

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingéniorat

Année 2014

Département de Génie des Procédés

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

Extraction du Colorant Noir Bleu Naphtol et du médicament

Ibuprofène en milieu Aqueux par Membrane Liquide

Emulsionnée

Option :

Génie de l'Environnement

Par

BOUKAOUS Nourelhouda

DIRECTEUR DE MEMOIRE : SAMAR Mohamed El-Hadi Professeur Université BM - Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT : HAMDAOUI Oualid Professeur Université BM - Annaba

EXAMINATEURS : DERRADJI Ahmed Professeur Université BM – Annaba

ABBACI Azzedine Professeur Université BM – Annaba

Résumé

Ce travail a pour objectif d'optimiser les paramètres influençant la stabilité des émulsions E/H et de les utiliser dans l'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE) du colorant Noir Bleu Naphtol (NBN) et du médicament anti-inflammatoire non stéroïdien Ibuprofène (IBP), présents dans des solutions aqueuses.

Dans le but d'extraire le colorant NBN par MLE, une émulsion E/H formée de Span 80 comme tensioactif, d'Aliquat 336 comme extractant, d'hexane comme diluant et d'une phase aqueuse interne d'acide sulfurique (H_2SO_4) est utilisée. L'étude de la stabilité montre qu'un temps d'émulsification de 5 minutes, une concentration de tensioactif de 8 % (en masse), une concentration d'extractant de 2% (en masse), une concentration de la phase interne de 0,2 N en H_2SO_4 , une vitesse d'agitation de 200tr/min et un rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane de 1 conduisent à la formulation d'une émulsion stable avec un taux de rupture inférieur à 7 % pendant l'extraction. Les résultats de l'extraction du NBN montrent que dans les meilleures conditions expérimentales optimisées, le rendement d'extraction du NBN est égal à 97,89% pour un temps de contact de 12 minutes. Pour des concentrations élevées en sel (>5 g/L), l'efficacité d'extraction diminue graduellement. L'extraction par MLE est efficace pour l'élimination du colorant NBN à partir de différentes matrices telles que les eaux minérales et l'eau de mer.

Dans ce travail, l'extraction de l'anti-inflammatoire non-stéroïdien ibuprofène (IBP) par membrane liquide d'émulsion (MLE) a été réalisée. Un système d'MLE est constitué de Span 80 comme tensioactif, l'Aliquat 336 comme extractant, l'hexane comme diluant et d'une phase interne de chlorure de potassium (KCl). Les effets des paramètres expérimentaux qui affectent l'extraction d'IBP tels que la concentration de tensioactif, concentration de l'extractant, le temps d'émulsification, la concentration d'acide sulfurique dans la phase externe, le type d'acide dans la phase externe, la concentration de la phase interne, le type de la phase interne, la vitesse d'agitation, le rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane, le rapport de traitement, la concentration initiale de l'IBP, le type de diluant et la présence du sel ont été étudiées. Les résultats obtenus montrent que par un choix approprié des paramètres expérimentaux, il est possible d'extraire la quasi-totalité des molécules de l'IBP présentes dans la solution d'alimentation pour un temps de contact égale à 18minutes, de même en présence d'une concentration élevée du sel. Dans les conditions opératoires optimales, les efficacités d'élimination de l'IBP à partir de l'eau distillée (97,71 %), de l'eau minérale naturelle (92,47%) et de l'eau de mer (89,94 %) étaient comparables, ce qui montre que le procédé d'extraction par MLE est un procédé de séparation avancé très intéressant pour l'élimination de l'IBP à partir de matrices complexes comme l'eau minérale et l'eau de mer. la meilleure concentration de chlorure de potassium en phase interne donne une meilleure efficacité de désextraction (94,96%) de l'IBP est égale à 0,1 N.

Mot- clés : Stabilité - Membrane liquide émulsionnée - Noir Bleu Naphtol- Ibuprofène- Extraction.

Abstract

The aim of this work is to optimize the parameters influencing the stability of W/O emulsions and use it in emulsion liquid membrane extraction (ELM) of the dye (Naphthol Blue Black NBB) and a non-steroidal anti-inflammatory drug (Ibuprofen), present in aqueous solutions. Extraction by ELM is effective for the removal of dye NBN from different matrices such as mineral water and seawater.

In order to remove the dye NBB by ELM, a W/O emulsion consisting of Span 80 as the surfactant, Aliquat 336 as the carrier, hexane as diluent and an internal aqueous phase of sulfuric acid (H_2SO_4) is used. The study of the emulsion stability show that an emulsification time over 5 minutes, a surfactant concentration of 8 % (in mass), an carrier concentration of 2% (in mass), a concentration of the internal phase of 0.2 N (H_2SO_4), a 200 rpm agitation speed and a volume ratio of internal phase to membrane phase is 1 drive in the formulation of a stable emulsion with a breakage rate less than 7% during extraction. The results of NBB extraction show that in the best optimized experimental conditions, the extraction efficiency of the NBB equals 97.89 % for a contact time of 12 minutes. At high salt concentrations (> 5 g/L), the removal efficiency gradually decreases. Extraction by ELM is effective for the removal of dye NBB from different matrices such as mineral water and seawater.

In this work, the removal of the non-steroidal anti-inflammatory drug ibuprofen (IBP) by emulsion liquid membrane (ELM) was carried out. An ELM system is made up of Span 80 as the surfactant, Aliquat 336 as the carrier, hexane as diluent and potassium chloride as the inner aqueous solution. Effect of experimental conditions that affect the extraction of IBP such as surfactant concentration, carrier concentration, emulsification time, sulfuric acid concentration in external phase, acid type in external phase, internal phase concentration, type of internal phase, stirring speed, volume ratio of internal phase to membrane phase, treatment ratio, IBP initial concentration, diluent type and salt was investigated. The obtained results showed that by appropriate selection of the operational parameters, it was possible to extract nearly all of IBP molecules for 18 min of contact time from the solution even in the presence of high concentration of salt. Under optimum operating conditions, the efficiencies of IBP removal from distilled water (97.71 %), natural mineral water (92.47 %) and sea water (89.94 %) were comparable, which shows that the ELM treatment process represents a very interesting advanced separation process for the removal of IBP from complex matrices such as mineral and sea waters. The best concentration of potassium chloride (KCl) in the internal phase leading to a very good stripping efficiency of the IBP (94.96%) is 0.1N.

Keys-words: Extraction- Stability- Emulsion liquid membrane- Black Blue Naphtol-Ibuprofen.

الهدف من هذا العمل هو اختيار أفضل العوامل المؤثرة على استقرار الأغشية السائلة المستحلبة واستعمالها في عملية استخلاص الملون " Noir Bleu Naphtol " NBB " والدواء غير الستيرويدي والمضاد للالتهابات Ibuprofène " IBP " الموجودة في المحاليل المائية .

من أجل استخلاص الملون NBB بواسطة الأغشية السائلة المستحلبة، استعمل مستحلب مكون من Span 80 كمشدّد حافظ لاستقرار الغشاء و Aliquat 336 كناقل و Hexane كميّه و حمض الكبريت H_2SO_4 كوسط داخلي . إن دراسة استقرار المستحلب تبين أنّ الشروط التجريبية التي تؤدي إلى مستحلب ثابت مع نسبة تمزق أقل من 7% خلال عملية الاستخلاص: 5 دقائق زمن الاستحلاب و 8% تركيز المشدّد و 2% تركيز الناقل و تركيز الوسط الداخلي 0,2 N وسرعة التحريك 200 دورة / دقيقة و النسبة بين حجم الوسط الداخلي و حجم الغشاء السائل تساوي 1. نتائج استخلاص الملون NBB تبين أنه في أفضل الشروط التجريبية المثلى يكون مردود استخلاص الملون NBB لمدة 12 دقيقة من وقت العملية يساوي 97,89% أما بالنسبة لتراكيز عالية من الملح (< 5 غ/ل) في الوسط المائي الخارجي فإن مردود عملية الاستخلاص يتناقص تدريجياً. بالإضافة إلى أن هذه العملية فعالة في إزالة الملون NBB من عدة أوساط مائية مختلفة مثل المياه المعدنية و مياه البحر.

في هذا العمل تم استخلاص الدواء غير الستيرويدي المسكن و المضاد للالتهابات IBP بطريقة الأغشية المستحلبة السائلة. النظام مكون من Span 80 كمشدّد حافظ لاستقرار المستحلب و Aliquat 336 كناقل و Hexane كميّه و كلوريد البوتاسيوم (KCl) كوسط داخلي . ان دراسة تأثيرات العوامل التجريبية على عملية الاستخلاص مثل تركيز المشدّد و تركيز الناقل و زمن الاستحلاب و تركيز حمض الكبريت في الوسط المائي الخارجي و نوع الحمض في الوسط المائي الخارجي و تركيز الوسط الداخلي و نوع الوسط الداخلي و سرعة التحريك و النسبة بين حجم الوسط الداخلي و حجم الغشاء السائل و النسبة بين حجم المستحلب و حجم الوسط الخارجي المعالج و تركيز الدواء في الوسط الخارجي و نوع المميّه و تواجد الأملاح في الوسط الخارجي تبين أن الاختيار الأمثل للشروط التجريبية يؤدي إلى الاستخلاص الكامل لجزيئات الـ IBP الموجودة في الوسط الخارجي لمدة 18 دقيقة من العملية حتى في وجود تراكيز عالية من الأملاح. عند الشروط التجريبية المثلى تم مقارنة فعالية عملية استخلاص الـ IBP من الماء المقطر (97.71) و الماء المعدني (92.47) و ماء البحر (89.95) مما يبين أن عملية الاستخلاص بطريقة الأغشية السائلة المستحلبة هي عملية فصل متقدمة مهمة جداً لإزالة الـ IBP من عدة أوساط مائية مركبة كالمياه المعدنية و مياه البحر. التركيز الأمثل لكلوريد البوتاسيوم (KCl) في الوسط الداخلي الذي يعطي أفضل نتيجة لعملية إعادة استخلاص الـ IBP يساوي 0,1 N .

الكلمات الدالة : استخلاص- استقرار- الأغشية السائلة المستحلبة- الملون Noir Bleu Naphtol .

Remerciement

Les travaux qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisés au département de génie des procédés, université Badji Mokhtar, Annaba.

Je remercie tout d'abord Dieu, le tout puissant pour la volonté et le courage qu'il m'a donné pour mener à terme ce travail.

Je voudrais exprimer toute ma profonde gratitude à mon encadrant Mohamed Elhadi Samar, Je voudrais le remercier pour son accompagnement au cours des trois longues années non seulement pour sa direction scientifique et sa patience, mais aussi, pour ses conseils sincères, sa confiance, sa grande disponibilité, l'encouragement inestimable qu'il m'a accordé pendant ces années. Ses grandes qualités humaines m'ont particulièrement touché. J'ai appris de lui la méthode de travail, la patience et la rigueur dans la recherche. Les expériences que j'ai acquises seront mes bagages qui vont m'accompagner dans la suite de ma vie professionnelle.

Je voudrais remercier vivement Monsieur le Professeur Hamdaoui Oualid de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de Magister. Ainsi, pour son aide au cours de ce travail, sa rigueur scientifique, son sens de la pédagogie. Une grande partie de ce travail n'aurait pu aboutir sans ses conseils et son soutien.

Je souhaite remercier les Professeurs Abbaci Azzedine et Derradji Ahmed, d'avoir accepté la lourde tâche d'examiner mon mémoire de magister.

Je voudrais adresser mes sincères remerciements à ma chère amie Zinouba, pour sa fidélité, sa sincérité, son encouragement et son bon caractère qui m'ont beaucoup aidé dans la réalisation de ce travail.

Je remercie l'équipe des laboratoires de génie de l'environnement : Hamza Ferkous, Manel Lounis, Selma Laguel, Naoual Nadji, Abir Tabai.

Ce n'est pas facile d'exprimer toutes mes reconnaissances à tous les gens j'ai eu la chance de connaître au cours de ces dernières années. Je voudrais dire pour encore une fois à tous MERCI.

Dédicace

Je dédie ce travail à

***Mon père** qui m'a tous donnés et qui a su avec ses précieux conseils m'inspirer le courage, le sens travail et de la dignité, qu'il trouve ici l'accomplissement de tous ces vœux.*

Ma mère

Mes frères

Mes sœurs

Mes amis : Lamia, Yousra, Haoua, Chafika, Dalila, Amira

Nourelhouda

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	2
----------------------------	---

Chapitre I :

Revue Bibliographique

I.1. INTRODUCTION.....	7
I.2. LES COLORANTS	7
I.2.1. Définition.....	8
I.2.2. Classification des colorants	9
I.2.2.1. Classification chimique.....	9
I.2.2.2. Classification tinctoriale	10
I.2.3. Noir Bleu Naphtol.....	11
I.2.4. Effets néfastes des colorants sur l'environnement.....	12
I.3. LES PRODUITS PHARMACEUTIQUES	14
I.3.1. Définition.....	14
I.3.2. Origine des médicaments dans l'environnement.....	15
I.3.3 Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS)	17
I.3.4. Ibuprofène.....	18
I.3.5 Effets des substances pharmaceutiques sur l'environnement.....	19
I.4. TRAITEMENT DES EFFLUENTS AQUEUX INDUSTRIELS	21
I.4.1. Les procédés de séparation membranaire.....	22
I.4.1.1 Osmose inverse et nanofiltration.....	23
I.5. GÉNÉRALITÉS SUR LES MEMBRANES LIQUIDES	24
a) Membrane liquide épaisse	25
b) Membrane liquide supportée (MLS)	25
I.5.1. Description générale des membranes liquides émulsionnées (MLE)	26
I.5.1.1. les avantages de l'extraction par membrane liquide émulsionnée	28
I.5.1.2. Mécanisme de transport dans les membranes liquides émulsionnées (MLE).....	29
I.5.1.2.1. Système de type I.....	29
I.5.1.2.1.1. Mécanisme de transport dans le système de type I.....	29
I.5.1.2.2. Système de type II.....	30
I.5.1.2.2.1. Mécanisme de transport de type II de (MLE).....	31
I.5.2. Procédé d'extraction par membrane liquide emulsionnée (MLE).....	33

I.5.2.1. Composition et préparation de la membrane liquide émulsionnée.....	33
I.5.2.1.1. Composition de l'émulsion.....	34
I.5.2.1.1.1. Les tensioactifs.....	34
I.5.2.1.1.2. Les extractants.....	37
I.5.2.1.1.3. Diluant.....	38
I.5.2.1.2. Fabrication des émulsions (Emulsification).....	39
I.5.2.1.2.1. Émulsification par agitation mécanique.....	40
I.5.2.1.2.2. Homogénéiseurs haute pression.....	40
I.5.2.1.2.3. Mélangeurs statiques	40
I.5.2.1.2.4. Procédés à membrane.....	41
I.5.2.1.2.5. Procédé ultrasonore.....	41
I.5.2.2. Extraction du soluté.....	41
I.5.2.3. Désémulsification (Rupture de l'émulsion).....	42
CONCLUSION	42

Chapitre II :

Extraction du colorant Noir Bleu Naphtol par Membrane Liquide Émulsionnée

II.1. INTRODUCTION	53
II.2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL	54
II.2.1. Réactifs et matériels	55
II.2.2. Méthodes	56
II.2.2.1. Préparation de l'émulsion	56
II.2.2.2. Contrôle de la stabilité de l'émulsion.....	56
II.2.2.3. Extraction du colorant	57
II.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS	59
II.3.1. Étude de la stabilité de l'émulsion	59
II.3.1.1. Effet du temps d'émulsification.....	60
II.3.1.2. Effet de la concentration du tensioactif	61
II.3.1.3. Effet de la concentration d'extractant Aliquat 336.....	62
II.3.1.4. Effet de la concentration de la phase interne.....	63
II.3.1.5. Effet du type de diluant	64
II.3.1.6. Effet de la vitesse d'agitation	64
II.3.1.7. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane.....	65
CONCLUSION	66

II.3.2. Etude de l'extraction du colorant Noir Bleu Naphtol (NBN).....	67
II.3.2.1. Effet de la concentration d'acide en phase externe	67
II.3.2.2. Effet du type d'acide en phase externe.....	69
II.3.2.3. Effet de la concentration de la phase interne.....	69
II.3.2.4. Effet du type de la phase interne	71
II.3.2.5. L'effet de la concentration du tensioactif	71
II.3.2.6. Effet de la concentration de l'extractant.....	72
II.3.2.7. Effet de la vitesse d'agitation	73
II.3.2.8. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane.....	75
II.3.2.9. Effet du rapport de traitement.....	76
II.3.2.10. Effet du type de diluant.....	77
II.3.2.11. Effet de la concentration initiale du colorant dans la phase externe.....	78
II.3.2.12. Effet de la présence des sels en phase externe	79
II.3.2.13. Effet de la matrice naturelle.....	80
CONCLUSION	81

Chapitre III :

Extraction d'un médicament anti-inflammatoire

non stéroïdien (Ibuprofène) par Membrane Liquide Émulsionnée

III.1. INTRODUCTION.....	87
III.2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL	88
III.2.1. Réactifs et matériels	88
III.2.2. Méthodes	89
III.2.2.1. Préparation de l'émulsion	89
III.2.2.2. Extraction de l'ibuprofène	89
III.2.2.3. Desémulsification	91
III.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS	91
III.3.1. Etude de l'extraction de l'ibuprofène par membrane liquide émulsionnée	92
III.3.1.1. Effet de la concentration d'acide en phase externe	92
III.3.1.2. Effet de type d'acide en phase externe.....	93
III.3.1.3. Effet de la concentration de la phase interne.....	94
III.3.1.4. Effet du type de la phase interne	94
III.3.1.5. Effet du temps d'émulsification.....	95
III.3.1.6. Effet de la concentration du tensioactif.....	96

III.3.1.7. Effet de la concentration de l'extractant.....	98
III.3.1.8. Effet de la vitesse d'agitation	99
III.3.1.9. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane.....	100
III.3.1.10. Effet du rapport de traitement	101
III.3.1.11. Effet du diluant.....	102
III.3.1.12. Effet de la concentration initiale de l'ibuprofène	103
III.3.1.13. Effet de la présence du sel.....	104
III.3.1.14. Effet de la matrice naturelle	105
III.3.1.15. Effet de la concentration de la phase interne sur l'efficacité de désextraction	106
CONCLUSION	107
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	113

