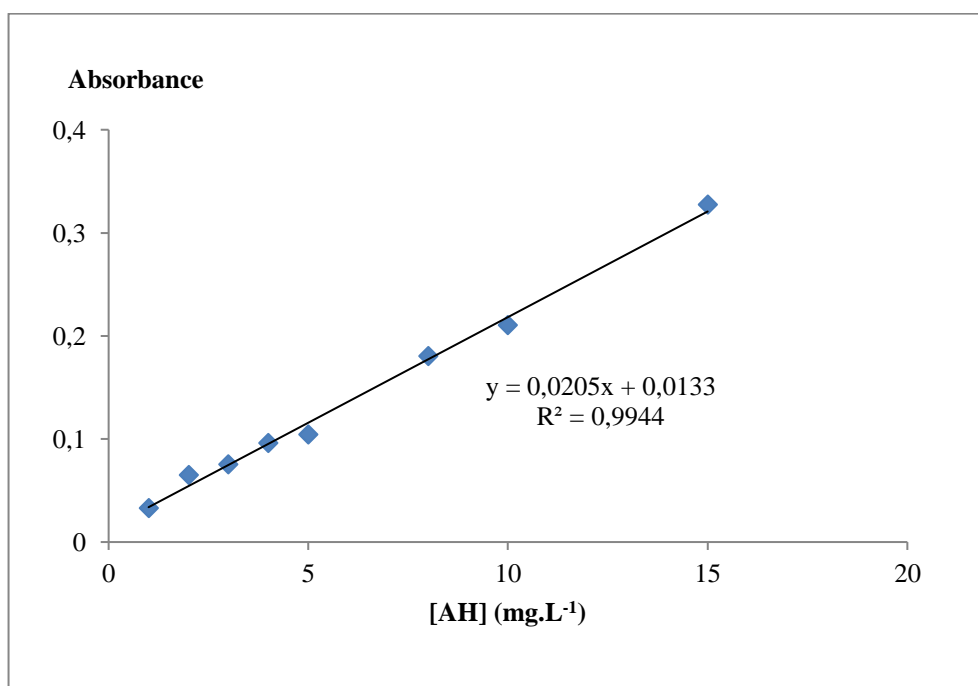


Figure C.1: Courbe d'étalonnage de l'acide humique à pH=10

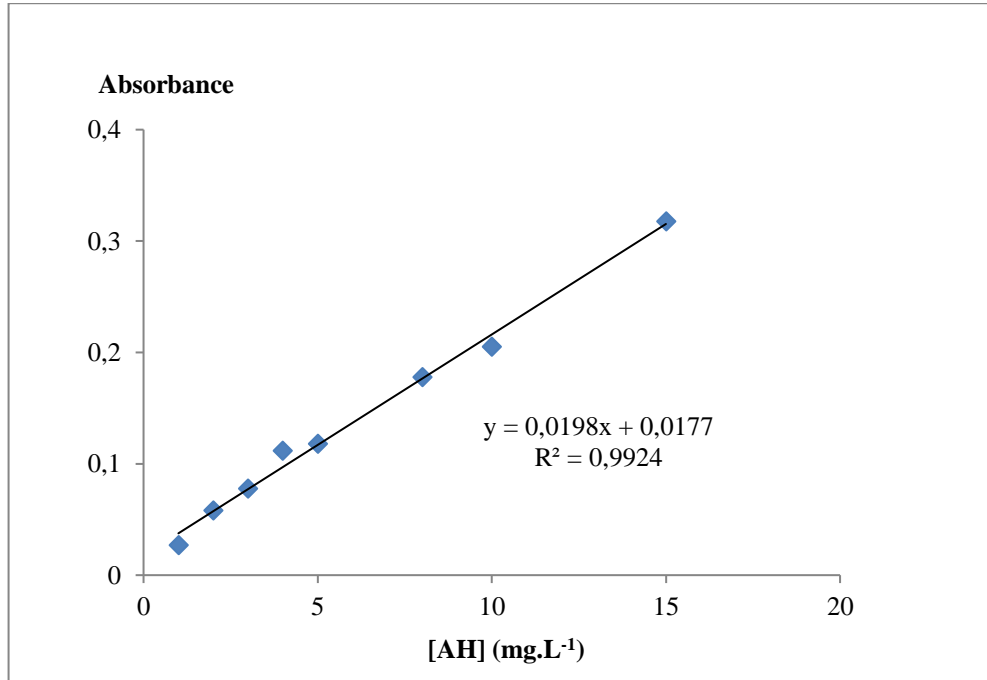


Figure C.2: Courbe d'étalonnage de l'acide humique à pH=7

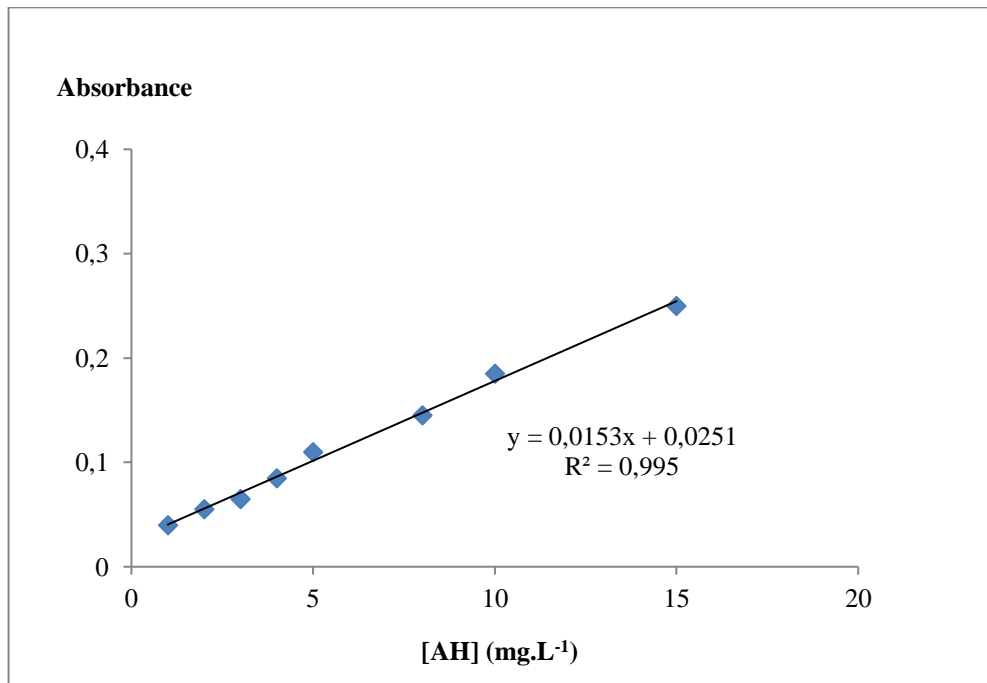


Figure C.3: Courbe d'étalonnage de l'acide humique à pH=3

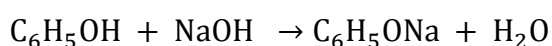
APPENDICE D

Le phénol se présente sous forme de petits cristaux blancs. En présence d'impuretés, d'eau ou de lumière, le phénol se teinte en rose ou rouge.