Liste des tableaux

Tableau I.1 : principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.....	9
Tableau I.2 : Classification chimique des colorants.....	9
Tableau I.3 : Classification tinctoriale des colorants.....	10
Tableau I.4 : Caractéristiques générales de l'ibuprofène.....	18

Liste des figures

Figure I.1: Structure moléculaire du Noir Blue Naphtol.....	11
Figure I.2: Les sources possibles et les voies de la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement.....	16
Figure I.3 : Membrane liquide épaisse.....	24
Figure I.4: Membrane liquide supportée (immobilisée).....	25
Figure I.5 : a) Exemple d'un contacteur membranaire de fibres creuses, b) Coupe proposée par Sengupta.....	25
Figure I.6 : Types des émulsions : a) : Eau dans huile; b) : Huile dans eau.....	26
Figure I.7 : Système de membrane liquide émulsionnée.....	27
Figure I.8 : Mécanisme de transport de type I (transport non facilité).....	30
Figure I.9 : Mécanisme de transport de type II (transport facilité).....	31
Figure I.10 : Représentation schématique du transport couplé de soluté à travers une membrane liquide: a) co-transport ;b) Contre-transport.....	32
Figure I.11 : Etapes de procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée.....	33
Figure I.12 : Schémas simplifié de la structure d'un tensioactif.....	34
Figure II.1 : Dispositif d'un homogénéiseur (Rotor-stator).....	55
Figure II.2 : Courbe d'étalonnage du Noir Bleu Naphtol (NBN).....	58
Figure II.3 : L'absorbance du colorant Noir Bleu Naphtol en fonction de la longueur d'onde.....	58
Figure II.4 : Montage expérimental pour l'étude de la stabilité des émulsions E/H/E.....	59
Figure II.5 : Effet du temps d'émulsification sur la stabilité de l'émulsion.....	60
Figure II.6 : Effet de la concentration du tensioactif sur la stabilité de l'émulsion.....	61
Figure II.7 : Effet de la concentration d'extractant sur la stabilité de l'émulsion.....	62
Figure II.8 : Effet de la concentration de la phase interne sur la stabilité de l'émulsion.....	63
Figure II.9 : Effet du type de diluant sur la stabilité de l'émulsion.....	64
Figure II.10 : Effet de la vitesse d'agitation sur la stabilité de l'émulsion.....	65
Figure II.11 : Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane sur la stabilité de l'émulsion.....	66

Figure II.12 : Effet de la concentration d'acide en phase externe sur l'extraction du colorant.....	68
Figure II.13 : Effet du type d'acide en phase externe sur l'extraction du colorant.....	69
Figure II.14 : Effet de la concentration de la phase interne sur l'extraction du colorant.....	70
Figure II.15 : Effet du type de la phase interne sur l'extraction du colorant.....	71
Figure II.16 : Effet de la concentration du tensioactif sur l'extraction du colorant.....	72
Figure II.17 : Effet de la concentration de l'extractant sur l'extraction du colorant.....	73
Figure II.18 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction du colorant.....	74
Figure II.19 : Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane sur l'extraction du colorant.....	75
Figure II.20 : Effet du rapport de traitement sur l'extraction du colorant.....	76
Figure II.21 : Effet du type de diluant sur l'extraction du colorant.....	77
Figure II.22 : Effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité de l'extraction du colorant.....	78
Figure II.23 : Effet de la présence de sel sur l'extraction du colorant.....	79
Figure II.24 : Effet des matrices naturelles sur l'extraction du colorant.....	80
Figure II.25 : Effet de la matrice naturelle sur l'extraction du colorant, a) Solution à traiter, b) Solution après extraction.....	81
Figure III.1 : Structure moléculaire de l'ibuprofène sel de sodium.....	88
Figure III.2 : Courbe d'étalonnage de l'ibuprofène.....	90
Figure III.3: L'absorbance de l'ibuprofène en fonction de la longueur d'onde.....	90
Figure III.4 : Effet de la concentration d'acide en phase externe sur l'extraction d'ibuprofène.....	92
Figure III.5 : Effet du type d'acide en phase externe sur l'extraction de l'IBP.....	93
Figure III.6 : Effet de la concentration du sel dans la phase interne sur l'extraction de l'IBP.....	94
Figure III.7 : Effet du type de la phase interne sur l'extraction de l'IBP.....	95
Figure III.8 : Effet du temps d'émulsification sur l'extraction de l'IBP.....	96
Figure III.9 : Effet de la concentration du tensioactif sur l'extraction de l'IBP.....	97
Figure III.10 : Effet de la concentration d'extractant sur l'extraction de l'IBP.....	98
Figure III.11 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction de l'IBP.....	99
Figure III.12 : Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane sur l'extraction de l'IBP.....	101
Figure III.13 : Effet du rapport traitement sur l'extraction de l'IBP.....	102

Figure III.14 : Effet du type de diluant sur l'extraction de l'IBP.....	103
Figure III.15 : Effet de la concentration initiale de l'IBP sur l'efficacité d'extraction.....	104
Figure III.16 : Effet de la présence du sel en phase externe sur l'extraction de l'IBP.....	105
Figure III.17 : Effet de la matrice naturelle sur l'extraction de l'IBP.....	106
Figure III.18 : Effet de la concentration de la phase interne sur la désextraction de l'IBP...	107

Introduction Générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La pollution de l'environnement et les problèmes écologiques retiennent de plus en plus l'attention du monde, surtout à notre époque après que l'homme a vu se développer son savoir-faire. Les problèmes de la pollution sont devenus une réalité incontournable qui menace la vie actuelle et future de l'homme. Les activités humaines exercent sur l'environnement diverses formes de pollution qui peuvent conduire à des effets nuisibles sur la faune, la flore et l'homme lui-même. Tous les compartiments de l'environnement sont affectés ; l'air, les sols et l'eau. Le problème de la pollution des eaux représente sans aucun doute un des aspects les plus inquiétants de la dégradation du milieu naturel par la civilisation contemporaine. L'ensemble des phénomènes de pollution constituent une menace potentielle susceptible d'entraîner à plus ou moins brève échéance l'activité humaine.

L'organisation mondiale de la santé (OMS) estime que 80% des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau. Depuis quelques années, des efforts sont déployés pour le développement de procédés moins consommateurs d'eau, le recyclage de l'eau dans les procédés existants, la modernisation des systèmes d'exploitation, etc. Malheureusement, on estime qu'encore à l'heure actuelle la grande majorité des eaux polluées ne sont pas acheminées vers une station d'épuration, mais évacuée dans le milieu naturel. La pollution engendrée par les eaux usées industrielles est devenue un sérieux problème pour de nombreux pays. Les effluents des usines de fabrication des colorants et des industries qui les consomment (l'industrie du papier, du cosmétique, de l'agroalimentaire) et notamment l'industrie textile sont fortement colorés et caractérisés par une DBO (demande biochimique en oxygène) et une DCO (demande chimique en oxygène) élevées, de fortes variations de pH et une biotoxicité accrue à l'égard des bactéries [1.2].

Les colorants réduisent la pénétration de la lumière du soleil dans les eaux du milieu récepteur, retardent la photosynthèse et sursoient la croissance de la flore aquatique. Les colorants peuvent également engendrer des effets très néfastes dans les eaux lorsqu'ils subissent une dégradation anaérobie dans les sédiments, du fait de la formation d'amines très toxiques issues de leur dégradation incomplète par les bactéries. Le déversement direct des eaux usées chargées en colorants dans les stations d'épurations municipales d'eaux usées ou dans l'environnement peut entraîner la formation de produits de décomposition cancérogènes. De nos jours, il existe plus de 100000 colorants appartenant à divers classes chimiques avec une production annuelle de 7×10^5 tonnes [3].

Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents [4]. De même la présence de plus en plus fréquente de substances médicamenteuses telles que les perturbateurs endocriniens, les anti-inflammatoires non stéroïdiens dans les eaux de rejets constituent une pollution émergente [5]. Ceci est dû à la forte consommation, à la décomposition de médicaments non utilisés ou périmés ou directement à partir des effluents de l'industrie pharmaceutique [6.7]. Ces composés organiques (colorants, médicaments) sont réfractaires aux procédés de traitement habituel mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [8.9]. La faune aquatique n'est pas la seule concernée par cette pollution. Nous ingurgitons ces mêmes polluants toxiques sans le savoir par le biais de la chaîne alimentaire, en consommant la chair de ces organismes vivants, végétaux, fruits, légumes, etc.

Plusieurs techniques peuvent être employées pour l'élimination de ces polluants présents dans les effluents industriels. Parmi toutes les méthodes employées, l'extraction par membrane liquide émulsionnée s'est avérée la meilleure technique de traitement des effluents industriels en raison de sa cinétique rapide, sa simplicité de conception et de la facilité d'emploi.

Dans ce travail, le Noir Bleu Naphtol est choisi comme colorant et l'ibuprofène comme substance médicamenteuse. Ce mémoire est organisé en 3 chapitres :

Le premier chapitre est une étude bibliographique détaillée consacrée à la description des colorants et des médicaments, à leurs effets sur l'environnement, aux procédés de séparation utilisés dans le traitement des effluents aqueux industrielles et aux différentes étapes du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée.

Dans le deuxième chapitre, une étude complète de l'extraction du colorant Noir Bleu Naphtol par membrane liquide émulsionnée est conduite. Dans un premier temps, les effets des paramètres opératoires tels que la concentration du tensioactif, la concentration de l'extractant, le temps d'émulsification, la concentration de la phase aqueuse interne, le type du diluant et le rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane sur la stabilité de l'émulsion E/H sont étudiés. Dans un deuxième temps, l'utilisation de l'émulsion E/H stable pour l'extraction du colorant anionique présent dans une solution aqueuse est examinée. Les effets des paramètres expérimentaux qui affectent l'extraction du colorant Noir Bleu Naphtol tels que la concentration de tensioactif, concentration de l'extractant, le temps d'émulsification, la concentration d'acide sulfurique dans la phase externe, le type d'acide

dans la phase externe, la concentration de la phase interne, le type de la phase interne , la vitesse d'agitation, le rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane, le rapport de traitement, la concentration initiale du colorant, le type de diluant et la présence du sel ont été étudiées.

Le troisième chapitre a pour objectif l'étude de l'extraction de l'Ibuprofène par membrane liquide émulsionnée. Les effets des paramètres expérimentaux qui affectent l'extraction d' IBP tels que la concentration de tensioactif, concentration de l'extractant, le temps d'émulsification, la concentration d'acide sulfurique dans la phase externe , le type d'acide dans la phase externe, la concentration de la phase interne, le type de la phase interne , la vitesse d'agitation, le rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane, le rapport de traitement, la concentration initiale de l'Ibuprofène, le type de diluant et la présence du sel ont été étudiées. L'effet de la concentration de la phase interne sur l'efficacité de désextraction des molécules d'ibuprofène est aussi examiné. Et on termine par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] B. H. J Bielski, D. E. Cabelli, R. J. Arudi, A. B. Ross; Reactivity of radicals in aqueous solution; *Journal of Physical Chemistry* 14 (1985) 1041-1100.
- [2] C.V. Buxton, C.L. Grennstock, W.P. Helman, A. B. Ross; Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution; *Journal of Physical Chemistry* 17(1988) 513-886.
- [3] W. R. Haag, C.C. D. Yao, Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environmental Science and Technology* 26 (1992) 1005- 1013.
- [4] N. Koprivanac, H. Kursic, Hazardous organic pollutants in colored wastewaters; Nova sciences Publishers; 2009, pp 1- 4.
- [5] R. E. Hester, R. M. Harrison, Endocrine Disrupting Chemicals; Royal Society of chemistry, 1999, pp 13- 15- 28.
- [6] S. Bayen, H. Zhang, M.M. Desai, S. K. Ooi, B. C. Kelly, Occurrence and distribution of pharmaceutically active and endocrine disrupting compounds in Singapore's marine environment. Influence of hydrodynamics and physical chemical proprieties, *Environmental Pollution* 182 (2013) 1- 8.
- [7] G. I. Brun, M. Bernier, R. Losier, K. Doc, P. Jackman, H. B. Leej, *Environmental Toxicology and chemistry*, 25 (2006) 2161-2176.
- [8] I. Kelson, *Environmental Engineering, Water, wastewater, soil and Ground water treatment and remediation*, John Wiley Sons, 2009, pp 134- 360.
- [9] D. Walker, *The management of chemical process development in the pharmaceutical industry*, John Wiley et Sons, 2008, p 100.

Chapitre I :

Revue bibliographique

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. INTRODUCTION

Cette revue bibliographique est consacrée à la description des colorants et des produits pharmaceutiques, à leurs problèmes de pollution et de santé que peuvent engendrer ces substances et les traitements qui s'y rapportent, et au procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée.

Dans une première partie, la définition et les classifications des colorants, ainsi que leurs effets sur l'homme et l'environnement sont présentés.

Dans une deuxième partie, la définition des médicaments et leurs origines dans l'environnement et leurs effets sur la faune et l'homme ainsi que l'influence de l'ibuprofène sur l'environnement sont rappelés.

Dans une troisième partie, le traitement des effluents aqueux industriels est bien expliqué. Les différents procédés de séparation utilisés dans le traitement avancé de ces eaux sont également revus.

Enfin, quelques généralités sur les membranes liquides, les membranes liquides émulsionnées et leurs mécanismes d'extraction, les étapes du procédé d'extraction par la membrane liquide émulsionnée tels que la formulation et la préparation de l'émulsion, l'extraction et la désémulsification sont détaillées.

I.2. LES COLORANTS

Jusqu'au XIXe siècle, les colorants utilisés ne sont qu'une quinzaine. Ils sont tous extraits de produits naturels et souvent d'origine végétale. Certains colorants sont d'origine animal, comme la pourpre extraite d'un mollusque (le murex) ou le carmin obtenu à partir d'un insecte d'Amérique du Sud (la cochenille), d'autres sont d'origine minérale (ocres) [1].

I.2.1. Définition

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques. Ils ont la propriété de colorer durablement le support sur le quel ils sont appliqués [2.3]. Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm) [1.4]. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc.

La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation. Les colorants sont différents des pigments, composés solides finement divisés qui doivent être mélangés avec des liants avant leur application sur les surfaces. Les pigments sont en effet insolubles dans le milieu où ils sont appliqués [1].

En générale les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques (tableau I.1) [4].

Les chromophores sont des groupes aromatiques (système π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires.

La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule. Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons p diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [4].

Les colorants synthétiques sont commercialisés sous différentes formes solide (poudres, granulés) ou liquides (solutions concentrées, dispersions ou pâtes). On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le "Colour Index" (CI) sous 40000 dénominations commerciales [5]. Les colorants y sont classés dans le CI avec deux systèmes. Le premier est numérique, avec cinq chiffres, par exemple CI 11110. Le deuxième système est un nom de CI indiquant la catégorie chimique, la couleur et un numéro d'identification [6].

Tableau I.1 : principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [7.4].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfur (> C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.2.2. Classification des colorants

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale) [5.7].

I.2.2.1. Classification chimique

Le classement d'après la structure chimique (Tableau I.2) s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule [4].

Tableau I.2 : Classification chimique des colorants [2.7].

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> -Présence du groupe fonctionnel azoïque (-N=N-) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, triazoïques,etc ; -Toxiques, cancérogènes et récalcitrants aux traitements biologiques ; -Constituent 50% de la production mondiale des colorants ; -Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés....etc ;
Anthraquinoniques	<ul style="list-style-type: none"> -Les plus importants après les colorants azoïques ; -Forme générale dérive de l'anthracène ; -Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles et amino ; -Couvre toute la gamme de nuance jaune-orange-rouge ; -Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise.

Polyméthiniques	-Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthiniques ; -Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).
Nitrés et nitrosés	-Présence d'un groupe nitro (NO ₂) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) ; -Structure simple, très limitée en nombre et relativement pas cher.
Indigoïdes	-Forme générale dérivée de l'indigo ; -Résistance remarquable aux traitements de lavage ; -Faible solidité à la lumière.
phtalocyanines	-Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre ; -Employés dans l'industrie des pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.
Thiazines	-Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.
Xanthènes	-Intense fluorescence ; -Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.

I.2.2.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour les fabricants de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaine d'application (tableau I.3). Ainsi il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de fixation ; celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant-substrat est de type ionique, hydrogène de Van der waals ou covalente. Il ya différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [8].

Tableau I.3 : Classification tinctoriale des colorants [1.5].

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Réactifs	-Présence de groupes chromophores issue essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtacyanines, -Présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres -Solubles dans l'eau.
Colorants à mordant	-Présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.
Colorants de cuve	-Insolubles dans l'eau ; -Utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation.
Directs	-Capables de former des charges positives ou négatives

	électrostatiquement attirées par les charges des fibres ; - Affinités élevées pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (teindre directement le coton) ; -Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavage.
Acides ou anioniques	-Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates ; -Affinités élevées aux fibres textiles ; -Permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).
Basiques ou cationiques	-Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques) ; -forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques de faibles résistances à la lumière.
Dispersés	-Très peu solubles dans l'eau ; -application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture

I.2.3. Noir Bleu Naphtol

Le Noir Bleu Naphtol est un colorant diazoïque, choisi comme un colorant modèle dans cette étude (chapitre II). Il est un composé organique de formule brute $C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$ (Figure I.1), sa masse molaire est de 616.49 g/mol [9].

En raison de son haut degré de résistance à la lumière, les qualités commerciales de Noir Bleu Naphtol (NBN) sont largement utilisées dans l'industrie textile pour la teinture de la laine, le nylon, la soie et dans l'impression des textiles. Les autres usages industriels comprennent la coloration de savons, l'aluminium anodisé et le bois. Il est utilisé aussi dans la préparation d'encre pour l'écriture. Il a une structure comprenant des groupes azoïques, phénoliques, anilines, naphthalènes et sulfonés (Figure I.1). Le NBN est un colorant industriel diazoïque acide possédant une photo et thermo stabilité élevées [10].

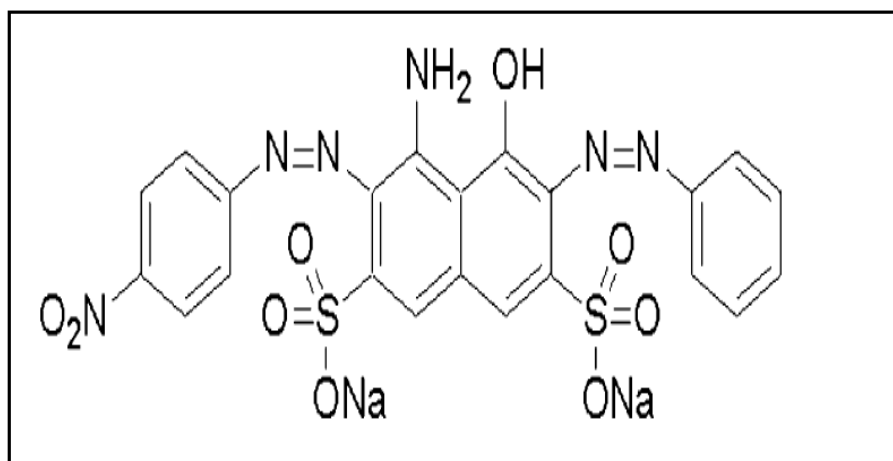


Figure I.1: Structure moléculaire du Noir Bleu Naphtol [9.10].

I.2.4. Effets néfastes des colorants sur l'environnement

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques, mais en particulier dans les industries textiles pour leurs stabilités chimiques et la facilité de leurs synthèses et leurs variétés de couleurs. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à plus de 800 000 t.an⁻¹. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 t.an⁻¹, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus [4]. Parmi les nombreuses familles de colorants synthétiques, les colorants azoïques sont les plus largement utilisés (60 à 70 %). Ces colorants sont très stables et relativement peu biodégradables.

Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et de d'ennoblissement, utilisent principalement des produits chimiques nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. Pratiquement, il a été enregistré que près de 125 à 150L d'eau sont utilisées pour chaque kilogramme de produits textiles traités y compris les résidus de bain de préparation, teinture, lavage, trempage, finition et tronçonnage [11].

L'évaluation des risques liés à ces molécules colorantes repose sur une approche globale ne permettant pas de situer avec exactitude la nature des toxicités induites. Si les molécules colorantes ne sont pas elles-mêmes nécessairement toxiques à l'origine, leurs dérivés issus des processus de dégradation et de biodégradation pourraient l'être [4]. Les colorants posent de vrais problèmes sur l'environnement à savoir:

1. Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantités trop importantes peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène et l'inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [4.7].

2. Un article textile teint avec un colorant à risque mal fixé présente des solidités de teintures plutôt faibles, ce qui peut entraîner, en cas de transpiration par exemple, un dégorgement du colorant sur la peau. Dans ce cas, la liaison chimique azoïque est rompue et l'amine aromatique ainsi libérée est assimilée par l'organisme qui, par l'intervention des

azoréductases (enzymes dégradant l'amine) va se concentrer dans la vessie et provoquer ainsi un risque de cancer [12].

3. Lorsque des charges importantes de matières organiques sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. La dégradation de 7 à 8 mg de matières organiques par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau. [4.7].

4. L'accumulation de matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielle et colorations anormales. Une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [4.7].

5. Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à éliminer par dégradation biologique naturelle. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

6. Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [4.7].

7. Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagène, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [4.7].

8. Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les sous-produits de chloration sont responsables du développement du cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [4.7].

9. Les colorants commerciaux contiennent de 20 à 80% de substances actives. Les colorants peuvent eux-mêmes contenir des polluants et des matériaux dangereux comme les métaux lourds tels que le cuivre, le nickel, le chrome, le mercure et le cobalt. Dans la plupart des colorants, les métaux sont présents seulement comme impuretés en trace. Cependant, ils sont fortement dangereux du fait de leur résistance absolue à la biodégradation et leur tendance à s'accumuler à des concentrations plus élevées, augmentant de ce fait leur toxicité aux êtres vivants [13].

I.3. LES PRODUITS PHARMACEUTIQUES

Au début du XX^e siècle, n'étaient considérés comme médicaments qu'une douzaine de molécules de synthèse, et une centaine de produits naturels. Le XX^e siècle a vu l'essor des médicaments à base de molécules de synthèse produits par des laboratoires pharmaceutiques. Depuis peu, les protéines, sont de plus en plus utilisées comme médicament [14]. Actuellement des milliers de molécules actives sont utilisées pour traiter ou pour prévenir les maladies. Chaque année des centaines de nouvelles molécules synthétisées remplacent les composés obsolètes [15].

I.3.1. Définition

On entend par médicament toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme ou chez l'animal ou pouvant leur être administrée, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique [16].

Les produits pharmaceutiques, qui sont conçus pour être des substances biologiquement actives, peuvent aussi être source de préoccupation par leurs interactions possibles avec les organismes non ciblés dans l'environnement [17.18]. Ils sont généralement lipophiles et résistants à la biodégradation, ayant ainsi le potentiel d'accumulation et de persistance dans l'environnement [17].

I.3.2. Origine des médicaments dans l'environnement

La présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique a été signalée à partir du début des années 1980 [19.20]. Par la suite, plusieurs travaux scientifiques ont confirmé la présence de ces produits dans le milieu aqueux. La présence de plus de 20 produits pharmaceutiques a été identifiée dans les effluents de sept usines de traitement des eaux usées de quatre pays européens, la France, la Grèce, l'Italie et la Suède [19]. La présence de deux composés oestrogéniques non-stéroïdiens, entre eux l'ibuprofène, et de onze produits pharmaceutiques a été analysée dans trois usines de recyclage des eaux usées en Australie [21].

Très récemment, un rapport de l'organisation de santé Mondial (World Health Organization) a publié un rapport montrant la présence des produits pharmaceutiques dans l'eau potable (Pharmaceuticals in Drinking Water) dans plusieurs régions du monde [22]. Les concentrations mesurées dans les eaux, sont en moyenne entre peu des milliardièmes et quelques millièmes de gramme par litre (nano ou microgramme par litre, respectivement).

Dans les milieux aquatiques, le devenir des médicaments est fonction de leurs propriétés physico-chimiques et des conditions du milieu. Les facteurs physiques et chimiques locaux tels que le pH, la température, la dureté, la concentration en matières en suspension et le potentiel d'oxydoréduction expliquent en grande partie le comportement des médicaments dans l'eau [23].

Les principales sources d'émission de médicaments dans l'environnement (Figure I.2) sont:

- Une fois administrés, après leur action pharmacologique, les produits pharmaceutiques sont excrétés avec les urines ou matières fécales dans l'eau sous une forme native inchangée (composé parent) et/ou sous forme de métabolites actifs qui entrent dans le système aquatique par différentes manières et à des degrés variables [19.24.15]. Ils peuvent remonter la chaîne trophique aquatique dans les eaux de surface, souterraines et sont même trouvés dans l'eau du robinet [18].
- L'élimination non appropriée des médicaments non utilisés (MNU), spécialement quand il s'agit du tout à l'égout.
- Les déversements des industries pharmaceutiques [25].

Une autre source de dispersion de médicaments dans l'environnement est l'application de biosolides ou de boues issues des stations d'épuration (STEP) comme fertilisant sur les sols agricoles [25] ou l'irrigation de sols à partir des eaux usées [26]. La lixiviation des

produits pharmaceutiques dans les eaux de ruissellement a été démontrée à partir de biosolides [26]. En outre, les produits pharmaceutiques vétérinaires peuvent entrer dans le système aquatique via l'épandage du fumier dans les champs mais aussi via l'application directe dans l'aquaculture (élevage de poissons) où les produits administrés se retrouvent directement dans les eaux superficielles. De cette manière les résidus de médicaments peuvent arriver aux eaux souterraines. Compte tenu des voies de libération des résidus de médicaments, de leur polarité et de leur faible volatilité, leur principal réservoir sera le milieu aquatique. En outre, il faut prendre en compte leur possible dispersion via la chaîne alimentaire [24].

Cette présence dans les différents compartiments de l'environnement résulte d'un ensemble de caractéristiques propres à chaque substance : quantité fabriquée, métabolisation chez l'homme et l'animal, propriétés physico-chimiques et biodégradabilité de la substance et de ses métabolites dans l'eau, les sols et les chaînes alimentaires [27].

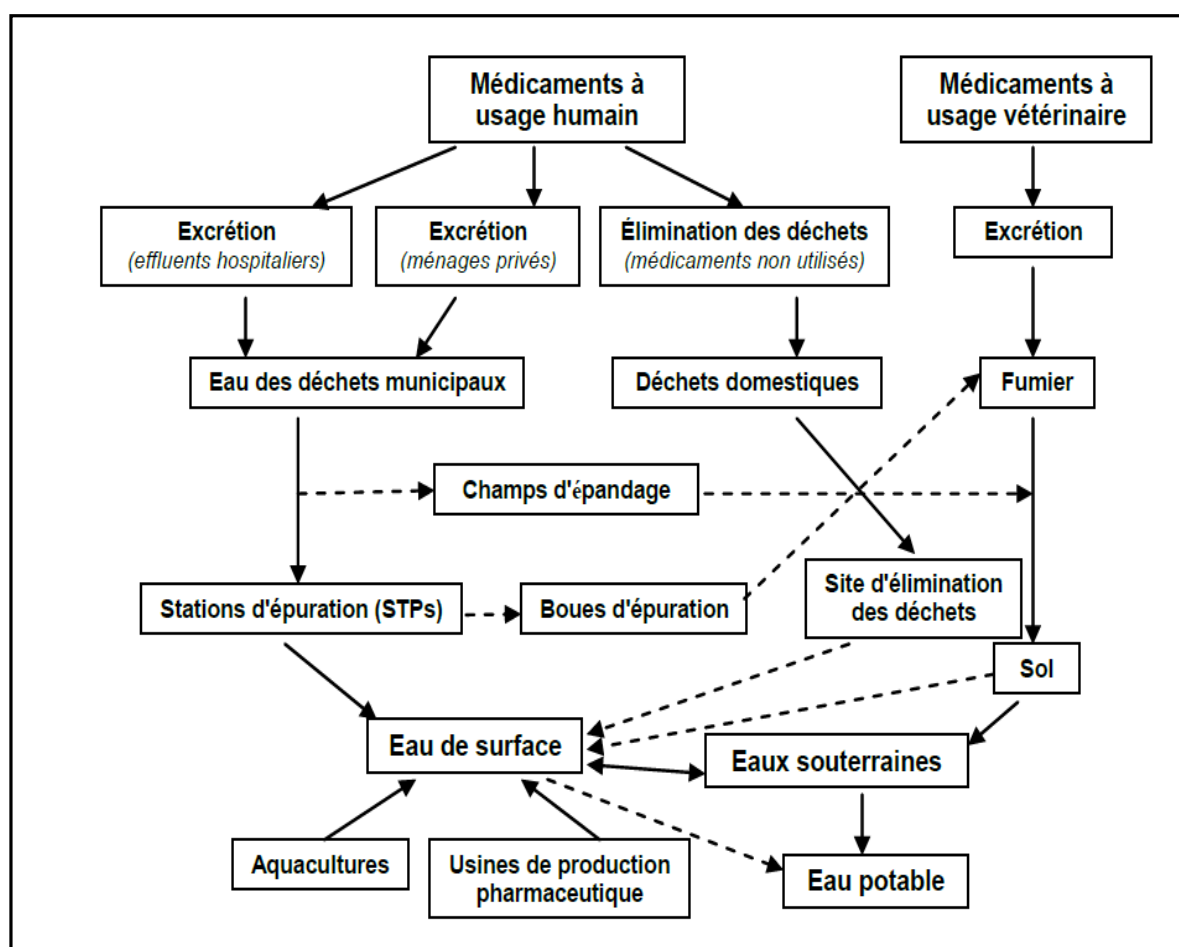


Figure I.2 : Les sources possibles et les voies de la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement [28].

Concernant les rejets atmosphériques de médicaments, il n'existe pas d'estimation sur les émissions qui pourraient survenir lors de l'incinération de ces produits. Mais grâce à l'application des normes environnementales strictes pour les incinérateurs de déchets, et aux traitements des fumées, ces rejets sont à priori négligeables [27].

I.3.3. Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS)

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) représentent une classe thérapeutique très largement utilisée [29]. Ce sont des médicaments qui bloquent la formation des prostaglandines et les substances responsables de l'inflammation. Ils ont des propriétés antalgiques (contre la douleur), antipyrétiques (contre la fièvre) et, à doses plus élevées, anti-inflammatoires [29.30]. Leurs indications sont variables selon les molécules : fièvre, maux de tête, migraine, règles douloureuses, douleur après un traumatisme (entorse, tendinite par exemple), rhumatismes inflammatoires, arthrose....etc.

Les AINS sont des médicaments efficaces, mais ils ont parfois une image faussement rassurante. En réalité, ce ne sont pas des médicaments anodins. Du fait de la possibilité d'effets indésirables graves, ils ne devraient pas être systématiquement utilisés dans le cas de douleurs banales. Ils peuvent être responsables de vertiges, d'effets indésirables digestifs plus ou moins graves (nausées, douleurs ou brûlures d'estomac, ulcère ou hémorragie du tube digestif), de réactions allergiques (éruption cutanée, asthme) et d'insuffisance rénale dans certaines circonstances rares [30]. Au cours de quinze dernières années 18 AINS ont été retirés du marché ou ont vu leur développement clinique s'arrêter prématurément en raison d'une toxicité jugée trop importante [29].

Les AINS étaient classés selon leur structure chimique (Salicylés, Pyrazolés, Indoliques, propioniques, Oxicams, Fénamates). Leurs caractéristiques pharmacocinétiques sont très proches (bonne résorption digestive, forte liaison aux protéines plasmatiques, métabolisme hépatique) sauf pour la demi-vie qui permet aussi de distinguer des AINS à demi-vie prolongée ou courte. Les tentatives de classification en fonction du profil des effets indésirables ont généralement été un échec, et reste toujours très controversées [30].

L'ibuprofène est l'un des AINS le plus prescrit. Sa présence dans les effluents des stations d'épuration et dans les eaux naturelles a été prouvée. La concentration de l'ibuprofène dans l'environnement varie entre 10 ng/L et 169 µg/L [31]. C'est un polluant persistant car il n'est pas détruit dans les stations d'épuration des eaux usées [24].

I.3.4. Ibuprofène

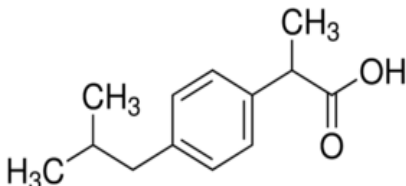
L'ibuprofène (acide 2-(4-isobutylphényl) propionique) est un médicament appartenant au groupe des dérivés de l'acide propionique [32]. C'est un produit analgésique et anti-inflammatoire non stéroïdien utilisé en médecine humaine pour fluidiser le sang et pour traiter des maux de tête, des douleurs musculaires et menstruelles douloureuses, la fièvre et l'arthrite [32.33]. Présenté au Royaume-Uni en 1969 et aux États-Unis en 1974. L'action de ce médicament provoque l'inhibition de la cyclo-oxygénase et de la synthèse des prostaglandines. Ces deux produits de l'organisme humain sont responsables de la douleur et de l'inflammation [33]. L'ibuprofène est commercialisé sous divers noms commerciaux, par exemple Brufen, Advil, Nurofen, Upfen, Motrin [32.34].

La biodisponibilité de ce médicament est relativement faible après l'administration par voie orale, car il est peu soluble dans l'eau, et considéré comme un médicament hydrophobe [35].

L'adsorption joue un rôle mineur dans l'élimination de l'ibuprofène dans les eaux naturelles [24]. Plusieurs études ont montré que la biodégradation aérobie et anaérobie par des microorganismes constitue le principal processus d'élimination de cette substance dans le milieu aquatique [15.24]. Ces études ont également explicité que les processus abiotiques de dégradation (photodégradation, photolyse, hydrolyse, etc.) contribuaient peu à l'élimination de l'ibuprofène dans la colonne d'eau.

La demi-vie de l'ibuprofène dans l'eau varie en fonction des conditions du milieu. Les études menées à ce sujet rapportent des demi-vies de un jour [15.36], de 15 à 20 jours [37.38.39] et de 50 jours [36]. La variabilité du pH, de l'oxygène dissout et des matières en suspension sont à l'origine de ces disparités. Les caractéristiques générales de l'ibuprofène sont illustrées sur le tableau I.4.

Tableau I.4 : Caractéristiques générales de l'ibuprofène.

Formule chimique [32.40]	$C_{13}H_{18}O_2$
Structure chimique [32.40]	

Numéro CAS (Chemical Abstracts Service)	15687-27-1
Apparence [32]	cristaux incolores
Solubilité (mg/L à 25°C) [41]	21
Température de fusion (°C)	75 à 77,5
pKa (eau, 20°C) [32]	4,52
Log KOW [42]	3,44
Tension de vapeur (Pa) [41]	$2,47 \times 10^{-2}$
Constante d'Henry (atm/m ³ /mole) [41]	$1,5 \times 10^{-7}$

I.3.5. Effets des substances pharmaceutiques sur l'environnement

Les produits pharmaceutiques font partie intégrante, dans bien des cas, d'une vie saine et libre de tout souci. Il est cependant prouvé que la large utilisation de médicaments est à double tranchant de par leur influence sur l'environnement. Des résultats de recherche confirment, la présence d'un large spectre de médicaments destinés aux humains et aux animaux dans les eaux de surface, eau souterraine, et même sporadiquement dans l'eau potable [43]. Ces résidus s'ajoutent aux nombreuses substances non médicamenteuses liées aux activités humaines, également présentes dans l'environnement telles que les produits phytosanitaires, détergents, hydrocarbures, métaux, etc [27].

En règle générale, les produits pharmaceutiques n'ont pas d'effets toxiques aigus sur les organismes aquatiques en raison de leurs faibles concentrations, dans l'ordre de ng- µg/L (la toxicité aiguë étant de l'ordre de 1 à 100 mg/L). Mais ils peuvent montrer des effets subtils de leur introduction en continue dans l'environnement agissant comme pseudopersistants [18].