Il est assez soluble dans l'eau (environ 80-84 g. L⁻¹ à 20°C ; 90 g. L⁻¹ à 25°C)

Il est en effet capable de former des sels, que l'on appelle des phénolates (ou phénates).

Par exemple, avec la soude (NaOH), qui est une base forte, le phénol donne du phénolate de sodium (C₆H₅ONa) :



Le pKa (constante d'acidité) du couple C₆H₅OH/C₆H₅O⁻ est de 9,9 : le phénol est un acide très faible.

1. Établissement de la courbe d'étalonnage de phénol

Toutes les solutions de phénol ont été préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités obtenues (absorbance inférieure à 2 dont la concentration de phénol est inférieure à 100 mg. L⁻¹).

La méthode consiste à préparer une solution mère de phénol en transférant 3 g de phénol dans une fiole de 100 mL et amener au trait de jauge avec de l'eau distillée. Agiter jusqu'à dissolution totale.

La solution obtenue est placée dans un flacon opaque et conservée à l'abri de la lumière en la couvrant avec du papier aluminium.

À partir de cette solution et par dilution successive une série de solutions filles de concentrations bien connues ont été préparées. Elles sont couvertes avec du papier aluminium et renouvelées chaque jour pour éviter toute dégradation ou changement de couleur au contact de l'air et de la lumière.

Le phénol est analysé par spectrophotomètre UV visible UV-1700 pharma piloté par ordinateur à la longueur d'onde de 270 nm.

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

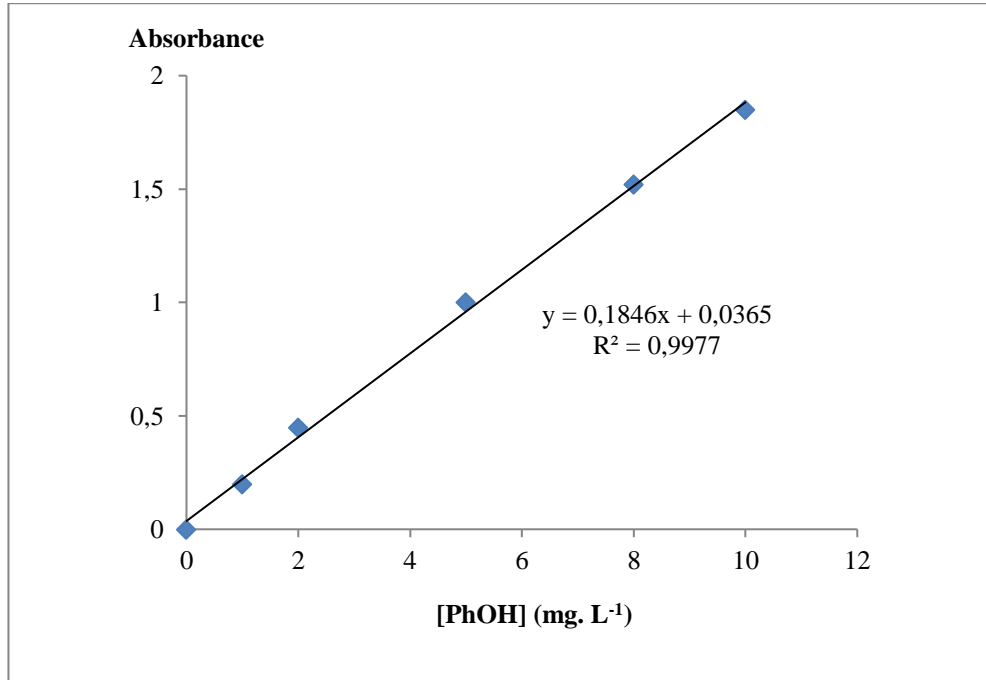


Figure D.1: Courbe d'étalonnage de phénol

2. Nature des complexes formées entre le phénol et TOPO

Le tableau D.1 regroupe les différentes valeurs de concentration de phénol dans la phase (I) à l'équilibre pour différentes valeurs de concentration de TOPO dans la MLS PDMS/TOPO/Octane

Tableau D.1: Concentrations de phénol à l'équilibre pour différentes concentrations de TOPO

$[TOPO] (M)$	$\log [TOPO]$	D_{PhOH}	$\log D_{PhOH}$
0,02	-0,7	12	1,07
0,05	-0,62	14,76	1,16
0,25	-0,60	14,78	1,18
1	0	63,10	1,8

RÉFÉRENCES

- [1] Leóna, G., Guzmánb, M.A., “Facilitated transport of copper through bulk liquid membranes containing different carriers: compared kinetic study”, *Desalination* 223 (2007) 330–336.
- [2] Zermane, F, “Développement de nouveaux matériaux pour la Dépollution combinée d’effluent contenant des Métaux dans une matrice organique”, Thèse de Doctorat. Blida.
- [3] Keddou, M., “Élaboration, Caractérisation et Application de membrane polymère à base de Chitosane”, Mémoire de magister. BOUMERDES (2008). Algérie.
- [4] Lorrain, C., *Techniques de l'Ingénieur*, 5, J 2755 (1981).
- [5] Flett, D.S., *Chem. Ind.*, 9, 706 (1977).
- [6] Danesi, P.R., Chiarizia, R., *Critic. Rev. Anal. Chem.*, 10, 1 (1980).
- [7] Sabolova, E., Schlosser, S., Martak, J., “Liquid-Liquid Equilibria of Butyric Acid in Water and Solvent Systems with Trioctylamine as Extractant”, *J. Chem. Eng. Data*, 46 (2001) 735-745.
- [8] Aires Barros, MR., Carbal, JMS., “Liquid-Liquid Extraction, Recovery Process for Biological Materials”. Ed John Wiley & Sons, (1993); 223-246.
- [9] Senol, A., “Extraction Equilibria of Nicotinic Acid Using Alamine 336 and Conventional Solvents: Effect of Diluent”, *Chem. Eng. Journal*. 83 (2001) 155-163.
- [10] Dong, HH., Yeon, KH., Won, HH., “Separation Characteristics of Lactic Acid in Reactive Extraction and Stripping”, *Korean Journal of Chemical Engineering*. (17) 5 (1998) 528-533.
- [11] Rydberg, I., Musihas, C., Choption, GR., “Principales and practices of solvent extraction”, Dekker (1992).
- [12] 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.
- [13] Attou, M., “Contribution à l’étude systématique de la Synthèse, la Dégradabilité et la Caractérisation du TBP”, Haut-commissariat à la recherche (1986), Alger.
- [14] Meddour, A., Thèse de Magister. Haut-commissariat à la recherche (1993), Alger

- [15] Cusack, R.W., Glatz, D.J., "Apply liquid-liquid Extraction to Today's Problems", Chem. Eng. (July 1996) 94-103.
- [16] 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. Étude de la formulation d'émulsion dans l'extraction du plomb II par membrane liquide.
- [17] Mulder, M., "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic: Norwell, MA, 1992.
- [18] WSW, Ho, Sirka, K.K, Eds., Membrane Handbook, Chapman & Hall: New York, NY, 1992.
- [19] Osada, Y., Makagawa, T., Eds., "Membrane Science and Technology", Marcel Dekker: New York, NY, 1992.
- [20] Noble R.D, Stem S.A, Eds., "Membrane Separation Technology", Elsevier: New York, NY, 1995.
- [21] Noble R.D, Way J.D, Eds., "Liquid Membranes: Theory and Applications", ACS Symposium Series 347. American Chemical Society: Washington, DC, 1987.
- [22] Araki T, Tsukube H, Eds., "Liquid Membranes: Chemical Applications", CRC Press: Boca Raton, FL, 1990.
- [23] Bartsch R.A, Way J.D, Eds., "Chemical Separations with Liquid Membranes", ACS Symposium Series 642. American Chemical Society: Washington, DC, 1996.
- [24] Akhtar, G., "Extraction of Metal Ions by Coupled Transport Mechanism using Supported Liquid Membranes", thèse de doctorat, Université de PESHAWAR Pakistan 2012.
- [25] Culkin, B., Plotkin, A., Monroe, M., "Solve Membrane Fouling Problems With High-Shear Filtration", Chem. Eng. Prog., (January 1998).
- [26] Gould, R.M., Nitsch, A.R., "Lubricating Oil Dewaxing With Membrane Separation of Cold Solvent", U.S. Patent 5, 494, 566 (February 1996).
- [27] Bhore, N., Gould, R.M., Jacob, S.M., Staffeld, P.O., McNally, D., Smiley, P.H. and Wilde muth, C.R., "New Membrane Process Debottlenecks Solvent Dewaxing Unit", Oil and Gas Journal 97, 67 (1999).
- [28] Rao, M.B., Sirkar, S., "Nanoporous Carbon Membranes for Separation of Gas Mixtures by Selective Surface Flow", J. Membr. Sci. 85, 253 (1993).

- [29] Membrane Technology in the Chemical Industry, Ed., S. P. Nunes and K.-V. Peinemann, 2001 Wiley-VCH Verlag GmbH.
- [30] Ykene, Z., “Transport facilité des cations Zn^{2+} et Cd^{2+} à travers une membrane liquide supportée (MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP)”, Mémoire de magister, Tizi-Ouzou 2011.
- [31] Muthuraman, G., Teng Tjoon Tow, Lech Chen Peng, Norli Ismail, “Removal of hexavalent Chromium from plating waste water by bulk liquid Membrane”, International Environment Research and Technology (ICERT2008).
- [32] Dingsheng He, Ming Ma, Zhenhua Zhao, “Transport of Cadmium ions through a liquid membrane containing amine extractants as carriers”, Journal of Membrane Science 169 (2000) 53-59.
- [33] Bouranene, S., El-Hadi Samar, M, “Extraction of cobalt and lead from waste water using a liquid surfactant and membrane emulsion”, Acta Chim. Slov. 50 (2003) 663-675.
- [34] Alguacil, F.J., Alonso, M., Sastre, A.M., “Facilitated supported liquid-membrane transport of gold (I) and gold (III) using Cyanex[®]921”, Journal of Membrane Science. Volume 252, Issues 1–2 (2005) 237–244.
- [35] Bringas, E., San Roman, M.F., Irabien, J.A., Ortiz, I., “An over view of the mathematical modeling of liquid membrane separation processes in hollow fiber contractors”, J. Chem. Technol. Biotechnol (2009) 84, 1583-1614.
- [36] Sirkar, KK., “Other new membrane processes. In: Ho WSW, Sirkar KK, Eds., Membrane Handbook, Van Nostrand Reinhold: New York, NY (1992) 904-908.
- [37] Kesting, RE., “Synthetic Polymeric Membranes: A Structural Perspective, Wiley Interscience: New York, NY (1985).
- [38] Tang, M., Zhang, R., Bowyer, A., Eisenthal, R., Hubble, J., “A reversible hydrogel membrane for controlling the delivery of macromolecules”, Biotechnol. Bioeng (2003) 82: 47-53.
- [39] Kislik, V., Eyal, A., “Hybrid liquid membrane (HLM) and supported liquid membrane (SLM) based transport of titanium (IV)”, J. Membr. Sci. (1996) 111: 273-281.
- [40] Matson, SL., Lee EK, Friesen, DT., Kelly, DJ., US Patent 4,737,166, 198.
- [41] Sugiura, M., J. Membr. Sci. (1992) 27: 269-276.
- [42] Kislik, S.V., “Liquid membranes: principles and applications in chemical separations and wastewater treatment”, First Ed., Elsevier, UK, 2010.

- [43] Agreda, D., Diaz, I.G., Lopez, F.A., Alguacil, F.J., "Supported liquid membranes technologies in metals removal from liquid effluents", *Rev. Metal. Madrid.* (2011), 47(2), 146-168.
- [44] Taoualit, N., "Contribution à l'étude de l'extraction liquide-gel de l'agent", Mémoire de magister, Blida 1999.
- [45] 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.
- [46] Annane, K., "Extraction et transport des ions de Cadmium(II) par membranes d'affinité dans des dispositifs microfluidiques", Thèse de doctorat, Tizi-Ouzou 2015.
- [47] 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.
- [48] Kebiche Senhadji, O., Sahi, S., Kahloul, N., Tingry, S., Benamor, M., Sera, P., "Extraction du Cr (VI) par membrane polymère à inclusion", *Sciences et Technologie A, Volume B, n° 27, (Juin 2008), 43-50.*
- [49] Prasanta K. Mohapatra, Priyanath N. Pathak, Anup Kelkar et Vijay K. Manchanda, "Novel polymer inclusion membrane containing a macrocyclic ionophore for selective removal of strontium from nuclear waste solution", *New J. Chem.*, 28 (2004), 1004-1009.
- [50] 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.
- [51] Blitz-Raith, A.H., Paimin, R., Cattral, R.W., Kolev, S.D., "Separation of Cobalt (II) from Nickel (II) by solid-phase extraction into Aliquat 336 Chloride immobilized in Poly (vinyl Chloride)", *Talanta*, 71(2007), 419-423.
- [52] Kolev, S.D., Cattral, R.W., Paimin, R., Potter, I.D., Sakai, Y., "Theoretical and experimental study of palladium (II) extraction into Aliquat 336/PVC membranes", *Anal. Chim. Acta.* 413 (2000), 241-246.
- [53] 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.

- [54] 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.
- [55] Kusumocahyo, S.P., Kanamori, T., Sumaru, K., Aomatsu, S., Matsuyama, H., Teramoto, M., Shinbo, T., “Development of polymer inclusion membranes based on cellulose triacetate: carrier-mediated transport of cerium (III)”, *J. Membr. Sci.* 244 (2004), 251-257. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.07.013
- [56] Kozłowski, C., Walkowiak, W., “Applicability of liquid membranes in chromium (VI) Transport with amines as ion carrier”, *J. Memb. Sci.* 266 (2005), 143-150. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.04.053
- [57] Suvorova, A.I., Demchik, L.Y., Peshekhonova, A.L., Sdobnikova, O.A., “Chemical structure of plasticizers, compatibility of components and phase equilibrium in plasticized cellulose diacetate. *Macromol*”, *Chem. Phys.* 194 (5) (1993), 1315-1321. DOI: 10.1002/macp.1993.021940506
- [58] Cussler, E.L., Aris, R., Bhowan, A., “On the limits of facilitated diffusion”, *J. of Membr. Sc.* 43 (1989), 149-164.
- [59] Kozłowski, C., Walkowiak, W., “Use of cyclodextrin derivatives in membrane Separation of organic and inorganic species”, XXVth ARS Separatoria –Torun, Poland 2010, page 89-94.
- [60] Riggs, J.A., Smith, B.D., “Facilitated transport of small carbohydrates through plasticized cellulose triacetate membranes, Evidence for fixed –site jumping transport mechanism”, *Journal of the American Chemical Society* 119 (1997), 2765-2766.
- [61] Mohapatra, P.K., Pathank, P.N., Kelkar, A., Manchandra, V.K., “Novel polymer inclusion membrane containing crown ethers for silver(I), copper(II) and gold (III) ions transport”, *Journal of Membrane Science*, 228 (2004), 149-157.