Les connaissances scientifiques sont actuellement encore très limitées, à l'égard de la mise en danger possible de la faune et de la flore, par la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement. La raison n'en est pas seulement la multiplicité des substances, mais avant tout le fait que les résultats probants ne peuvent être tirés qu'à partir d'études sur une longue période. Mais l'identification de tels effets chroniques est liée à une grande dépense en temps et en moyens [43]. Jusqu'à présent, les études ecotoxicologiques n'existent que pour peu de substances :

Les médicaments hormonaux à de faibles concentrations peuvent avoir un effet perturbateur endocrinien. Ces substances pourraient réagir différemment, à plus faibles doses sur des organismes «non-ciblés » que sur l'organisme humain. Les hormones stéroïdes provoquent la féminisation des poissons. Chez les poissons sévèrement féminisés, la fertilité est réduite ce qui contribue à la réduction du taux de croissance des poissons [44].

Les antibiotiques peuvent induire des effets liés à leurs cibles spécifiques, c'est à- dire influencer les biomasses bactériennes de l'environnement que ce soit dans les sols, les eaux superficielles, les stations d'assainissement de traitement des eaux ou les réseaux de distribution d'eau potable. Dans ce cas, des perturbations peuvent se produire au sein des cycles épurateurs naturels ou artificiels et des dysfonctionnements apparaîtront au sein des systèmes d'assainissement [45].

Les anti-inflammatoires comme le diclofénac, l'ibuprofène, le naproxène ou le kétoprofène sont considérés comme très toxiques pour les bactéries, les invertébrés et les algues [45], mais les valeurs sont très variables d'une espèce à l'autre d'un même groupe taxonomique :

-L'ibuprofène est classé comme toxique selon la directive européenne 93/67/CEE. La plus forte sensibilité a été observée chez les invertébrés *hydra vulgaris* ou *hydra attenuata*. L'ibuprofène induit des effets sur la morphologie de ce micro-invertébré avec une concentration de 1,65 mg/L [46].

-La toxicité chronique de l'ibuprofène est analysée sur le crustacé *Daphnia magna* [47]. Ainsi, après 14 jours d'exposition, l'ibuprofène induit la diminution du taux de croissance à des concentrations allant de 20 à 80 mg/L [48]. La survie du crustacé étant seulement menacée à la plus haute concentration [48]. La reproduction est affectée à des concentrations plus basses avec un CE50 de 13,4 mg/L et l'inhibition complète se produit à 80 mg/L [48]. Ces concentrations sont encore fortes au-dessus des concentrations détectées dans les milieux aquatiques.

-La toxicité chronique de l'ibuprofène chez le poisson médaka japonais a été étudiée par Flippin et al. (2007). Après six semaines d'exposition à trois concentrations : 1, 10 et 100 µg/L, on observe les effets suivants : une diminution de la fréquence de production d'œufs et une augmentation du nombre d'œufs produits par ponte [49]. En conséquence, le rythme de maturation de l'ovocyte du poisson médaka est ralenti [48]. Ces auteurs craignent que si un retard similaire est possible chez des espèces avec une ponte fortement coordonnée, comme chez la morue ou le saumon, la fécondation et la survie des nouveaux nés pourraient être compromise [48]. Chez la carpe mrigal (*Cirrhinus mrigala*), l'ibuprofène possède une profonde influence sur les profils hématologiques, biochimiques et enzymologiques [50].

Cleuvers [2004] a effectué une étude sur la toxicité d'un mélange de quatre médicaments anti-inflammatoires : diclofénac, ibuprofène, naproxène et l'aspirine (acide acétylsalicylique). Il a observé que la toxicité du mélange a été considérable, même à des concentrations pour lesquelles les substances individuelles ne montraient aucun effet ou seulement des effets très légers. L'auteur signale que la présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique se produit habituellement sous forme de mélanges, de ce fait une prévision précise de la toxicité des mélanges est indispensable pour l'évaluation des risques pour l'environnement [51].

Au Pakistan et en Inde, l'antirhumatismal diclofénac a conduit à la presque totale disparition de trois espèces de vautours importantes. Ils s'étaient nourris de cadavres de bovins qui avaient été traités par cette substance [43].

I.4. TRAITEMENT DES EFFLUENTS AQUEUX INDUSTRIELS

Dans tous les cas, les eaux usées industrielles sont déchargées dans les fleuves, les lacs ou dans la mer. Les règlements en matière de rejet d'eau industrielle usée sont sévères et obligent les industriels à traiter leurs effluents. La réutilisation des eaux usées traitées est également un autre aspect qui commence à être de plus en plus pris en compte par les industriels dans le cadre du développement durable (protection de l'environnement, concept de chimie verte, utilisation des ressources renouvelables), la gestion de l'eau (économiser l'eau, recyclage) et des problèmes sur les risques sanitaires. Ainsi pour le monde industriel le traitement des effluents est devenue une priorité [52].

Le traitement des rejets industriels, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives (prétraitement, traitement primaire, secondaire et

tertiaire) au cours desquelles l'eau retrouve sa limpidité et sa pureté, de façon plus ou moins poussée, en fonction du choix de la destination de cette eau traitée (Rejet à l'égout, au milieu naturel, réutilisation agricole, humaine etc), normes de rejet, sécurité maximale, évolutivité, budget et des coûts opératoires...etc. Chaque traitement commence par une analyse de l'effluent concerné, pour en découvrir les caractéristiques et les polluants, de façon à adapter la bonne combinaison de procédés qui répond précisément aux exigences de l'industrie [53.54].

Les différents procédés mis en œuvre pour le traitement des matières organiques solubles dans l'eau sont les traitements physiques, chimiques et biologiques [55.56.57].

Traitements physiques

- Procédés d'adsorption
- Procédés de séparation membranaire (Microfiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration, Osmose inverse)
- Extraction Liquide–Liquide

Traitements Chimiques

- L'oxydo-réduction
- Précipitation chimique
- Coagulation et Flocculation

Traitements biologiques

- Oxydation biologique : aérobie et anaérobie

I.4.1. Les procédés de séparation membranaire

Une membrane est une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, permselective, qui sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux (phase d'alimentation et phase réceptrice) qu'elle sépare. La sélectivité ou la permselectivité correspond à l'ensemble

des taux de perméabilité aux différentes substances contenues dans une solution. La force de transfert peut être un gradient de pression, d'activité, de potentiel électrique ou de température. De ce fait, les membranes incluent une grande variété de matériaux et de structures qui forment autant de possibilités de configuration et de classification [58]

Les procédés de séparation par membrane solide (osmose inverse et/ou nanofiltration) sont considérés parmi les procédés physiques les plus employés dans le traitement tertiaire pour enlever certains composés organiques dissous dans l'eau [59.60].

I.4.1.1. Osmose inverse et nanofiltration

Ces procédés fonctionnent sur le même principe de base consistant à assurer le passage de l'eau résiduaire à travers une membrane semi-perméable par l'application d'une surpression de quelques bars.

La membrane d'Osmose Inverse (OI) est employée pour enlever les matières dissoutes, généralement les sels, sous des pressions s'étendant de 1200 au 1800 kPa pour les eaux saumâtres (1000 à 2500 mg/L) et de 5500 à 8500 kPa pour l'eau de mer avec des flux variant de 12 à 200 L/m²h. La séparation avec les membranes d'OI est généralement efficace pour des poids moléculaires de soluté en-dessous de 300 et pour des tailles relatives de soluté de 0,0001 à 0,001 µm. Ainsi, on peut enlever plus de 99% des composés minéraux et organiques dissous [61.62]. La membrane de nanofiltration (NF) est employée pour enlever des particules de poids moléculaire de 300 à 1000, tels que les sels, la plupart des composés organiques et les microorganismes. La membrane de NF fonctionne à des flux de récupération plus élevés et à de plus basses pressions que le système d'OI [62.63].

La plus grande application de l'osmose inverse (OI) et les membranes de nanofiltration est dans la purification de l'eau. Les applications spécifiques incluent le dessalement de l'eau saumâtre et l'eau de mer, purification d'eau usée municipale, déplacement des contaminants organiques et récupération des colorants contenus dans les eaux de rejet des textiles [64].

L'utilisation d'un film liquide offre la possibilité d'une séparation beaucoup plus rapide qu'un film en polymère en raison de la grande diffusivité dans le liquide [65]. Les membranes liquides ont un potentiel étendu pour la séparation des gaz, la récupération des métaux toxiques, l'élimination des composés organiques et les applications médicales [65.66].

I.5. GÉNÉRALITÉS SUR LES MEMBRANES LIQUIDES

La séparation par membrane liquide est une technique récente fondée sur le principe de l'extraction par solvant mais présentant l'originalité de mettre en œuvre simultanément les opérations d'extraction et de desextraction [67]. La membrane est un liquide immiscible qui constitue un pont entre deux autres liquides (phase d'alimentation et phase réceptrice). Le transfert sélectif des ions et des molécules à travers la membrane s'effectue par perméation, dissolution, diffusion et par des phénomènes de transport actif et passif et une agitation suffisante permet d'accélérer à volonté le processus diffusionnel [66.68.69].

Il existe trois types de membranes liquides : les membranes liquides épaisses, les membranes liquides supportées ou immobilisées et les membranes liquides émulsionnées [66.70].

a) Membrane liquide épaisse

Ce type de membrane liquide consiste à mettre en contact une solution organique avec deux solutions aqueuses. L'étude du transport se fait au moyen du dispositif « pont de Schulman » (Figure I.3). Dans ce type de système, le volume de la phase membranaire est important par rapport aux phases d'alimentation et réceptrice ce qui consiste l'utilisation d'une quantité considérable de l'agent transporteur [70.71].

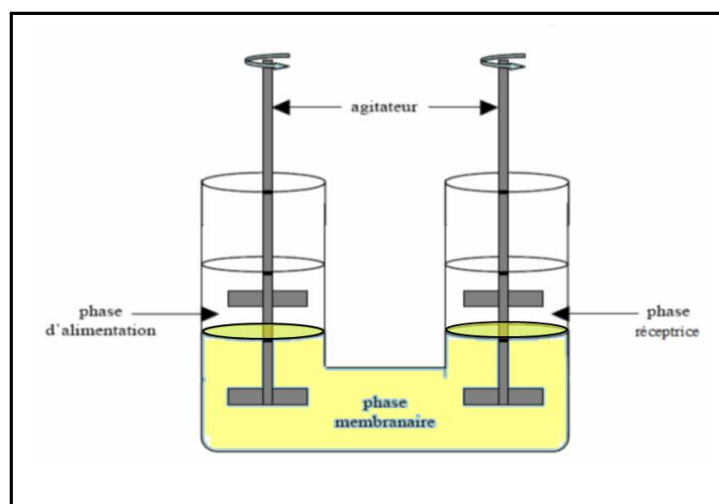


Figure I.3 : Membrane liquide épaisse [71].

b) Membrane liquide supportée (MLS)

Dans ce type, un solide poreux sert à supporter ou immobiliser la membrane liquide (Figure I.4). Ce support est imprégné par adsorption, en effet, quelques gouttes de la solution

membranaire organique sont déversées directement sur le support. Puis, la solution diffuse dans la porosité du matériau [70.72].

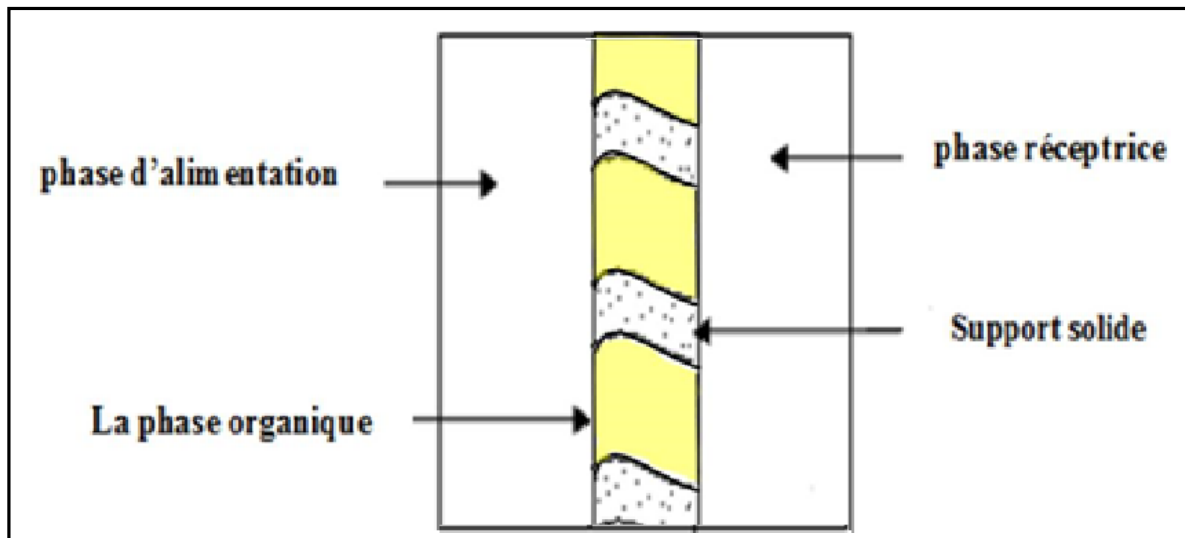


Figure I.4: Membrane liquide supportée (immobilisée).

L'utilisation des fibres creuses en extraction connaît un nouvel intérêt, sengupta et son équipe ont proposé un système de membrane liquide supportée en utilisant le module de fibres creuses. La phase organique est comprise entre deux supports solides poreux (Figure I.5). Elle s'écoule à l'extérieur des fibres creuses (calandre), alors que les deux phases aqueuses circulent à l'intérieur des fibres.

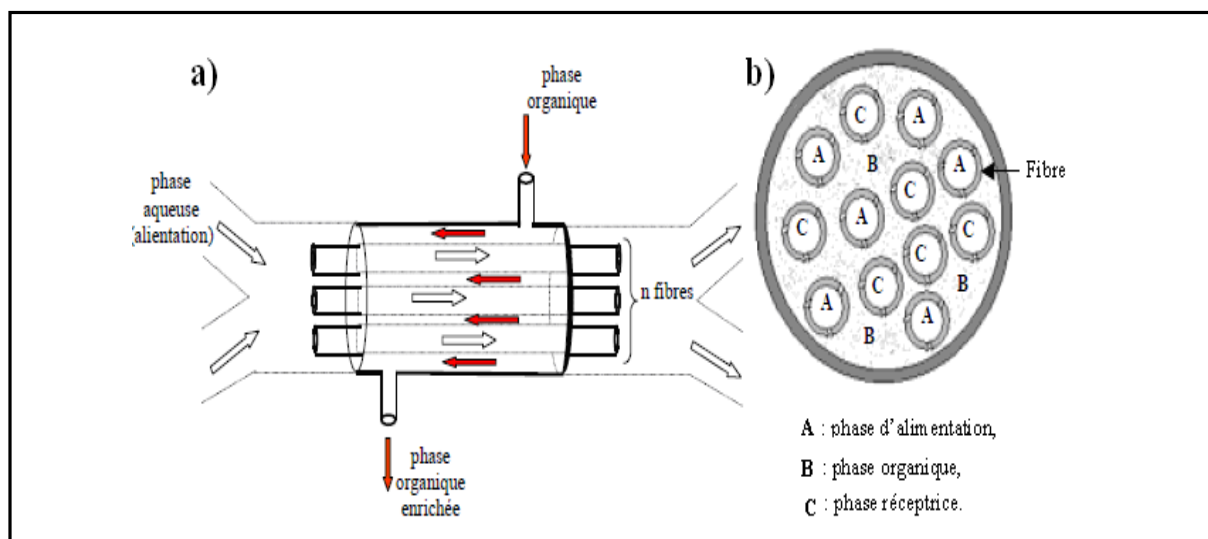


Figure I.5 : a) Exemple d'un contacteur membranaire de fibres creuses, b) Coupe proposée par Sengupta.

Parmi les trois types de membrane liquide, la membrane liquide émulsionnée (MLE) peut réaliser un grand transfert de matière par rapport aux deux autres types [66]. Ce dernier type fait l'objet de notre étude.

I.5.1. Description générale des membranes liquides émulsionnées (MLE)

Le terme émulsion désigne un système hétérogène comprenant au moins un liquide immiscible dispersé dans un autre sous la forme de gouttelettes dont les diamètres sont en générale supérieurs à $0.1 \mu\text{m}$ et impose l'aspect blanc opaque connu à la plupart des émulsions. Une émulsion peut être fluide, crémeuse ou même gélifiée [73.74].

Il existe deux types d'émulsion : eau dans huile ou huile dans eau (Figure I.6). Si la phase continue est aqueuse, l'émulsion est du type eau-dans-huile (E/H). Si la phase continue est organique, l'émulsion est du type huile-dans-l'eau (H/E) [75].

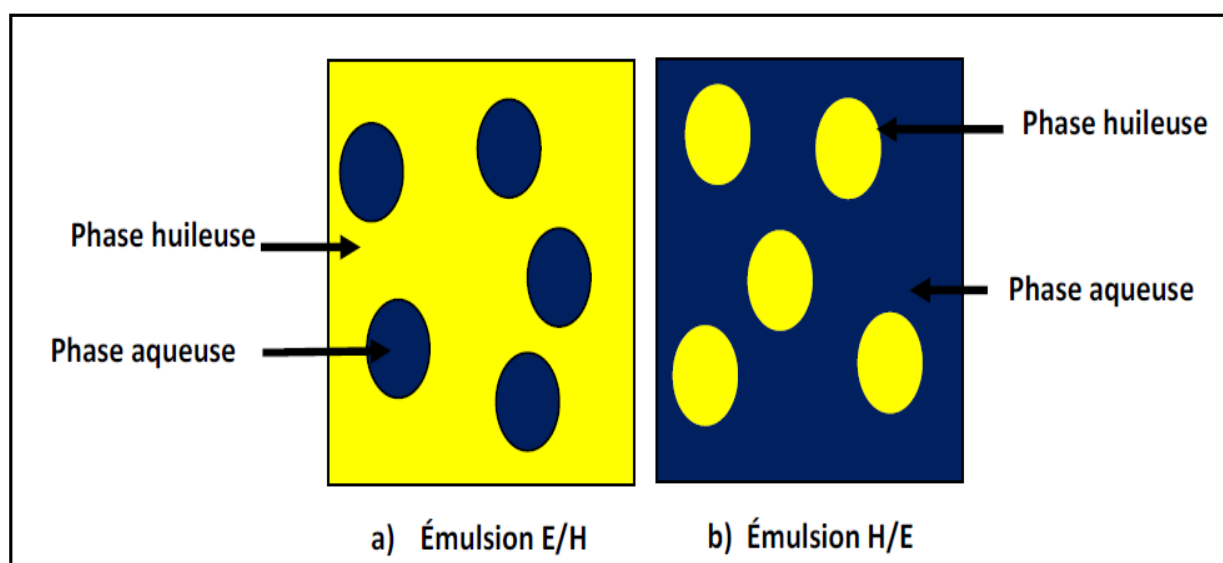


Figure I.6 : Types des émulsions : a) : Eau dans huile E/H; b) : Huile dans eau H/E [76].