- [62] White, K.M., Smith, B.D., Duggan, P.J., Sheahan, S.L., Tyndall, E.M., “Mechanism of facilitated saccharide transport through plasticized cellulose triacetate membranes”, *J. Membr. Sci.* 194 (2), (2001), 165-175. DOI: 10.1016/S0376-7388(01)00487-2
- [63] Fontas, C., Tayeb, R., Dhahbi, M., Gaudichet, E., ThomINETTE, F., Roy, P., Steenkeste, K., Fontaine-Aupart, M.P., Tingry, S., Tronel-Peyroz, E., Seta, P., “Polymer inclusion membranes: The concept of fixed sites membrane revised”, *J. Membr. Sci.* 290 (2007), 62-72. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.12.019
- [64] Fontas, C., Tayeb, R., Tingry, S., Hidalgo, M., Seta, P., “Transport of platinum (IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM)”, *J. Membr. Sci.* 263 (2005), 96-102. DOI : 10.1016/j.memsci.2005.04.008
- [65] Ait-Khaldoun, I., “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, Tizi-Ouzou 2011.
- [66] Sefrou, Z., “Étude de la formulation d'émulsion dans l'extraction du plomb(II) par membrane liquide”, Mémoire de master, Tlemcen 2012.
- [67] Hale, D.K., National Research Development Corp., British Patent, Br. 738, 500 (Oct. 12, 1955)
- [68] Small, H., “The Dow Chemical Company”, U.S Patent, 3, 102, 782 (Sept. 3, 1963).
- [69] Zelikman, A.N., Myakisheva, L.V., L'Nskaya, L.A., Baibekova, E.A. Korovin, Yu.F., Myasnikov, V.K., *Tsvet. Met.* 3 (1990), 74-78, Moscow.
- [70] Shakir, K., Aziz, M., Beheir, S.G., *Hydrometallurgy*, 31 (1-2) (1992) 41-54.
- [71] Braun, T., Farag, A.B., *Talanta*, 22, 699 (1975).
- [72] Torok, S., Braun, T., Van Dyck, P., Van Grieken, R., *X-Ray Spectrometry*, 15, 7 (1986)
- [73] Braun, T., Farag, A.B., *Anal. Chem. Acta*, 76, 107 (1975).
- [74] Braun, T., Palagyi, S., *Anal. Chem.*, 51, 1697 (1979).
- [75] Braun, T., Abbas, M.N., *Anal. Chim. Acta*, 131, 311, (1981).
- [76] Abbas, M.N., Vertes, A., Braun, T., *Radiochem. Radioanal. Letters*, 54, 17, (1982).
- [77] Braun, T., Abbas, M.N., *Anal. Chim. Acta*, 160, 277 (1984).
- [78] Gesser, H.D., Ahmed, S., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 140 (2), (1990), 395-408.
- [79] Bachai, A., Bowen, H.J.M., *Analyst*, 101, 661 (1976).

- [80] Taoualit, N., Hadj-Boussaad, D.E., "Metallic species (Ag^+ and Cu^{2+} ions) transfer through a membrane-gel", *Desalination* 144 (2002), 273–277.
- [81] Rifi, E.H., Brunette, J.P., Leroy, J.F.M., "Extraction liquide-gel du vanadium du milieu Thiocyanate : comparaison au système liquide-liquide", *Phys. Chem. News* 9 (2003), 116-121 pcn 116.
- [82] Taoualit, N., Hadj-Boussaad, D.E., "Transport of silver metal ions through a liquid membrane gel using a solvating extractant (TOPO)", *Desalination* 193 (2006), 321–326.
- [83] Azazi, F.Z., "Extraction et transfert des acides humiques à travers une membrane liquide supportée", Mémoire de master, Blida 2015.
- [84] Kaddour-Chérif, F., Abbas, F., "Extraction et Transfert du phénol à travers une membrane liquide-supportée et une membrane polymérique plastifiée", Mémoire de master. Blida 2016.
- [85] Schlosser, S., "Pertraction through liquid and polymeric membranes", In: Belafi-Bako K7Gubicza L., Mulder M., Eds., *Integration of Membrane Processes into Bioconversions, Proceedings of the 16th European Membrane Society Annual Summer School, Veszprem, Hungary, August 1999*. Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, NY, 2000:73-100. Modifié par Kislik, V.S., *Liquid Membranes, Principles & applications in chemical separation and wastewater treatment*, Elsevier, 2010.
- [86] Kerdjoudj, H., "Préconcentration chimique des minerais d'uranium algériens: la perfusion. Études expérimentales, modèles théoriques et conséquences technologiques et économiques", Thèse de doctorat (1983) Université Houari Boumediene Alger, Algérie.
- [87] Nernst, W., *Z. Physik. Chem.*, 2, (1888), 612.
- [88] Einstein, A., *Annalen Der Physik*, Band19, (1906), 371-381.
- [89] Onsager, L., *Ann. Acad. Sci., New-York*, 46, (1965), 24-65.
- [90] Moreau, J.J., *Actes du colloque sur la diffusion*, Montpellier, 1955.
- [91] Crank, J., "The Mathematics of diffusion", Clarendon Press, oxford, 1956.
- [92] Adda, Y., Philibert, J., "la diffusion dans les solides", P.U.F., Paris, 1966.
- [93] Adda, Y., "Éléments de métallurgie physique", Tome 4, Ed. du CEA.
- [94] Leymonie, C., Lacombe, P., *Int. J. Appl. Rad. And Isotopes*, 5, (1959), 175-196.
- [95] Guiraldenq, P., *Techniques de l'ingénieur*, Tome M1, M-200.

- [96] Aharon M.E, Eyal Bressler, "Industrial separation of carboxylic and amino acids by liquid membranes", Applicability, process considerations and potential advantage. *Biotechnology and Bioengineering*, 5 (1993), 287–295.
- [97] Cichy, W., Sclosser, S., Szymanowski, J., "Recovery of phenol with Cyanex® 923 in membrane extraction-stripping systems", *Solvent Extraction and Ion Exchange* 19 (5) (2001), 905-923.
- [98] Narayanan, J., Palanivelu, K., "Recovery of acetic acid by supported liquid membrane using vegetable oils as liquid membrane", *Indian Journal of Chemical Technology* 15 (2008), 266-270.
- [99] Chakrabarty, K., Saha, P., Ghoshal, A.K., "Separation of lignosulfonate from its aqueous solution using supported liquid membrane", *J. Membr. Sci.* 340 (2009), 84-91.
- [100] Liu, Y., Shi, B., "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), 233–242.
- [101] Li, S-J., Chen, H-L., Zhang, L., "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), 25–34.
- [102] Easwaramoorthy, D., Mohammed Bilal, I., Palanivelu, K., Hajarabeevi, N., "Facilitated transport of cationic dyes through a supported liquid membrane with D₂EHPA as carrier", *Desalination* 245 (2009), 19-27.
- [103] Cichy, W., Schlosser, Š., Szymanowski, J., "Extraction and pertraction of phenol through bulk liquid membranes", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80 (2) (2005), 189–197.
- [104] Zidi, C., Tayeb, R., Ali, M.B.S., Dhahbi, M., "Liquid–liquid extraction and transport across supported liquid membrane of phenol using tributyl phosphate", *J. Membr. Sci.*, 360 (1) (2010), 334–340.
- [105] Zidi, C., Tayeb, R., Dhahbi, M., "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), 62–68.
- [106] Panigrahi, A., Pilli, S.R., Mohanty, K., "Selective separation of Bisphenol A from aqueous solution using supported ionic liquid membrane", *Sep. Purif. Technol.*, 107 (2013), 70–78.

- [107] Nosrati, S., Jayakumar, N.S., Hashim, M.A., “Performance evaluation of supported ionic liquid membrane for removal of phenol”, *J. Hazard. Mater.*, 192 (3), (2011), 1283–1290.
- [108] Venkateswaran, P., Palanivelu, K., “Recovery of phenol from aqueous solution by supported liquid membrane using vegetable oils as liquid membrane”, *J. Hazard. Mater. B*, 31 (2006), 146–152.
- [109] Yang, X., Duan, H., Shi, D., Yang, R., Wang, S., Guo, H., “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), 79–86.
- [110] Amiri, A.A., Safavi, A., Hasaninejad, A.R., Shrghia, H., Shamsipur, M., “Highly selective transport of silver ion through a supported liquid membrane using calyx [4] pyrroles as suitable ion carriers”, *J. Membr. Sci.* 325 (1) (2008), 295–300. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.07.041
- [111] Minhas, F.T., Memon, S., Qureshi, I., Mujahid, M., Bhangar, M.I., “Facilitated kinetic transport of Cu (II) through a supported liquid membrane with calyx [4]”, *C. R. Chim.* 16 (2013), 742–751. DOI: 10.1016/j.crci.2013.02.004
- [112] Yıldız, Y., Manzak, A., Tutkun, O., “Synergistic extraction of cobalt and nickel ions by supported liquid membranes with a mixture of TIOA and TBP”, *Desalination and Water Treatment*. Volume 53 Issue 5 (2015), 1246-1253.
- [113] Alguacil, F.J., Alonso, M., “Transport of $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ across a supported liquid membrane using mixtures of amine Primene JMT and phosphine oxide Cyanex 923”, *Hydrometallurgy*. Volume 74, Issues 1–2 (August 2004), 157–163. DOI: 10.1016/j.hydromet.2004.03.001
- [114] Ur Rehman, S., Akhtar, G., Chaudry, M.A., Bukhari, N., Ullah, N., Ali, N., “Mn (VII) ions transport by triethanolamine cyclohexanone based supported liquid membrane and recovery of Mn (II) ions from discharged zinc carbon dry battery cell”, *J. Membr. Sci.* 366 (2011), 125-131.
- [115] Ur Rehman, S., Akhtar, G., Chaudry, M.A., “Coupled transport of Tl^{3+} through Triethanolamine-Xylene-Polypropylene Supported Liquid Membranes”, *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (2012), 492-498. DOI: 10.1016/j.jiec.2011.11.130

- [116] Ur Rehman, S., Akhtar, G., Chaudry, M.A., Bukhari, N., Ali, N., Ullah, N., “Transport of Ag^+ through tri-*n*-dodecylamine supported liquid membranes”, *J. Membr. Sci.* 389 (2012), 287-293.
- [117] Ur Rehman, S., Akhtar, G., Chaudry, M.A., “Coupled transport of Pb^{2+} through tri-*n*-octylamine-xylene-polypropylene supported liquid membranes”, *Eng. Can. J. Chem. Eng.*, 91 (2013), 1140–1152. DOI:10.1002/cjce.21712.
- [118] Tatjana Trtić-Petrović, Jan_Ake Jonsson, “Application of SLM extraction for investigation of metal-humic acid bindings”, *Desalination*. Volume 148, Issues 1–3, 10 (2002), 247-251. DOI : 10.1016/S0011-9164(02)00705-1
- [119] Zidi, C., Tayeb, R., Dhahbi, M., “Comparaison entre le transport facilité à travers une Membrane à Liquide Supporté (MLS) du phénol et de la vanilline extraits de milieux aqueux”, *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (3), (2014), 779-782.
- [120] Juang, R.S., Huang, R.H., Wu, R.T., “Separation of citric and lactic acids in aqueous solutions by solvent extraction and liquid membrane processes”, *J. Membr. Sci.* 136 (1997), 89–99.
- [121] Yahaya, G.O., Brisdon, B.J., England, R., “Facilitated transport of lactic acid and its ethyl ester by SLMs containing functionalized polyorganosiloxanes as carriers”, *J. Membr. Sci.* 168 (2000), 187–201.
- [122] Hassoune, H., Rhlalou, T., Métayer, M., Verchère, J.-F., “Facilitated transport of aldoses by methyl cholate through SLMs impregnated with various solvents”, *J. Membr. Sci.* 248 (2005), 89–98.
- [123] Hassoune, H., Rhlalou, T., Frouji, M.A., Chappey, C., Verchère, J.-F., “Application of SLMs containing methyl cholate in cyclohexane for the carrier-mediated transport of sugars”, *Desalination*, 189, (2006), 31–42.
- [124] Azzoug, S., Arous, O., Kerdjoudj, H., “Extraction liquide-liquide et transport facilité du Plomb (II) et du cadmium (II) par le Tributylphosphate TBP et le Tris-éthyle-hexyl phosphate TEHP”, *J. Soc. Alger. Chim.*, 20 (2), (2010), 73-82.
- [125] Bouakaz-Dahdah, H., “Étude de la stabilité des membranes à facilité du type membranes liquides supportées (MLS) et membranes polymères plastifiées (MPP)”, *Mémoire de magister*, Bejaia 2014.