La technologie de membrane liquide émulsionnée (MLE) a gagné une grande importance parmi les autres méthodes de séparation conventionnelles depuis sa découverte par Norman Li en 1971 pour la séparation des hydrocarbures [65.66.77]. Cette technologie a montré d'être efficace pour la séparation des acides et des bases organiques, les séparations pharmaceutiques et l'extraction des métaux. La (MLE) a également suscité un intérêt spécial pour les traitements des eaux usées industrielles contenant un éventail de contaminants toxiques tels que les composés phénolés et les métaux lourds [77].

Le système de membrane liquide émulsionnée est principalement basé sur la formation d'une double émulsion. L'émulsion E/H est formée par l'émulsification de deux phases immiscibles, une phase aqueuse (la phase interne ou la phase réceptrice ou la phase de déséxtraction) et une phase huileuse (phase de membrane liquide organique) contenant des tensioactifs pour stabiliser l'émulsion. L'émulsification se fait sous une forte agitation, dans le but d'obtenir des gouttelettes très fines (0,1-10 μm de diamètre) de la phase interne dispersées dans la phase de membrane. L'émulsion résultante E/H est dispersée sous forme de globules (0,1 à 2 mm de diamètre) dans une phase aqueuse externe (phase d'alimentation) contenant le ou les solutés à extraire [65. 66.77.78].

Les solutés à extraire vont diffuser ou transporter de la phase externe d'alimentation vers la phase de réextraction interne en passant à travers une phase organique. Cette dernière joue un rôle de frontière ou barrière sélective appelée membrane. Ce système de double émulsion E/H/E est montré dans le schéma suivant (Figure I.7).

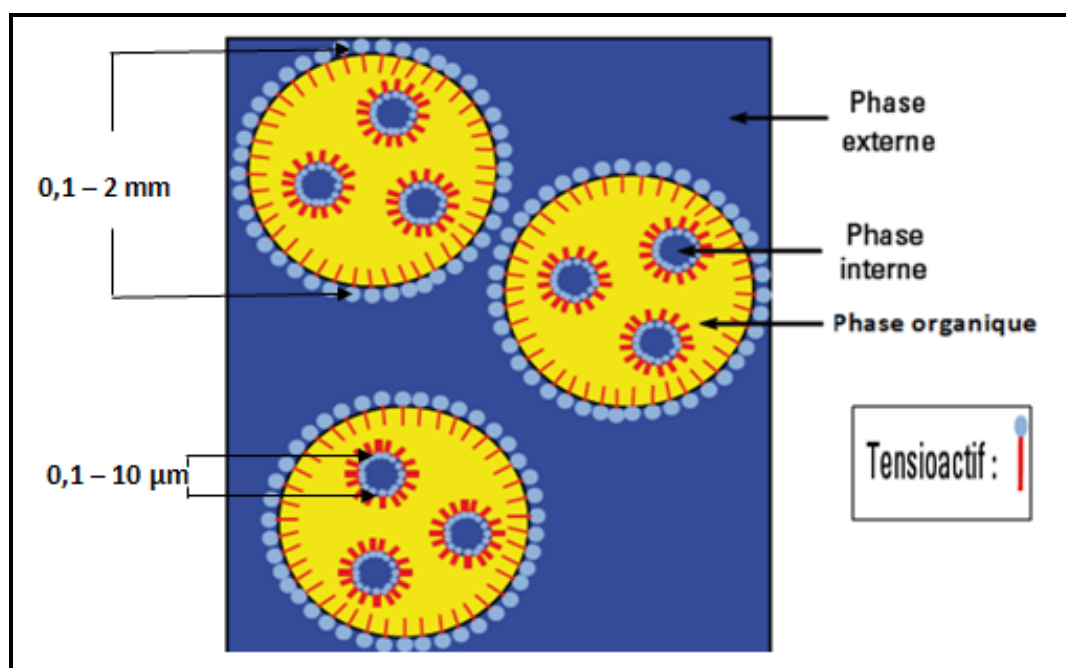


Figure I.7 : Système de membrane liquide émulsionnée [76].

Le transfert ou le transport des solutés ciblés est régi par le gradient de concentration entre les deux phases aqueuses (la phase externe d'alimentation et la phase interne de déséxtraction). L'activité des corps dissous ciblés dans la phase interne est typiquement maintenue proche de zéro en employant un agent de piégeage afin de maintenir le gradient

de concentration, bien qu'il diminue graduellement, jusqu'à ce que la plupart des corps dissous ciblés soient extraits à partir de la phase externe [77].

I.5.1.1. Avantages et inconvénients de l'extraction par membrane liquide émulsionnée

Le procédé d'extraction par MLE possède plusieurs avantages comparativement aux procédés de séparation classiques (distillation, extraction liquide-liquide, adsorption) et récents (les techniques membranaires). Les avantages [65.66.68.77.78] des MLEs sont :

- La possibilité d'exécuter simultanément un processus d'extraction et de désorption en une seule étape, ce qui réduit le volume d'équipement.
- Le procédé de MLE peut être réalisé en continu.
- Faible consommation d'énergie par comparaison avec d'autres procédés de séparation tels que l'évaporation thermique, l'électrodialyse et les procédés membranaires sous pression.
- La séparation des solutés est fortement sélective et particulièrement lorsqu'on utilise des extractants dans la phase membrane.
- La possibilité d'employer des extractants chers dans la phase organique dû à leur régénération continue.
- L'absence de saturation de l'extractant d'où la possibilité d'utiliser des concentrations beaucoup plus faibles qu'en extraction liquide-liquide classique. De ce fait, il est possible d'avoir recours à des extractants de synthèses, plus onéreux, mais également beaucoup plus sélectif.
- La séparation beaucoup plus rapide dans le liquide qu'un film en polymère en raison de la grande diffusivité dans le liquide
- Le système a une grande aire interfaciale, $3000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ pour MLE par rapport au $100\text{-}200 \text{ m}^2/\text{m}^3$ pour les membranes liquides supportées et $10 \text{ m}^2/\text{m}^3$ pour les membranes solides.
- la prévention de dommages thermiques aux composants de nourriture tels que l'arôme et la saveur, car la technique n'implique pas la haute température ou la pression.
- Les membranes émulsionnées offrent un film liquide présentant une faible résistance au transfert (extraction rapide du soluté) comparativement aux membranes solides (film en polymère).
- Extraction de diverses substances même à très faible concentration.
- Régénération de la phase organique par un processus de désémulsification.

- Le volume de la phase interne est beaucoup plus petit que le volume de la phase externe, ce qui permet la concentration du soluté dans la phase interne.
- Le transfert de matière global dépend non seulement de la considération d'équilibre, mais également commandé par une combinaison du taux de diffusion et du taux de réaction de la complexation d'extractant et du soluté ciblé.

L'inconvénient principal de ce système de séparation est lié à la stabilité de l'émulsion :

- La déstabilisation de l'émulsion provoque une rupture de la membrane qui conduit à une diminution de l'efficacité de l'extraction.
- Phénomène de gonflement dû au transfert de l'eau de la phase externe vers la phase interne provoquant une diminution de la concentration du soluté qui travers la membrane.

I.5.1.2. Mécanisme de transport dans les membranes liquides émulsionnées (MLE)

Le flux de transfert du soluté de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice est dû à la différence de concentration du soluté entre la phase d'alimentation et la phase réceptrice. Le transfert ou le transport du soluté peut être changé ou amélioré par l'incorporation dans la phase de membrane des additifs, des extractants spécifiques ou des réactifs chimiques ioniques ou neutres, capables de complexer l'espèce diffusante, et de la transporter à travers la membrane [66].

Dans l'extraction par MLE, il existe deux systèmes: le système de type I et le système de type II [66.75.77.78].

I.5.1.2.1. Système de type I

Dans ce système, la membrane liquide organique ne contient pas un agent de transport (extractant), ce type est connu par le transport non facilité ou transport simple.

En raison de la solubilité du soluté (A) dans les trois phases (phase d'alimentation, phase de membrane, phase réceptrice), le soluté (A) est transféré à partir de la phase externe d'alimentation vers la membrane puis à partir de la membrane vers la phase de réception [65.66.78].

I.5.1.2.1.1. Mécanisme de transport dans le système de type I

La phase interne contient un composé (B) qui doit être insoluble dans la phase organique et réagit irréversiblement avec le soluté (A) qui a traversé la membrane liquide

[65.66.77]. Le complexe formé (AB) par la réaction entre le soluté et l'agent de piégeage (B) est insoluble dans la membrane afin d'empêcher sa diffusion de nouveau vers la phase externe. La réaction en phase interne entre le soluté desextré et le composé (B) maintient la concentration en soluté (A) dans cette phase presque nulle ce qui favorise un gradient de concentration suffisant pour extraire le soluté au maximum à partir de la phase externe d'alimentation. [65.66.77].

Grâce au petit volume de la phase interne, le soluté (A) dont la forme de complexe (AB) peut atteindre des concentrations très élevées [66.77].

Les exemples de ce système sont l'extraction des acides et des bases faibles contenus dans les eaux usées tels que l'élimination du phénol avec une solution de NaOH dans la phase interne et l'élimination d'ammoniaque avec une solution de H₂SO₄ dans la phase interne [66].

Le schéma suivant montre le mécanisme de système de type I (Figure I.8).

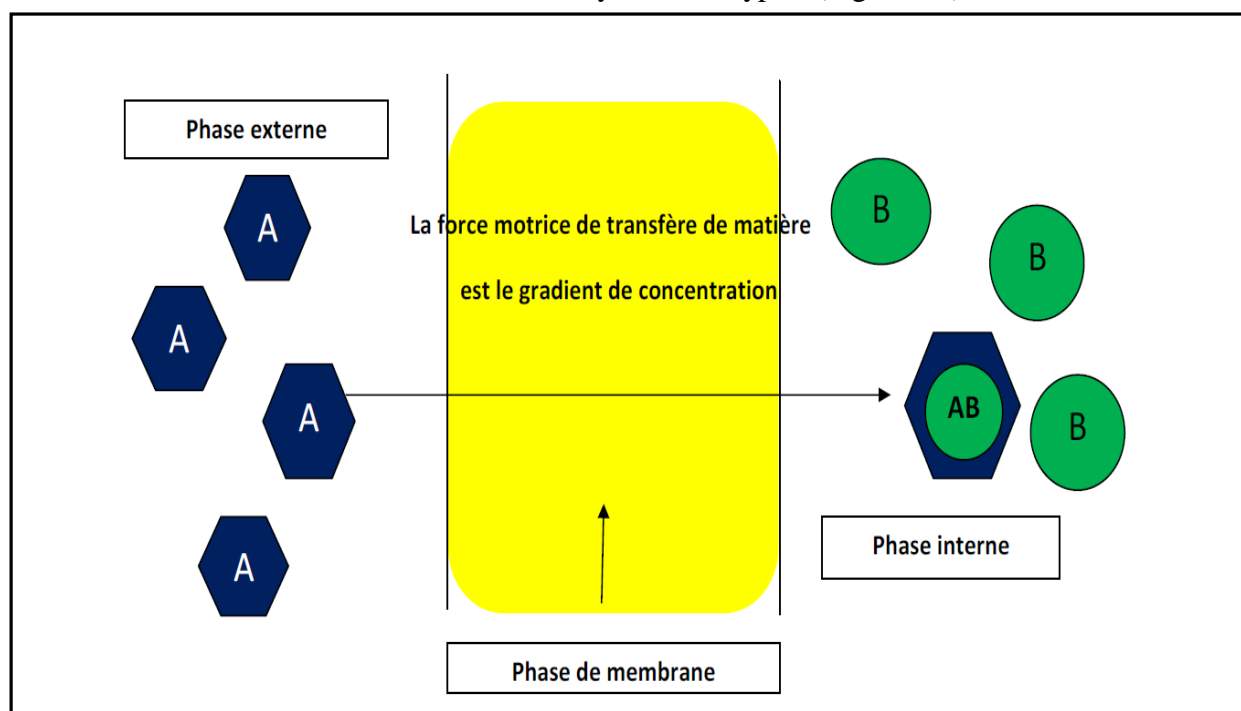


Figure I.8 : Mécanisme de transport de type I (transport non facilité).

I.5.1.2.2. Système de type II

Ce système est connu par le transport facilité. A cause de son insolubilité dans la phase membrane, le soluté à extraire ne peut traverser la phase organique qu'à l'aide d'un transporteur (extractant) pour le déplacer à partir de la phase aqueuse externe vers la phase aqueuse interne à travers la membrane.

I.5.1.2.2.1. Mécanisme de transport de type II de (MLE)

Dans ce cas, un composé réactif (extractant ou transporteur) (X) est incorporé dans la phase de membrane, il est complètement soluble dans la phase de membrane et totalement insoluble dans les phases adjacentes, phase externe d'alimentation et phase réceptrice.

A l'interface phase externe/phase membrane, l'extractant (X) forme sélectivement et réversiblement avec le soluté (A) à extraire un complexe (AX) soluble dans la membrane. Grâce à son gradient de concentration, le complexe (AX) diffuse à travers la membrane vers l'interface membrane/phase interne. A cette interface le complexe (AX) réagit alors avec l'agent de piégeage (B) contenu dans la phase interne pour former un complexe avec le soluté transporté (A) plus stable que le complexe formé avec le transporteur (X). En raison de cette réaction, la destruction de complexe AX est favorisée et le soluté A est irréversiblement lié à cet agent B, alors que l'extractant X est régénéré et retourne à travers la membrane vers la première interface membrane/phase externe pour transporter de nouveau le reste du soluté (Figure I.9) [65.66.68.77].

On peut aussi jouer sur le gradient de pH entre la phase externe et la phase interne dans le cas des extractants acides ou basiques [66].

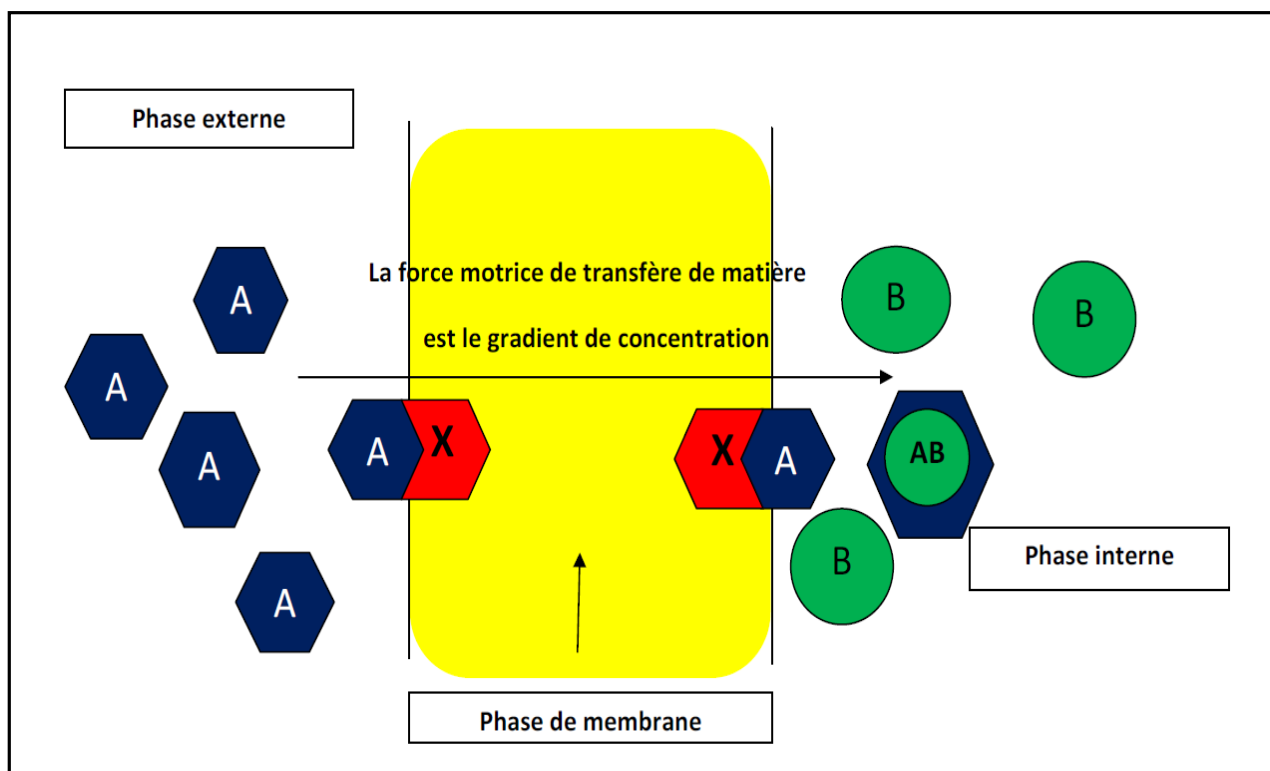


Figure I.9 : Mécanisme de transport de type II (transport facilité).

Ce mécanisme de transport est applicable pour la séparation des ions métalliques (métaux lourds) à partir des eaux usées et des solutions de lixiviations des mines [66].

Dans le cas de transport facilité avec réaction de complexation dans la phase de membrane, il est possible de transporter deux espèces différentes dans le même temps. Ce phénomène est appelé transport couplé. Dans ce type de transport on distingue deux cas, le **co-transport** et le **contre-transport** comme illustré sur la (Figure I.10) [66].