- [126] Kemperman, A.J.B., Bargeman, D., VandenBoomgaard, T., Strathmann, H., "Stability of supported liquid membranes: state of the art". *Sep. Sci. Technol.* 31 (20), (1996), 2733–2762.
- [127] Danesi, P.R., Reichley-Yinger, L., Rickert, P.G., "Lifetime of supported liquid membranes: the influence of interfacial properties, chemical composition and water transport on the long-term stability of the membranes", *J. Membr. Sci.* 31 (2/3), (1987), 117–145.
- [128] O'Rourke, M., Cattrall, R.W., Kolev, S.D., Potter, I., "The extraction and transport of organic molecules using polymeric inclusion membranes", *Solvent Extraction Research and Development, Japan, Volume 16*, (2009), 1-12
- [129] 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.*
- [130] Arous, O., Saad Saoud, F., Amara, M., Kerdjoudj, H., "Efficient Facilitated Transport of Lead and Cadmium across a Plasticized Triacetate Membrane Mediated by D2EHPA and TOPO", *Materials Sciences and Applications*, 2 (2011), 615-623. DOI:10.4236/msa.2011.26083. Published Online June 2011 (<http://www.SciRP.org/journal/msa>).
- [131] Sebba, N., Arous, O., Akretche. D.E., "Extraction du plomb (II) par des membranes polymères à inclusion en utilisant l'Aliquat 336 comme transporteur", *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, Volume 26, n° 2 (2013), 107-117.
- [132] 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*, Volume 132, Issue 30 (2015). DOI: **10.1002/app.42319**.
- [133] Yeoh Ying Ling, Faiz Bukhari Mohd Suah, "Extraction of malachite green from wastewater by using polymer inclusion membrane", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 5, Issue 1, (February 2017), 785-794.

- [134] Pospiech, B., "Synergistic Solvent Extraction and Transport of Zn (II) and Cu (II) across Polymer Inclusion Membranes with a Mixture of TOPO and Aliquat 336", *Separation Science and Technology*, Volume 49 Issue 11 (2014), 1706-1712: *Separation Science: Theory and Practice* 2013.
- [135] 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.
- [136] Meng, X., Chen'guang Gao, Wang, L., Wang, X., Tang, W., 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.
- [137] Casadellà, A., Schaetzle, O., Nijmeijer, K., Loos, K., "Polymer Inclusion Membranes (PIM) for the Recovery of Potassium in the Presence of Competitive Cations", *Polymers* 8 (3), (2016), 76. DOI: 10.3390/polym8030076
- [138] Marcus, Y., Kertes, A.S., "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes", Wiley Interscience, New York (1969).
- [139] Sekine, T., Hasegawa, Y., "Solvent Extraction Chemistry, Fundamentals and Applications", Marcel Dekkar, Basel (1977).
- [140] Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC'86, 11-16 sept. 1986, Dechema, Frankfurt am Main (1986).
- [141] Awall, M.A., Carswell, D.J., *Chem. Rev.*, 66, 279 (1966).
- [142] Eccles, H., Naylor, A., *Chem. and Ind.*, 174 (1987).
- [143] Sekisuka, Y., Kojima, T., Yano, T., Ueno, K., *Talanta*, 20, 979 (1973).
- [144] Ueno, K., Japan Kokai 7443, 393, *Chem. Abst.* 79 (1973) 126153.
- [145] Ueno, K., Japan Kokai 7410, 089, *Chem. Abst.* 80 (1974) 140-894.
- [146] Yano, T., Ide, S., Tobeta, Y., Kobayachi, H., Ueno, K., *Talanta*, 23, 457 (1975).
- [147] Kubo, M., Yano, T., Kobayachi, H., Ueno, K., *Talanta*, 24, 519 (1977).
- [148] Shakir, K., Beheir, S.G., *Chimia*, 34, 273 (1980).
- [149] Shakir, K., Beheir, S.G., *Sep. Sci. Technol.*, 15, 1445 (1980).
- [150] Babcock, W.C., Tuttle, E.M., Brooke, J.W., Baker, *European Patent. Appl.* 159, 450 (Oct. 30, 1985).

- [151] Loret, J.F., Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1987).
- [152] Loret, J.F., Brunette, J.P., Leroy, M.J.F., Candau, S.G., Prévost, M., Solvent Extr. Ion Exch., 6 (1988) 585-603, Publié online : 25 Jun 2007. DOI.org/10.1080/07366298808917955
- [153] Aziz, M., Beheir, S.G., Shakir, K., J. Radioanal. Nucl. Chem., 150 (1), 155-62 (1991).
- [154] Aziz, M., Beheir, S.G., Shakir, K., J. Radioanal. Nucl. Chem., 157 (1), 105-13 (1992).
- [155] Shin, J.R., YIH, SU J., Ind Eng. Chem. Res., 31 (12), 2779-83 (1992).
- [156] Shin, J.R., YIH, SU J., Ind Eng. Chem. Res., 31 (12), 2774-9 (1992).
- [157] Zirnheld, G., Thèse de Doctorat. Université Louis Pasteur. Strasbourg (1989).
- [158] Zirnheld, G., Leroy, M.J.F., Brunette, J.P., Frere, Y., Gramain, Ph., Sep. Sci. Technol, 28, 2419 (1993).
- [159] Benselama, N., “Séparation-concentration d'ions métalliques à l'aide de membrane liquide-gel : Application aux éléments toxiques issus des ateliers de traitement de surface”, Mémoire de Magister, Blida 2010.
- [160] Belhadji, L., Belkacemi, F., Hadj-Boussaad, D.E., “Concentration of Zinc Ions in Perchlorate Medium by a Membrane-Gel using an Acid Extractant (DEHPA)”, MATEC Web of Conferences 3, 01032 (2013). DOI: 10.1051/mateconf/20130301032.
- [161] Chachi, N., Mémoire d'ingénieur d'état, Blida 2009.
- [162] Taoualit, N., Abidet, I., Hadj-Boussaad, D.E., “Liquid-Membrane-Gel Extraction of Metallic Species (Cu^{2+} and Zn^{2+})”, Procedia Engineering 44 (December 2012). DOI: 10.1016/j.proeng.2012.08.689.
- [163] Taoualit, N., Abidet, I., Hadj-Boussaad, D.E., “Extraction of Copper and Zinc by Liquid-membrane-gel”, MATEC Web of Conferences 3:01065 (July 2013). DOI:10.1051/mateconf/20130301065.
- [164] Taoualit, N., Abidet, I., Hadj-Boussaad, D.E., “Separation of Copper and Zinc from aqueous solution using Liquid-Membrane-Gel (LMG) containing Trioctylphosphine Oxide TOPO as Carrier”, International Journal of Computational and Experimental Science and Engineering (IJCESSEN), Vol. 3, N°1 (2017) 1-6.
- [165] Taoualit, N., Benaidja, A., Habech, H., Hadj-Boussaad, D.E., “Déminéralisation des Eaux Saumâtres par Extraction Liquide-Gel de la région de Bougazoul du Haut Plateau Algérien”, présenté au VIème Congrès International sur les Énergies Renouvelables et l'Environnement, CERE (2012).