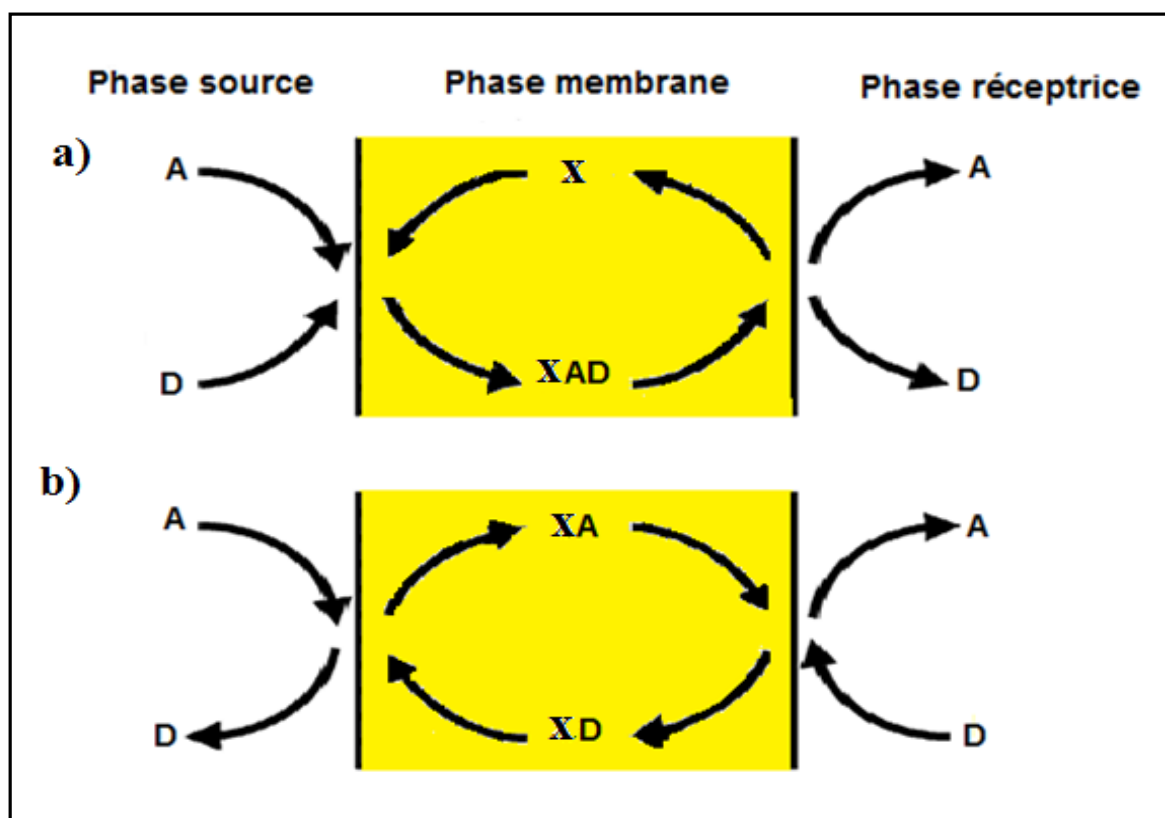


Figure I.10 : Représentation schématique du transport couplé de soluté à travers une membrane liquide: a) co-transport ;b) Contre-transport.

Dans le mécanisme de co-transport, le soluté (A) et le co-ion (D) sont transportés par l'extractant dans la même direction. Le transport du soluté (A) est favorisé par la présence d'une concentration élevée du co-ion [66.69].

Dans le mécanisme de contre-transport, le soluté (A) et le contre-ion (D) sont transportés dans des directions opposées. Le transport du soluté peut être favorisé en utilisant une phase réceptrice riche en contre ion (D) [66.69].

I.5.2. Procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE)

Le processus de la (MLE) est largement composé de trois étapes, qui sont : la préparation de l'émulsion, l'extraction du soluté et la désémulsification. L'organigramme du processus est schématisé dans la Figure (I.11).

La configuration de la membrane liquide émulsionnée et les composants clés de sa préparation peuvent varier selon leurs applications, les types des solutés ciblés et de la phase externe d'alimentation [77].

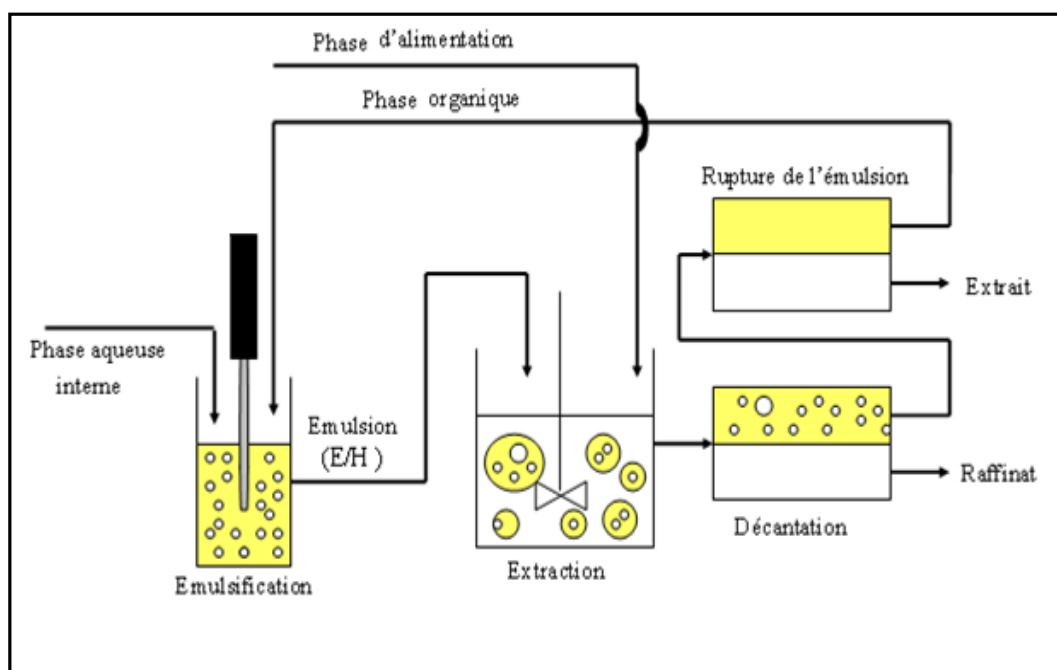


Figure I.11 : Etapes de procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée.

La première étape consiste à la formation d'une émulsion stable par l'action d'un agent tensioactif. Dans la deuxième étape l'émulsion formée est mise en contact avec la phase externe d'alimentation pour transférer le soluté ciblé vers la phase réceptrice. Ensuite, une étape de décantation est nécessaire pour séparer l'émulsion de la phase externe. Après l'étape d'extraction, l'émulsion doit être désémulsifiée en deux phases immiscibles. La phase membrane sera réutilisée dans l'étape de préparation de l'émulsion pour une nouvelle opération d'extraction.

I.5.2.1. Composition et préparation de la membrane liquide émulsionnée

Le majeur problème associé aux membranes liquides émulsionnées est la stabilité de l'émulsion lors de l'étape d'extraction. La composition et la préparation de l'émulsion jouent

un rôle très important dans la stabilité de cette dernière et par conséquent sur l'efficacité de l'extraction des solutés ciblés.

I.5.2.1.1. Composition de l'émulsion

L'émulsion est composée d'une phase aqueuse (hydrophile), elle peut être un acide, une base ou un sel, dispersée sous formes des gouttelettes fines dans une phase huileuse (lipophile) contenant un ou plusieurs tensioactifs et un extractant solubilisés dans un diluant.

I.5.2.1.1.1. Les tensioactifs

a) Définition et propriétés

Les composés tensioactifs ou agents de surface, appelés en anglais surfactants (abréviation de SURFace ACTive AgeNTS). Ils sont des molécules amphiphiles, possédant une partie polaire (hydrophile) présentant une affinité pour l'eau et une partie hydrophobe (lipophile) ayant une affinité pour les huiles, comme illustré sur la Figure (I.13) [79.80.81]. L'existence de cette différence d'affinité au sein d'une même molécule est à l'origine de leurs propriétés d'autoorganisation dans l'eau.

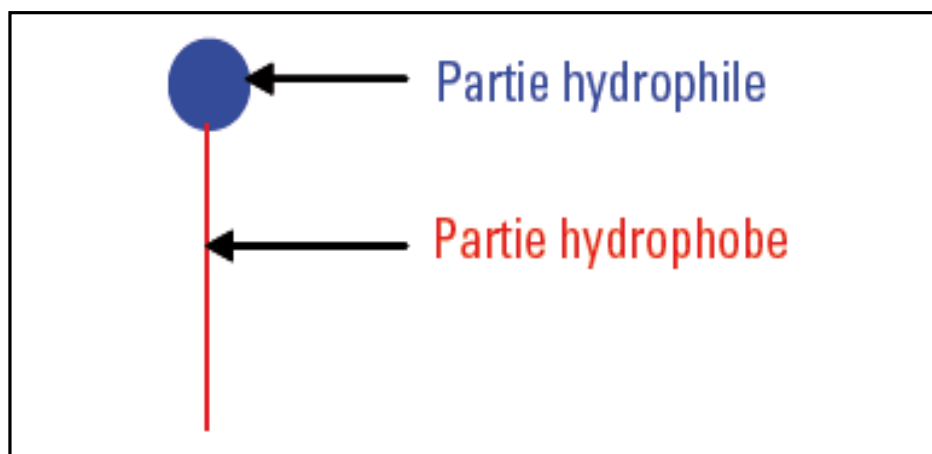


Figure I.12 : Schéma simplifié de la Structure d'un tensioactif.

Ces molécules ont la capacité de s'adsorber aux interfaces en induisant une diminution des tensions superficielles ce qui leur a valu le nom de « tensio-actifs ». Cette propriété permet de les employer pour stabiliser des dispersions de solvants non-miscibles, eau dans l'huile ou huile dans l'eau : les émulsions.

L'autoagrégation des tensioactifs en solution ou micellisation gouverne les propriétés de solubilisation et de microémulsification. Ces dernières peuvent conduire à des agrégats de tailles et de morphologies très différentes [79.80].

b) Types de tensioactifs

Les tensioactifs se différencient par la nature de la tête polaire, ionique et non ionique, et suivant la nature et la structure de la partie hydrophobe, monocaténaire, bicaténaire, hydrocarbonée, perfluorée, etc [79.80], de cette différence on peut avoir deux classes de tensioactifs:

Les tensioactifs ioniques :

- Les tensioactifs anioniques : En solution aqueuse, ils possèdent un groupement ionique chargé négativement. On peut citer dans cette classe les carboxylates, les sulfates, les sulfonates ou phosphates.
- Les tensioactifs cationiques : En solution aqueuse, ils ont un groupement ionique chargé positivement; ce sont généralement des sels d'ammonium quaternaire.
- Les tensioactifs zwitterioniques (amphotères): Ces tensioactifs possèdent les deux groupements (anioniques et cationiques), ces groupements dépendent du pH du milieu. Les composés tensioactifs zwitterioniques les plus répandus sont les bêtaïnes et les sulfobêtaïnes.

Les tensioactifs non ioniques :

Dans le cas de cette classe de tensioactifs, le caractère hydrophile est dû aux groupements fonctionnels neutres. On peut citer dans cette classe les substances suivantes : alcool, éther, ester, amide...etc.

c) Choix des tensioactifs

Le critère de choix de tensioactif repose essentiellement sur son pouvoir de réduction de la tension interfaciale entre deux liquides immiscibles à émulsionner.

En 1949, Griffin introduisit le concept de BLH (Balance Lipophile Hydrophile) qui permet de préciser la nature plutôt hydrophile ou plutôt lipophile d'un tensioactif est couramment utilisé. Elle est imposée comme une manière particulièrement rationnelle de formuler des émulsions

stables. Le BLH peut être déterminé selon une équation empirique à partir de la formule chimique de tensioactif [82] :

$$BLH = 7 + \Sigma (\text{valeurs des groupements hydrophiles}) - \Sigma (\text{valeurs des groupements lipophiles})$$

Pour obtenir des émulsions de type eau-dans-l'huile, on doit utiliser des tensioactifs de $BLH < 7$, et pour des émulsions de type huile-dans-l'eau, on choisit des tensioactifs de $BLH \geq 8$ [79.82].

Le tensioactif choisi pour la fabrication et la stabilisation des émulsions dans le procédé d'extraction par (MLE) doit obéir aux critères suivants [82.84] :

- Il doit être complètement immiscible avec la phase d'alimentation et la phase réceptrice
- Très soluble dans la phase membrane.
- Il ne doit pas avoir des interactions avec d'autres composants de l'émulsion (ne réagit pas avec l'extractant).
- Il doit avoir une faible résistance au transfert de matière et une bonne stabilité aux différents pH.

d) Rôle du tensioactif [85]

- Abaissement de la tension interfaciale

Les émulsifiants efficaces abaissent la tension interfaciale eau/ huile de 30-50 mN/m à quelques mN/m ou même à quelques $\mu\text{N/m}$ en présence d'un cotensioactif. Cela a pour effet, non seulement de diminuer l'énergie nécessaire pour accroître l'aire interfaciale, mais surtout de réduire l'énergie correspondante à la pression de Laplace.

- Taille des gouttelettes

La valeur effective de la tension interfaciale durant la rupture des gouttelettes, affecte la taille de ces dernières. Une augmentation de la concentration en émulsifiant provoque généralement une diminution de la taille des gouttelettes.

- Ralentissement de la coalescence

Les émulsions relativement stables renferment une quantité de tensioactif bien supérieure à celle nécessaire pour tapisser l'interface. La coalescence des nouvelles gouttes est ralentie grâce à la présence de ce tensioactif qui réagit à la déplétion entre les gouttes.

I.5.2.1.1.2. Les extractants

L'extractant est un composé actif responsable du transfert d'un ou plusieurs solutés d'une phase à l'autre. Il détermine le flux et la sélectivité membranaire pour un soluté considéré par sa nature, sa concentration, son hydrophobicité et ses caractéristiques cinétiques, telles que les vitesses de complexation et de décomplexation. On distingue trois catégories de transporteurs : acides, basiques et neutres selon leurs comportements chimiques [84.86.87]:

a) *Extractants solvatants*

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison. L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre. Les extractants solvatants les plus utilisés sont : les éthers, les cétones, les alcools, les composés phosphorylés tels que l'oxyde de la trioctylphosphine (TOPO).

b) *Extractants acides ou échangeurs de cation*

Ce sont des extractants chélatants ou non-chélatants contenant un ou plusieurs protons ionisables. L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations (solutés à extraire) de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les propres protons de l'acide pour former un complexe neutre. Les transporteurs de cette catégorie sont les suivants: les hydroxyoximes (P50, LIX84, LIX65N, LIX64N, LIX860, SME529), les β -hydroxyquinoléines (Kelex100); les β -dicétones (acétylacétone, LIX54), les acides carboxyliques (acides naphthéniques, acides versatiques), les acides organophosphoriques (DEHPA, D2EHPA, DBP), les acides organophosphoniques (PC88A, Ionquest 801) et les acides organophosphiniques (Cyanex272, DTPA).

c) *Extractants basiques ou échangeurs d'anion*

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

Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace. Généralement il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques. Cependant il est impératif que l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquels on peut citer [88] :

- un fort coefficient de distribution vis-à-vis du soluté à extraire.
- Une faible solubilité ou pratiquement une insolubilité avec l'eau (si celle-ci représente la solution d'alimentation), ceci dans le but de minimiser la perte en solvant dans la phase raffinat et éviter que l'opération se transforme en un simple transfert de pollution.
- Une différence de masses volumiques de l'ordre de 10% entre les phases en présence (organique et aqueuse) est requise. Ceci dans le but d'assurer une décantation aisée. Souvent, un 2^{ème} élément est introduit dans la phase organique (diluant) afin d'en modifier la masse volumique de l'extractant (en l'augmentant ou en l'abaissant suivant son rapport à la masse volumique de l'eau).
- Une viscosité faible (moins que 3 mPa.s), la valeur de cette dernière conditionne la quantité d'énergie qu'il faudra fournir au système (agitation, pompes...) pour assurer une dispersion des phases favorable au transfert de matière.
- Une stabilité physico-chimique, l'extractant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une oxydation, d'une augmentation de la température ou du pH. Il ne devra pas non plus participer à des réactions non réversibles avec les solutés.
- Pour la mise en œuvre du procédé, la toxicité, l'inflammabilité et la volatilité doivent être pris en considération. L'extractant utilisé doit être non toxique et non corrosif. Seuls les extractants peu volatils peuvent intervenir dans un appareillage ouvert.
- Un extractant de point de congélation assez bas, afin qu'il ne cristallise pas au cours de l'extraction, est aussi préférable.

I.5.2.1.1.3. Diluant

Il est très critique pour utiliser un diluant approprié dans la phase de membrane pour un processus efficace de (MLE). Le diluant représente le constituant principal d'un solvant d'extraction industriel (60 à 95%) et son coût est un facteur économique essentiel. On a longtemps considéré qu'il s'agissait d'un constituant dont le rôle était surtout d'améliorer

certaines propriétés physico-chimiques de l'extractant : masse volumique, viscosité, émulsivité. Diverses études ont cependant montré que les diluants jouent un rôle fondamental dans la thermodynamique et la cinétique des échanges liquide –liquide [84]. Il y a plusieurs considérations pour choisir un diluant approprié [89] :

- Il doit avoir un point d'ébullition supérieur à la température ambiante pour éviter son évaporation durant l'extraction.
- Sa constante diélectrique doit être assez élevée pour faciliter la dissociation du complexe formé.
- insoluble dans la phase externe d'alimentation et la phase réceptrice interne pour ne pas perdre le diluant pendant la préparation de l'émulsion et l'extraction des solutés.
- compatibilité avec l'agent tensio-actif et l'extractant dissout.
- viscosité modérée équilibrant la stabilité et la perméabilité de la membrane.
- assez de différence de densité par rapport à la phase aqueuse interne pour on processus rapide de séparation de l'émulsion.
- avoir une faible volatilité et un point d'inflammabilité élevé pour minimiser les pertes due à la volatilité aussi bien que les risques d'incendie.
- basse toxicité en raison de souci environnemental.
- avoir une faible tension superficielle.
- bon marché et disponible.

Les diluants couramment employés sont: n-hexane, heptane, kérosène, cyclohexane, benzène, toluène et chloroforme. Les diluants aliphatiques sont généralement les plus préférés que les diluants aromatiques qui sont plus toxiques [84].

- *1.5.2.1.2. Fabrication des émulsions (Emulsification) [90]*

Généralement, l'émulsification se décompose en deux étapes successives : **d'abord une étape de dispersion-mélange**, appelée préémulsification et qui va conduire à une simple mise en suspension de gouttelettes de la phase dispersée dans la phase continue (gouttes de l'ordre de 100 μm), **puis une étape dite d'homogénéisation** dont le but est de réduire la taille des gouttes de façon à conférer à l'émulsion les propriétés requises et à la stabiliser. Ces deux opérations s'effectuent dans des cuves agitées ou dans des conduites munies d'outils appelés respectivement disperseurs et homogénéiseurs.

L'énergie nécessaire à la fabrication des émulsions peut être apportée au système de différentes façons, les plus courants sont les systèmes qui génèrent un cisaillement et d'autres qui font appel au phénomène de cavitation. Le premier groupe rassemble, entre autres, les mobiles spécifiques à l'émulsification (turbine, hélices...), les dispositifs à rotor-stator. Le deuxième groupe comprend les techniques ultrasonores et les homogénéiseurs haute pression.

I.5.2.1.2.1. Émulsification par agitation mécanique

- *Disperseur* : le but de ces appareils est de créer un bon cisaillement pour favoriser la rupture des gouttes ; en ce sens les mobiles d'agitation radiaux sont mieux adaptés, comme la turbine à pâles inclinées générant un fort cisaillement. Lorsque la dispersion est facile à mettre en œuvre, l'utilisation des mobiles axiaux, comme les hélices, est suffisante. Les émulsions produites avec des disperseurs présentent des tailles de gouttes de l'ordre de 10 à 100 μm , c'est-à-dire relativement élevées.

- *Homogénéiseur* : l'homogénéisation des dispersions doit permettre de conférer au produit fini la granulométrie et la stabilité requises. Au moyen d'outils à très fort taux de cisaillement, la taille des gouttes, de l'ordre de 10 à 100 μm , est ramenée à une valeur inférieure aux micromètres. Le système rotor-stator est le plus couramment utilisé.

I.5.2.1.2.2. Homogénéiseurs haute pression

Ces systèmes fonctionnent selon le principe de la pompe à piston : on force à passer par un orifice de très petite dimension une préémulsion très fortement comprimée ; à la sortie du dispositif, une détente subite engendre un phénomène de cavitation provoquant l'éclatement des gouttes par implosion de microbulles de gaz. Ces Homogénéiseurs fonctionnent en continue et conviennent pour des émulsions de viscosité faible ou moyenne. Les émulsions produites par ce système, sont très fines.

I.5.2.1.2.3. Mélangeurs statiques

Un mélangeur statique est composé d'un ensemble d'éléments immobiles placés bout à bout dans un tube. Chaque élément a une structure géométrique particulièrement rigide qui divise le flux et le recombine. Une caractéristique clé des dispersions liquide - liquide formées dans les mélangeurs statiques concerne la répartition granulométrique. Ces dispositifs génèrent des cisaillements et des turbulences homogènes dans le volume du mélangeur, ce qui conduit à des émulsions relativement fines.

I.5.2.1.2.4. Procédés à membrane

L'émulsification par membrane est un nouveau procédé pour l'obtention d'émulsions peu concentrées. Il s'agit d'une technique qui demande peu d'énergie et qui produit un cisaillement faible. Dans le procédé le plus courant, on force la phase dispersée à passer dans la phase continue, qui contient les tensioactifs, à travers une membrane de microfiltration ou d'ultrafiltration. Les gouttes ainsi formées se détachent de la surface de la membrane par l'écoulement de la phase continue. La taille des gouttes et la distribution de taille sont uniquement liées au diamètre et à la distribution des pores de la membrane : ainsi, plus les pores seront petits, plus l'émulsion sera fine.

I.5.2.1.2.5. Procédé ultrasonore

Les ultrasons de puissance sont des ondes sonores dont les fréquences sont comprises entre 16 kHz et 1 MHz. Ils sont en général émis par une surface plane vibrant de façon sinusoïdale autour de sa position d'équilibre à la fréquence f et avec une amplitude A . Deux mécanismes permettent d'expliquer l'effet des ultrasons sur l'émulsification : I. l'onde génère des instabilités à l'interface liquide-liquide qui vont induire la formation de gouttes ; II. L'implosion des bulles de cavitation près des gouttes de liquide va casser ces gouttes et on observe une réduction progressive du diamètre moyen de l'émulsion. Les émulsions générées sont très fines et très stables.

I.5.2.2. Extraction du soluté

L'extraction du soluté est faite par la dispersion de l'émulsion préparée dans la phase externe à traiter par agitation. Lors de la dispersion de l'émulsion de nombreux petits globules vont se former dont la taille dépend fortement de la vitesse d'agitation. Un transfert de matière rapide est induit par des aires interfaciales importantes (globules d'émulsion de faibles diamètres) causée par des vitesses d'agitation très élevées. Cependant, des vitesses d'agitation très élevées provoquent la rupture précoce de l'émulsion. Donc, il y a un compromis entre la vitesse d'agitation et la stabilité de l'émulsion. Par conséquent, il existe une vitesse optimale d'agitation dans un procédé d'extraction par MLE.

I.5.2.3. Désémulsification (Rupture de l'émulsion)

Une technique de désémulsification consiste à une séparation bien adaptée de l'émulsion qui a été utilisée dans l'extraction du soluté. une fois que la séparation des deux liquides immiscibles (la phase membrane et la phase aqueuse interne concentrée en soluté) est réalisée, la membrane est recyclée pour une autre opération d'extraction.

Les techniques de désémulsification des émulsions eau-dans-l'huile les plus utilisées sont des traitements chimiques et traitements physiques.

a) Traitements physiques

Les techniques physiques incluent le chauffage, le grand cisaillement, l'irradiation ultrasonore et l'application du champ électrostatique (haut voltage) à l'émulsion E/H [91]. D'autres méthodes non-conventionnelles peuvent être aussi utilisées telles que la désémulsification par congélation, microondes et par membranes poreuses hydrophiles.

b) Traitements chimiques

La désémulsification chimique nécessite l'ajout d'un produit chimique qui favorise la rupture de l'émulsion. D'après les essais déjà réalisés on peut citer tensioactifs polymériques, les copolymères, le polyoxyéthylène, le polyester, le polypropylène, mélange de tensioactifs [92], l'acétone [93] et les alcools [94.95.96] à l'émulsion. Ces substances augmentent les forces d'attraction et réduisent la tension interfaciale ce qui favorise la séparation des phases aqueuses et huileuses [91]. Cette méthode est très efficace en termes de séparation des phases mais l'inconvénient est que la substance ajoutée peut réagir avec le tensioactif et change ses propriétés.

CONCLUSION

Cette recherche bibliographique, montre la nécessité de développer des techniques efficaces capable d'éliminer des colorants et des médicaments présents dans les eaux de rejets. L'extraction de ces polluants par membrane liquide émulsionnée pourrait être une solution très attrayante car elle est facile à appliquer et possède un grand pouvoir séparatif due à de grandes aires interfaciales. Elle est recommandée pour les traitements d'eaux polluées contenant des polluants à faible concentration.

Cette étude bibliographique, nous a incité à étudier l'élimination du colorant (NBN) et du médicament (Ibuprofène) contenus dans l'eau par membrane liquide émulsionnée en utilisant l'Aliquat 336 comme extractant. D'après les travaux déjà réalisés par cette technique, aucune référence bibliographique n'a été trouvée sur l'extraction de ces polluants ainsi que l'utilisation de l'Aliquat336.

Références bibliographiques

- [1] <http://www.garance.free.fr/boutanique.htm>.
- [2] Microsoft Corporation; colorants; Microsoft® Encarta®; 2009 [DVD].
- [3] D. Sen; Reference book on chemical engineering; New Age International (P) Ltd; publishers; New Delhi ;2005.
- [4] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir Ghedira, R. Mosrati ; Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement; Journal of Water Science 24 (2011) 209-238.
- [5] J-J. Donzé ; Colorants textiles ; Techniques de l'Ingénieur ; K 350 ; 1-5.
- [6] C.J. Le Coz; Encyclopedia of toxicology; volume 2; Elsevier; North Carolina, 2005; USA; 105.
- [7] E.Z. Guivarch; Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « électro- fenton » application à la minéralisation des colorants synthétiques ; Thèse de doctorat; Université de Marne-la-vallée; 2004.
- [8] J. Shour; Colorants and auxiliaries, organic chemistry and application properties; Colorant BTTG Shirley, society of dyers and colourists; volume1; Manchester, Angleterre; 1990.
- [9] www.sigmaaldrich.com/catalogue/product/sigma/n3393?lang=en®ion=DZ.
- [10] S. Onder, M. Celebi, M. Altikatoglu, A. Hatipoglu, H. Kuzu; Decolorization of Naphthol Blue Black using the Horseradish Peroxidase; Applied Biochemistry and Biotechnology 163 (2011) 433-443.
- [11] K.K. Bahadir, T. Abdurrahman; Electrochemical treatment of simulated textile wastewater with industrial components and levafix blue CA reactive dye optimization through response surface methodology; Journal of Hazardous Materials 151 (2008) 422-431.
- [12] <http://www.ifth.org/institut-textile/home.htm>.
- [13] K. Hunger; Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co; Weinheim; Allemagne; 2003; pp 1-6, 626-631.
- [14] S. L. Ambuludi ; Partie I : Etude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique ; Thèse de doctorat ; Université Paris-EST ; 2012.

- [15] E. Zuccato, S. Castiglioni, R. Fanelli; Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment; *Journal of Hazardous Materials* 122 (2005) 205-209.
- [16] <http://www.sante.gouv.fr/definition-d-un-medicament.htm>.
- [17] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos; Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes; *Environment International* 35(2009) 402-417.
- [18] M. Isidori, M. Bellotta, M. Cangiano, A. Parrella; Estrogenic activity of pharmaceuticals in the aquatic environment; *Environment International* 35 (2009) 826-829.
- [19] R. Andreozzi, M. Raffaele, P. Nicklas; Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment; *Chemosphere* 50 (2003) 1319-1330.
- [20] I.M. Sebastine, R. J. Wakeman; Consumption and Environmental Hazards of Pharmaceutical Substances in the UK; *Process Safety and Environmental Protection* 81(2003) 229-235.
- [21] J. Al-Rifai, C. Gabelish, A. Schäfer; Occurrence of pharmaceutically active and non-steroidal estrogenic compounds in three different wastewater recycling schemes in Australia; *Chemosphere* 69 (2007) 803-815.
- [22] http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/pharmaceuticals/en/index.htm.
- [23] J-M. Pépin; Impacts Ecotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement ; Essai présenté au Centre Universitaire de Formation en Environnement en vue de l'obtention du grade de maître en environnement (M.Env); Université de Sherbrooke; 2006.
- [24] K. Fent, A.A. Weston, D. Caminada; Ecotoxicology of human pharmaceuticals; *Aquatic Toxicology* 76 (2006) 122-159.
- [25] S.C. Monteiro, A.B.A. Boxall; Occurrence and Fate of Human Pharmaceuticals in the Environment; In D. M. Whitacre; ed. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* ; Heslington, York: Springer; 2010 ; pp. 53 - 154.
- [26] A.B.A. Boxall, J.F. Ericson ; Environmental Fate of Human Pharmaceuticals; In B. W. Brooks & D. B. Huggett; eds. *Human Pharmaceuticals in the Environment: Current and Future Perspectives* ; New York: Springer ; 2012 ; pp 63 - 83.
- [27] http://www.acadpharm.org/dos_public/1_Rapport_Med_Env_version_JMH_def_JPC.

- [28] T. Heberer; Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data; *Toxicology Letters* 131 (2002) 5-17.
- [29] J.F. Nicolas, F. Cousin, J. Thivolet; *Immunologie clinique et allergologie, Aspirine et AINS : intolérance et allergie* ; Edition John Libbey Eurotext 127, avenue de la République 92120 Montrouge, France ; 2001; pp 55.
- [30] <http://www.eurekasante.fr/en-savoir-plus-medicaments/anti-inflammatoires-non-steroidiens-ains.htm>.
- [31] J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso ; Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain); *Environment International* 33 (2007) 596–601.
- [32] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Ibuprofène>.
- [33] <http://biam2.org/accueil.htm>. Banque européenne d'information automatisée sur les médicaments.
- [34] N. Lindqvista, T. Tuhkanenb, L. Kronberg; Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters; *Water Research* 39 (2005) 2219–2228.
- [35] C.S. Yong, C.H. Yang, J-D .Rhee, B-J. Lee, D-C Kim, D-D .Kim, C-K. Kim, J-S. Choi., H-G .Choi; Enhanced rectal bioavailability of ibuprofen in rats by poloxamer 188 and menthol; *International Journal of Pharmaceutics* 269 (2004) 169-176.
- [36] D. Ashton, M. Hilton, K.V. Thomas; Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom; *Science of The Total Environment* 333 (2004)167-184.
- [37] B.Halling-Sornsen, S. Nors Nielsen, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C. Holten Lutzhoft, S.E. Jorgensen; Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment; A review. *Chemosphere* 36 (1998) 357-393.
- [38] H.-R. Buser, T. Poiger, M.D. Muller; Occurrence and environmental behavior of chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and wastewater; *Environmental Science & Technology* 33 (1999) 2529-2535.
- [39] USEPA ; Estimation Program Interface (EPI); Suite, V3.12. USEPA, Office of Pollution Prevention and Toxics; Washington DC; 2000.
- [40] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/i4883.lang=en®ion=DZ>.
- [41] T. Scheytt, P. Mersmann., R .Lindstädt., T. Heberer; Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments; *Chemosphere* 60 (2005) 245-253.

- [42] A. Avdeef, O.Tsinman; PAMPA—A drug absorption in vitro model 13; Chemical selectivity due to membrane hydrogen bonding: In combo comparisons of HDM-, DOPC-, and DS-PAMPA models; *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 28 (2006) 43-50.
- [43] K. Kümmerer; Sustainable from the very beginning: rational design of molecules by life cycle engineering as an important approach for green pharmacy and green chemistry; *Green Chemistry* 9 (2007) 899–907.
- [44] Y. Levi; Inquiétudes sur la présence d’antibiotiques et de bactéries antibiorésistantes dans les eaux, *Environ Risques Santé* 5 (2006) 261-265.
- [45] MD. Hernando, M.Mezcua, AR. Fernandez-Alba, D. Barcelo; Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents; surface waters and sediments, *Talanta* 69 (2006) 334-342
- [46] B. Quinn, F. Gagné, C. Blaise; An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuata*; *Science of the Total Environment* 389 (2008) 306 – 314.
- [47] L.H. Heckmann, A. Callaghan, H.L. Hooper, R.Connon, T.H. Hutchinson, S.J. Maund,R.M. Sibly; Chronic toxicity of ibuprofen to *Daphnia magna*: effects on life history traits and population dynamics; *Toxicology Letters*, 172 (2007) 137-145
- [48] A. R. Esther; Evaluation de l’impact environnemental de l’Ibuprofène et Diclofénac dans le milieu aquatique; Mémoire de Master; Université Libre de Bruxelles ; 2012.
- [49] J.L. Flippin, D.Huggett, C.M. Foran; Changes in the timing of reproduction following chronic exposure to ibuprofen in japanese medaka, *Oryzias latipes*; *Aquatic Toxicology* 76 (2007) 193-204
- [50] M. Saravanan,. et al; Effects of Ibuprofen on hematological, biochemical and enzymological parameters of blood in an Indian major carp, *Cirrhinus mrigala*; *Environmental toxicology and pharmacology* 34 (2012) 14-22.
- [51] M. Cleuvers M; Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen and acetylsalicylic acid; *Ecotoxicology and Environmental Safety* 59 (2004) 309-315.
- [52] G. Crini, P.M. Badot ; Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique ; Préface d’Antoine Montiel (AFSSA) ; Presse Universitaires de Franche comté ; Université de franche comté 2007 ; p18.
- [53] <http://www.bym-waters.com/pdfs/fr>.

- [54] <http://www.veoliawatersti.fr/standard/effluents-industriels>.
- [55] J. C. Boeglin. Inventaire des traitements d'eaux résiduaires, Technique de l'ingénieur, J3 940
- [56] F.R. Spellman; Handbook of water and wastewater treatment plant operations; 2nd edition; Taylor & Francis Group, LLC; Boca Raton, Florida, USA; 2009; pp 735,740.
- [57] R.M. Christie; Environmental aspects of textile dyeing; CRC Press LLC; Boca Raton, Florida, USA; 2007;150.
- [58] M.T. Ravanchi, T. Kaghazchi, A. Kargari; Application of membrane séparation processes in petrochemical industry; Desalination 235 (2009) 199–244.
- [59] T. Bechtold, E. Burtscher, Y.T Hung; Treatment of Textile Wastes; Waste Treatment in the Process Industries; Taylor & Francis Group, LLC; Boca Raton, Florida, USA; 2006; 366.
- [60] Neilson, H. Alasdair; Pathways of Biodegradation and Biotransformation Organic Chemicals: An Environmental Perspective; CRC Press LLC Lewis Publishers; Boca Raton, Florida, USA; 2000; pp 302,303.
- [61] T. Asano, F.L. Burton, H.L. Leverenz, R. Tsuchihashi, G. Tchobanoglous; Water Reuse Issues, Technologies, and Applications; Metcalf & Eddy, Inc; New York, USA; 2007; 117.
- [62] D.L. Russell; Practical wastewater treatment; John Wiley & Sons, Inc; Hoboken, New Jersey, USA; 2006; pp 221,233.
- [63] S.E. Jorgensen; Principles of Pollution Abatement; Elsevier Publishing Company; Ann Arbor, USA; 2000; pp 163,302,304,436.
- [64] J.M. Berland, C. Juery; Les procédés membranaires pour les traitements des eaux; Office International de l'Eau SNIDE ; Fonds National Pour le développement des adductions d'eau; 2012.
- [65] R.D. Noble, S.A. Stern; Membrane Science and Technology Series 2, Membrane Separation Technology Principles and Applications; Elsevier; Amsterdam; 1995.
- [66] V.S. Kislik; Liquid Membrane: Principles & Application in Chemical Separation & Wastewater Treatment; Elsevier, Amsterdam, UK; 2010; pp 165,368.
- [67] M.E.H. Samar, D. Pareau, A. Chesne, G. Durand ; Membranes liquides échangeuses de cations : application à l'extraction du nickel; Bulletin de la société Chimique de France 129 (1992) 259-264.