- [166] Taoualit, N., Keddour-Cherif, F., Abass, F., Hadj-Boussaad, D.E., “Extraction and Transport of Phenol using Supported Liquid-Membrane Containing Trioctyl Phosphine Oxide (TOPO) as the Carrier”, présenté au 4th International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering, ICCESE (2017)
- [167] Tahiri, A., Destin, J., Druart, P., Thonart, P., “Propriétés physico-chimiques et biologiques des substances humiques en relation avec le développement végétal (synthèse bibliographique)”, Base (En ligne). Volume 18, n°3, (2014), 436-445.
- [168] Thonart, Ph., Steyer, E., Drion, R., Hiligsmann, S., “La gestion biologique d’une décharge”, *Tribune Eau*, **590/591**, (1998), 3-12.
- [169] Berthe, C., “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 2006.
- [170] Canellas, L.P., Zandonadi Daniel B., Busato Jader G., Baldotto Maribus A., Simões Marcelo L., Martin-Neto Ladislau, Façanha Arnaldo R., Spaccini Riccardo et Piccolo Alessandro, “Bioactivity and chemical characteristics of humic acids from tropical soils sequence”, *Soil Sci.*, **173** (9), (2008), 624-637. DOI: 10.1097/SS.0b013e3181847ebf
- [171] Xiaoli, C., Shimaoka, T., Qiang, G., Youcai, Z., “Characterization of humic and fulvic acids extracted from landfill by elemental composition, ¹³C CP/MAS NMR and TMAH-Py-GC/MS”, *Waste Manage.*, **28**, (2008), 896-903.
- [172] Badis, A., Ferradji, F.Z., Boucherit, A., Fodil, D., Boutoumi, H., “Characterization and biodegradation of soil humic acids and preliminary identification of decolorizing actinomycetes at Mitidja plain soils (Algeria)”, *Afr. J. Microbiol. Res.*, **3**(13), (2009), 997-1007.
- [173] Kubo, M.T., Yano, T., Kobayachi, H., Ueno, K., *Talanta* 24, 519. 1977.
- [174] Sekisssuka, Y., Kojima, T., Yano, T., Ueno, K., *Talanta*, 20, 979 (1973).
- [175] Ghernaouate, Dj., “Élimination des acides humiques par floculation en lit fluidisé”, Mémoire d’ingénieur d’état, Blida 1993.
- [176] Filella, M., Parthasarathy, N., Buffle, J., “Humic and fulvic”, *Encycl. Anal. Sci.*, 2017-2027, compounds.
- [177] Kang, K.H., Shin, H.S., Park, H., “Characterization of humic substances present in landfill leachates with different ages and implications”, *Wat. Res.*, **36**(16), (2002), 4023-4032.

- [178] Mulligan, T.J., Fox, R.D., "In Industrial Wastewater and Solid Waste Engineering", V. Cavaseno, Ed.; McGraw-Hill Publications Co.: New York (1980), 173-190.
- [179] Huang, J., Wang, X., Jin, Q., Liu, Y., Wang, Y., "Removal of phenol from aqueous solution by adsorption onto OTMAC-modified attapulgite", *Journal of Environmental Management* 84(2), (2007), 229-236.
- [180] Tepe, O., Dursun, A.Y., *Hazard. Mat.* 151 (2008), 9-16.
- [181] Garea, A., Urtiaga, A.M., Ortiz, M.I., Alonso, A.I., Irabien, J.A., *Chem. Eng. Commu*, 120 (1983), 85-97.
- [182] Wang, M.L., Hu, K.H., *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994), 914-921.
- [183] Jaber, A.M.Y., Ali, S. A., Yahaya, G.O., *Membr. Sci.* 250 (2005), 85-94.
- [184] Venkateswaran, P., Palanivelu, K., *Hazard. Mat. B* 131 (2006), 146-152.
- [185] Palma, M.S.A., Shibata, C., Paiva, J.L., Zilli, M.A., *Converte*, *Chem. Eng. Technol.* 33 (2010), 39-43.
- [186] Yonger, J., *Cours de chimie analytique*, Ed. Sedes CDU, Paris, 1979.
- [187] INRS, Institut National Français de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et les maladies professionnelles en 2012, (INRS, 2012), Base de données Fiches Toxicologiques, Fiche toxicologique n° 15, Février 2012.
- [188] "Toxicological Profile for Phenol", U.S., Department of Health and Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR, 2007. Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Toxicology and Environmental Medicine/Applied Toxicology Branch 1600 Clifton Road NE Mailstop F-32 Atlanta, Georgia 30333.
- [189] Kidak, R., Ince, N.H., "Catalysis of advanced oxidation reactions by ultrasound: A case study with phenol", *Journal of Hazardous Materials* 146(3), (2007), 630-635.
- [190] Melero, J.A., Calleja, G., Martinez, F., Molina, R., Pariente, M.I., "Nanocomposite Fe₂O₃/SBA-15: An efficient and stable catalyst for the catalytic wet peroxidation of phenolic aqueous solutions", *Chemical Engineering Journal* 131(1-3), (2007), 245-256.
- [191] Balaji, S., Chung, S.J., Thiruvengkatachari, R., Moon, I.S., "Mediated electrochemical oxidation process: Electro-oxidation of cerium(III) to cerium(IV) in nitric acid medium and a study on phenol degradation by cerium(IV) oxidant", *Chemical Engineering Journal* 126(1) (2007), 51-57.

- [192] Matta, R., Hanna, K., Chiron, S., "Oxidation of phenol by green rust and hydrogen peroxide at neutral pH", *Separation and Purification Technology* 61(3), (2008), 442-446.
- [193] Moussavi, G., Mahmoudi, M., Barikbin, B., "Biological removal of phenol from strong wastewaters using a novel MSBR", *Water Research* 43(5), (2009), 1295-1302.
- [194] Adak, A., Pal, A., "Removal of phenol from aquatic environment by SDS-modified alumina: Batch and fixed bed studies", *Separation and Purification Technology* 50 (2), (2006), 256-262.
- [195] Mukherjee, S., Kumar, S., Misra, M., Fan, M., "Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal", *Chemical Engineering Journal* 129 (1-3), (2007), 133-142.
- [196] Mohanty, K., Das, D., Biswas, M.N., "Treatment of phenolic wastewater in a novel multi-stage external loop airlift reactor using activated carbon", *Separation and Purification Technology* 58 (3), (2008), 311-319.
- [197] Lazarova, Z., Boyadzhieva, S., "Treatment of phenol-containing aqueous solutions by membrane-based solvent extraction in coupled ultrafiltration modules", *Chemical Engineering Journal* 100 (1-3), (2004), 129-138.
- [198] Zeng, G-M., Xu, K., Huang, J-H., Li, X., Fang, Y-Y., Qu, Y-H., "Micellar enhanced ultrafiltration of phenol in synthetic wastewater using polysulfone spiral membrane", *Journal of Membrane Science* 310 (1-2), (2008), 149-160.
- [199] Hao, X., Pritzker, M., Feng, X., "Use of pervaporation for the separation of phenol from dilute aqueous solutions", *Journal of Membrane Science* 335 (1-2), (2009), 96-102.
- [200] Juang, R-S., Huang, W-C., "Use of membrane contactors as two-phase bioreactors for the removal of phenol in saline and acidic solutions", *Journal of Membrane Science* 313 (1-2), (2008), 207-216.
- [201] Hurlbut, Jr.C.S., Klein, C., *Manual de Mineralogía de Dana*. Editorial Reverté, Barcelona, (1982), 564.
- [202] Wedepohl, H.K., "The composition of the continental crust", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7), (1995), 1217-1232.
- [203] Millero, F.J., *The physical chemistry of estuaries*. In: T. Church (Ed.), *Marine Chemistry in the Coastal Environment*, ACS Symposium Series 18, American Chemical Society, (1975), 25-55.

- [204] Callender, E., Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar (Ed.), Environmental Geochemistry, Treatise on Geochemistry, Elsevier-Pergamon, Oxford, (2003), 67-105.
- [205] Association Toxicologie-Chimie MDA 10 206 quai de Valmy, 75010 paris <http://atctoxicologie.free.fr>
- [206] Kermiche, M., Djerad, S., “Facilitated transport of copper through bulk liquid membrane containing di-2ethylhexyl phosphoric acid”, Desalination and Water Treatment 36 (1-3), (2011), 261-269.
- [207] Agence de l’eau, Rhône Méditerranée Corse, SITS, Traitement de surfaces, Épuration des eaux, (1998).
- [208] Beaux, J.F., l’Environnement, Nathan, (1997).
- [209] Khyati, A., Messafi, A., “Traitement des rejets liquides émanant des industries de traitements de surfaces et leur réutilisation dans les circuits des chaînes selon le principe : rejet zéro”, (2004).
- [210] Traitements de surface, Techniques de réduction et de déchets, CETIM, (1995).
- [211] La filière filtres plantés de roseaux, Décarbonatation Eau potable | Fiche technique 5 janvier 2012, Source : - “Le calcaire vers une solution de décarbonatation collective”, Supplément technique du magazine eau service, Le journal de Lyonnaise des Eaux pour les collectivités locales. Septembre 2008. – “Les procédés d’adoucissement en traitement de l’eau potable”, Memotec n°6, GLS.
- [212] National Academy of Sciences. Drinking water and health. Part 1. Ch. 1-5. A report of the Safe Drinking Water Committee Advisory Center on Toxicology Assembly of Life Sciences. U.S. National Research Council, Washington, DC. p. V66 (1977).
- [213] Garrison, R.H., Somers, E., “The nutrition desk reference”. Keats Publishing, New Canaan, CT (1985).
- [214] Berkow, R., The Merck manual. 13^e édition. Ch. 11. Merck, Sharp and Dohme Research Laboratories, Merck and Co., Rahway, NJ (1977).
- [215] Schroeder, H.A., “Relation between mortality from cardiovascular disease and treated water supplies”, J. Am. Med. Assoc., 172(17), 1902 (1960).
- [216] Pocock, S.J., Shaper, A.G., Cook, D.G., Packham, R.F., Lacey, R.F., Powell, P., Russel, P.F., “British regional heart study: geographic variations in cardiovascular mortality and the role of water quality”, Br. Med. J., 280, (1980), 1243.

- [217] Zeighami, E.A., Morris, M.D., Calle, E.E., McSweeney, P.S., Schuknecht, B.A., "Drinking water inorganics and cardiovascular disease: a case control study among Wisconsin farmers", Rapport n° PB85-216513, U.S. Environmental Protection Agency Proceedings, Amherst, MA (1985).
- [218] Craun, G.F., Overview. Dans: Proc. Conf. on Inorganics in Drinking Water and Cardiovascular Disease, Amherst, MA (1986).
- [219] Anderson, T.W., Neri, L.C., Schreiber, F.D.F., Zdrejewski, A., "Ischemic heart disease, water hardness and myocardial magnesium", Can. Med. Assoc. J., 113, (1975), 199.
- [220] Hewitt, D., Neri, L.C., "Development of the 'water story' --some recent Canadian studies", J. Environ. Pathol. Toxicol., 4 (2-3), (1980), 51-63.
- [221] Marier, J.R., Neri, L.C., Anderson, T.W., Dureté de l'eau, santé et importance du magnésium. Rapport n° NRCC 17582, Comité associé des critères scientifiques de la qualité de l'environnement, Conseil national de recherches du Canada, Ottawa (1979).
- [222] Lvoma, H., Aroma, A., Helminer, S., Martomoa, H., Kivilaota, L., Punsar, S., Knekt, P., "Risk of myocardial infarction in Finnish men in relation to fluoride, magnesium and calcium concentration in water", Acta Med. Scand., 213, (1983), 171
- [223] Leary, W.P., Reyes, A.J., Lockett, C.J., Arbuckle, D.D., Van Der Byl, K., "Magnesium and deaths ascribed to ischaemic heart disease in South Africa", S. Afr. Med. J., 64, (1983), 775.
- [224] Mercier, J.P., Maréchal, E., "Traité des matériaux. La chimie des polymères, Synthèse, réaction, dégradation". Presses polytechniques et universitaires Romands (1996).
- [225] Sugiura, M., Kikkawa, M., Urita, S., "Effect of plasticizer on Carrier-Mediated Transport of Zinc ions through cellulose triacetate Membrane", Separation and purification Technology, 22 (1987), 2263-2268.
- [226] Sugiura, M., "Effect of Quaternary Ammonium Salts on Carrier-Mediated Transport of Lanthanide Ions through Cellulose Triacetate Membrane". Separation and Purification Technology, 28 (1993), 1153-1463.
- [227] Sugiura, M., Kikkawa, M., Urita, S., "Carrier-Mediated Transport of Rare Earth Ions through Cellulose Triacetate Membranes", Journal of Membrane Science. 42, n° 1-2, (March
- [228] Bacha-Begriche, Dj., "Élaboration de Membranes d'affinité pour la récupération du Chrome Hexavalent", Mémoire de Magister, Tizi-Ouzou (2011), Algérie.

- [229] Yano, T., Ide, S., Tobeta, Y., Kobayachi, H., Ueno, K., “Analytical applications of organic reagents in hydrophobic gel media—II: Selective preconcentration of mercury(II) with dithizone or thiothenoyltrifluoroacetone gel”, *Talanta*, Volume 23, Issue 6, (1976), 457-459. DOI.org/10.1016/0039-9140(76)80128-2
- [230] Li, S.J., Chen, H.L., Zhang, L., “Recovery of fumaric acid by hollow-fiber supported liquid membrane with strip dispersion using trialkylamine carrier”, *Sep. Purif. Technol.* Volume 66, Issue 1, 7 (2009), 25-34. DOI: 10.1016/j.seppur.2008.12.004.
- [231] Zidi, C. Jamrah, A., “Kinetic and stability studies on phenol and vanillin facilitated transport through a Supported Liquid Membrane (SLM)”, *International Journal of Innovative Research in Science Engineering and Technology*, Vol. 2, Issue 12, (December 2013), 7360-7368.
- [232] Brandrup J., Immergut, E.H., *Polymer Handbook*, 3rd ed. John Wiley & Sons, New York (1989).
- [233] Brydson, J.A., *Plastics Materials*, Seventh Edition (1999).
- [234] Hatinger, L., *Guide d'analyse des eaux de traitements de rejets de traitements de surfaces*, CETIM (1990).
- [235] Champetier, G., Monnaire, L., *Introduction à la chimie macromoléculaire. Cours de chimie Maîtrise ès Sciences, 3ème cycle, Écoles d'ingénieur*, Masson (1969).
- [236] Fontanille, M., Gnaou, Y., *Chimie et physico-chimie des polymères*. Ed. Dunod, Paris (2002).
- [237] Benguergoura, H., Aouak, T., Moulay, S., “Use of pervaporation technique to monitor the oxidation of primary alcohols: n-propanol and n-butanol”, *J. Membrane Sci.* 229, (2004), 107-116.