- [68] J.P. BRUN; Procédés de séparation par membranes; Transport Techniques membranaires Applications ; Masson; 1989; pp 237-244.
- [69] J.P. Chen, L.K. Wang, L. Yang, S-F. Lim; Emerging Biosorption, Adsorption, Ion Exchange and Membrane Technologies; Advanced Physicochemical Treatment Technologies; handbook of environmental engineering; Humana Press Inc; Totowa, New Jersey, USA; 2007; 377-379.
- [70] S. Schlosser, J.Martak; Separation of mixtures by pertraction or membrane- based solvent extraction and new extractants; Institute of Chemical and Environmental Engineering, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia.
- [71] H. Jaouad ; Propriétés complexantes, extractantes et de transport des calix [4] arènes couronnes diamides en conformation cône Vis-à-vis des cations alcalins ; Thèse de doctorat; Université Louis Pasteur de Strasbourg ; 2004.
- [72] C. Zidi, R. Tayeb, M. Dhahbi ; Comparison between facilitated transport through a Supported Liquid Membrane (SLM) of phenol and vanillin extracted from aqueous solutions ; Journal of Materials and Environmental Science 5 (Y) (2014).
- [73] P. Becher; Emulsion - Theory & Practice, 2ème ed., Reinhold Pub. Corp., N. Y. 1966.
- [74] P. Brochette ; Emulsification élaboration et étude des émulsions ; Technique de l'ingénieur, J2 150.
- [75] T.C. Frank, L. Dahuron, B.S. Holden, W.D. Prince, A.F. Seibert; Perry's chemical engineers handbook; McGraw-Hill Companies, Inc; New York, USA; 2008; 104.
- [76] O. Doumeix ; Opérations unitaires en génie biologique : émulsions, biologie Technique.
- [77] H.B. Mat; Selective emulsion liquid membrane extraction of silver from liquid photographic waste industries; Thèse de doctorat; Université de technologie; Malaysia; 2006.
- [78] S.B. Rose, F. Karimi; A study of the heavy metal extraction process using emulsion liquid membranes; Thèse de doctorat; University de Technology; Sweden; 2012.
- [79] Larpent; tensioactifs; Techniques de l'Ingénieur; K 342.
- [80] R. Bordes ; Synthèse, Physicochimie et Polymérisation de Tensioactifs Paires d'Ions Dérives du Nobornene ; Thèse doctorat; Université Toulouse III - Paul Sabatier; 2007.
- [81] T. Cserhati. E. Forgacs, G. Oros; Biological activity and environmental impact of anionic surfactants; Environment International 28 (2002) 337– 348.

- [82] B. Cabane, S. Hénon ; Liquides Solutions, dispersions, émulsions, gels; Nouvelle edition Belin ; Paris Cedex ; 2007; pp 256-257.
- [83] M.J. Rosen; Surfactants and interfacial phenomena; John Wiley & Sons, Inc; New Jersey, USA; 2004; pp 23,320-327.
- [84] A.K. Pabby, S.S.H. Rizvi, A.M. Sastre; Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications; Taylor & Francis Group; Boca Raton, FL, USA; 2009; 709-730.
- [85] M. Poux ; Procédé d'émulsification. Mécanisme de formation des émulsions ; Technique de l'ingénieur ; J2 152.
- [86] Coté G. Extraction liquide-liquide ; Bases Physico-chimie des procédés; Technique de l'ingénieur, J2 761.
- [87] M. Ykene; Transport des cations Zn^{+} et Ca^{+} à travers une membrane liquide supportée (MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP); Mémoire de Magister; Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou ; 2011.
- [88] A.B. Idrissi ; Extraction par solvant : Etude et modélisation du système tributylphosphate-Acides Mono carboxyliques ; Thèse de doctorat ; Toulouse ; 2006.
- [89] W.S.W. Ho, Sirkar, K.K, Membrane handbook. Chapman & Hall, New York; 1992.
- [90] M. Poux, J.P. Canselier; Procédés d'émulsification ; Techniques et appareillages; Technique de l'ingénieur, J2 153.
- [91] G.C. Sahoo, N.N. Dutta; Perspectives in Liquid Membrane Extraction of Cephalosporin Antibiotics; Advances in Biochemical Engineering/ Biotechnology 75 (2002) 209-242.
- [92] L.E. Lundgaard, G. Berg, S. Ingebrigtsen, P. Atten; Electrocoalescence for Oil–Water Separation: Fundamental Aspects; Emulsions and emulsion stability; Taylor & Francis Group;Floride, USA; 2006; 551.
- [93] R.J. Davey, T. Hirai; The preparation of calcium carbonate in an emulsified liquid membrane; Journal of Crystal Growth; 171 (1997) 318-320.
- [94] M. Chiha, M.H. Samar, O. Hamdaoui; Extraction of chromium(VI) from sulphuric acid aqueous solutions by a liquid surfactant membrane (LSM); Desalination 194 (2006) 69–80.
- [95] Z. Zhang, G. Xu, F. Wang, S. Dong, Y. Chen; Demulsification by amphiphilic dendrimer copolymers; Journal of Colloid and Interface Science; 282 (2005) 1–4.
- [96] F. Kasaini, M. Nakashio, M. Goto; Application of emulsion liquid membranes to recover

cobalt ions from a dual-component sulphate solution containing nickel ions; Journal of Membrane Science 146 (1998) 159-168.

Chapitre II :

*Extraction du Colorant Noir Bleu
Naphtol par Membrane Liquide
Émulsionnée*

CHAPITRE II
EXTRACTION DU COLORANT NOIR BLEU
NAPHTOL PAR MEMBRANE LIQUIDE
EMULSIONNEE

II.1. INTRODUCTION

La coloration des eaux usées est de plus en plus perçue comme une nuisance importante. Le traitement des effluents colorés est donc devenu une priorité dans notre monde. A cet effet, la mise au point de méthodes et l'optimisation des procédés existants, qui doivent être aussi efficaces que peu coûteux, font l'objet d'un nombre considérable de travaux [1].

L'extraction par membrane liquide émulsionnée est une technique récente (MLE) paraît comme une solution efficace pour l'élimination des colorants. Cette technique intéressante englobe l'extraction et la dés extraction dans une seule étape ainsi que la possibilité de recycler la membrane pour d'autres éliminations.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'extraction par membrane liquide émulsionnée du colorant Noir Bleu Naphtol (NBN) à partir de solution aqueuse. En première partie, l'optimisation de la stabilité de l'émulsion E/H est étudiée en employant le Span 80 comme tensioactif nonionique et l'Aliquat 336 comme extractant dans de l'hexane comme diluant et une phase aqueuse interne (de dés extraction) d'acide sulfurique. Les effets des paramètres opératoires tels que le temps d'émulsification, la concentration du tensioactif, la concentration de l'extractant, la concentration de la phase aqueuse interne et le rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane sur la stabilité de l'émulsion E/H sont étudiés.

Dans une deuxième partie, l'émulsion E/H stable est utilisée pour l'extraction du colorant NBN présent dans une solution aqueuse acide. Les effets des conditions expérimentales tels que la concentration et le type d'acide dans la phase externe, la concentration et le type d'acide en phase interne, la concentration du tensioactif, la

concentration de l'extractant, la vitesse d'agitation, les rapports volumiques de la phase interne sur la phase organique et de l'émulsion sur la phase externe, le type de diluant, la concentration initiale en colorant, la présence de sel et l'effet de la matrice naturelle sur l'efficacité d'extraction du Noir Bleu Naphtol sont étudiés.

II.2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

II.2.1. Réactifs et matériels

▪ Tensioactif (Span 80)

Le Sorbitane monooléate (Span 80) a été choisi comme émulsifiant dans cette étude, fourni par la société Sigma Aldrich. C'est un surfactant non ionique de type ester, d'une viscosité élevée (100 cp à 25°C), d'un caractère lipophile, la valeur de HLB est égale à 4,3; la masse moléculaire est égale à 428 g/mole.

▪ Extractant (Aliquat 336)

Le sel d'ammonium quaternaire: Tricapryl méthyle ammonium chloride (Aliquat 336) est utilisé comme un transporteur du soluté. Produit par Aldrich®, de masse moléculaire 442 g/mole, et de masse volumique 884 kg/m³. Sa formule chimique est : CH₃N ((CH₂)₇CH₃)₃Cl. L'Aliquat 336 est doté de diverses propriétés comme; la stabilité chimique, composé organique insoluble dans l'eau possédant un caractère basique associé à un ion chlorure. Il est un excellent transporteur de soluté, sous forme ionique (anion), (R₃NCH₃)⁺ Cl⁻.

▪ Diluants

Dans ce travail, on a choisi pour la préparation de l'émulsion, deux solvants organiques qui sont le n-hexane et le n-heptane:

- n-hexane (Reidel-de Haën) : formule chimique C₆H₁₄, masse molaire 86,17 g/mol, masse volumique : 0,659 g/mL, viscosité 0,23 cP, constante diélectrique 1,88.

- n-heptane (Reidel-de Haën) formule chimique C₇H₁₆, masse molaire 100,2 g/mol, masse volumique : 0,41 g/mL, viscosité 0,68 cP, constante diélectrique 1,95.

▪ Acides

-L'acide sulfurique H₂SO₄ (Biochem) : concentré à 96-98%, de poids moléculaire 98,08 g/mole et une densité de 1,84.

- L'acide chlorhydrique HCl (Riedel-de Haën) : concentré à 36%, de poids moléculaire 36,46 g/mole et une densité de 1,18.

-L'acide nitrique HNO_3 (Cheminova) : concentré à 65%, de poids moléculaire 63,01g/mole et une densité de 1,4.

▪ **Autres réactifs**

-Chlorure de sodium NaCl (Biochem Chemopharma) : masse molaire 58,44 g/mol,

-Eau minérale lala-khedidja : $\text{pH}=7,22$; $\text{K}^+ = 0,54 \text{ mg/L}$; $\text{Ca}^{2+}=53 \text{ mg/L}$; $\text{Mg}^{2+}=7\text{mg/L}$;
 $\text{Na}^+ = 5.5\text{mg/L}$; $\text{Cl}^- =11\text{mg/L}$; $\text{SO}_4^{2-} = 7\text{mg/L}$; $\text{HCO}_3^- =160 \text{ mg/L}$, Résidus secs = 187 mg/L;
 $\text{NO}_3^- = 0,42$; $\text{NO}_2^- = 0,00$, $\text{F}^- =0,26 \text{ mg/L}$.

▪ **Le colorant Noir Bleu Naphthol (NBN)**

Le noir bleu naphthol (sigma Aldrich) : colorant organique diazoïque de formule chimique $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_2$, sa masse molaire est de 616,49 g/mol.

Dans cette étude, la préparation de toutes les solutions a été réalisée en utilisant de l'eau distillée et les différents réactifs employés ont été utilisés sans purification préalable.

• **Homogénéiseur**

L'homogénéiseur PHILIPS TURBO HR1364 (Vitesses variables : 2 (avec turbo) Puissance : 600 W ; Tension : 220-240 V ; Fréquence : 50/60 Hz) utilisé dans cette étude. Il est présenté dans la Figure suivante (Figure II.1).



Figure II.1 : Dispositif d'un homogénéiseur (Rotor- stator).

II.2.2. Méthodes

II.2.2.1. Préparation de l'émulsion

La phase organique (la membrane) choisie est constituée de quantités adéquates de tensioactif (Span 80) et d'extractant (Aliquat 336) solubilisées dans un diluant (hexane ou heptane). Les constituants de la membrane sont mélangés sous une agitation modérée à l'aide d'un barreau magnétique pour obtenir une solution homogène. La phase aqueuse interne est une solution acide H_2SO_4 , HNO_3 ou HCl .

L'émulsion E/H a été obtenue par l'émulsification d'un volume de la phase organique avec un volume de la phase aqueuse interne à l'aide de l'homogénéiseur PHILIPS HR1364 pendant un temps fixe.

II.2.2.2. Contrôle de la stabilité de l'émulsion

Dans notre étude, la méthode de traceur a été utilisée pour contrôler la stabilité de l'émulsion. La méthode consiste à introduire dans la phase interne un traceur qui ne peut ni diffuser à travers la membrane ni être transporté par l'extractant. La présence éventuelle de ce traceur dans la phase externe est ainsi la preuve d'une rupture partielle de l'émulsion au cours du contact entre celle-ci et la phase aqueuse externe.

Le traceur que nous avons choisi est l'ion H^+ . Il est introduit dans la phase aqueuse interne lors de la préparation de l'émulsion. Ce traceur est facilement détectable par une électrode de pH-mètre (boeco). La phase aqueuse externe est de l'eau distillée à pH neutre. Ainsi la variation d'acidité de celle-ci traduira la rupture de l'émulsion.

Un volume de 20ml d'émulsion est ajouté à 200ml d'eau distillée (phase externe). La dispersion de l'émulsion est réalisée grâce à un agitateur mécanique (Janke & Kunkel, RW20). Deux plages de vitesse permettant de régler la rotation des tiges entre 60 et 2000 tours par minute. La tige d'agitation utilisée est un propulseur à quatre lames inclinées à 45° , de 5 cm de diamètre.

On définit le taux de rupture comme le rapport en pourcentage du volume de phase interne expulsé vers la phase externe par rupture (V_r), au volume initial de phase interne (V_i)

$$TR(\%) = \frac{V_r}{V_i} * 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

Le volume V_r est calculé par un bilan-matière grâce à la mesure du pH de la phase externe, avant et après le contact.

On a:

$$V_r = V_i * \frac{(10^{-pH_0} - 10^{-pH})}{(10^{-pH} - [H^+])} \quad \dots\dots\dots (2)$$

Où:

V_i : Volume initial de la phase interne.

V_r : Volume de phase interne expulsé.

pH_0 : pH initial de la phase externe.

pH : pH de la phase externe après le contact.

$[H^+]$: Concentration initiale des protons dans la phase interne.

II.2.2.3. Extraction du colorant

La méthode de détermination de la concentration de colorant dans la solution aqueuse est basée sur la courbe d'étalonnage (Figure II.2) obtenue selon la loi de Beer-Lambert dont l'équation suivante : $[C$ (la concentration du colorant mg/L) = 0,056 A (absorbance) + 0,009; $R^2=0,999]$.

Un volume de l'émulsion E/H préparée a été dispersé par agitation modérée dans un volume de 200 mL de la phase aqueuse externe (solution acide du colorant) dans un bécher de 400 mL. L'agitateur mécanique (Janke & Kunkel, RW20) utilisé est équipé d'un propulseur à quatre lames inclinées à 45°, de 5 cm de diamètre. Pendant l'extraction et à des intervalles de temps prédéterminés, la solution de la phase externe a été analysée pour déterminer la concentration restante du colorant à l'aide d'un spectrophotomètre visible (Jenway) dont la résolution de la longueur d'onde est de 1 nm et la largeur de la bande est de 0,5 nm réglé à la longueur d'onde correspondante à l'absorbance maximale du colorant NBN ($\lambda_{max} = 621\text{nm}$). l'efficacité d'extraction est calculée par l'équation suivante :

$$Efficacité\ d'extraction(\%) = \frac{c_0 - c}{c_0} * 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

Où :

C_0 : Concentration initiale du colorant dans la phase externe.

C : Concentration du colorant dans la phase aqueuse externe à temps quelconque.

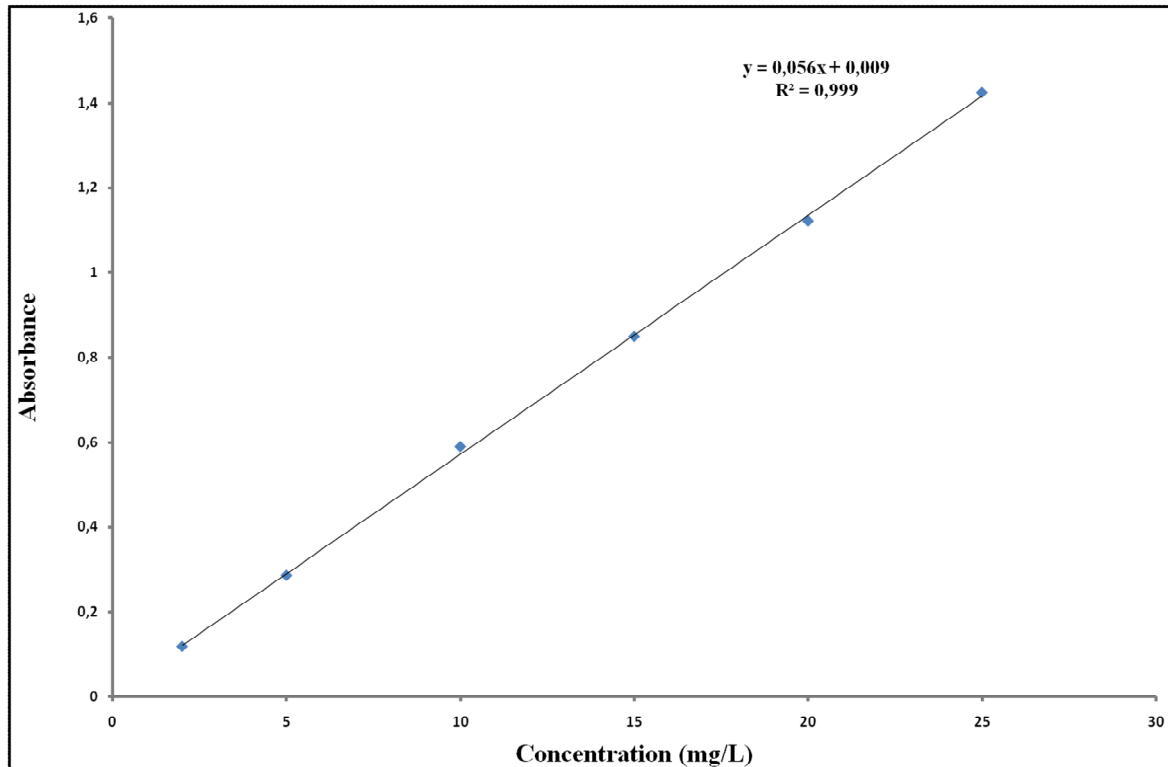


Figure II.2 : Courbe d'étalonnage du Noir Bleu Naphtol ($\lambda_{\max}=621$ nm).

Le spectre représentant l'absorbance de la solution en fonction de la longueur d'onde est montré sur la Figure suivante (II.3.).

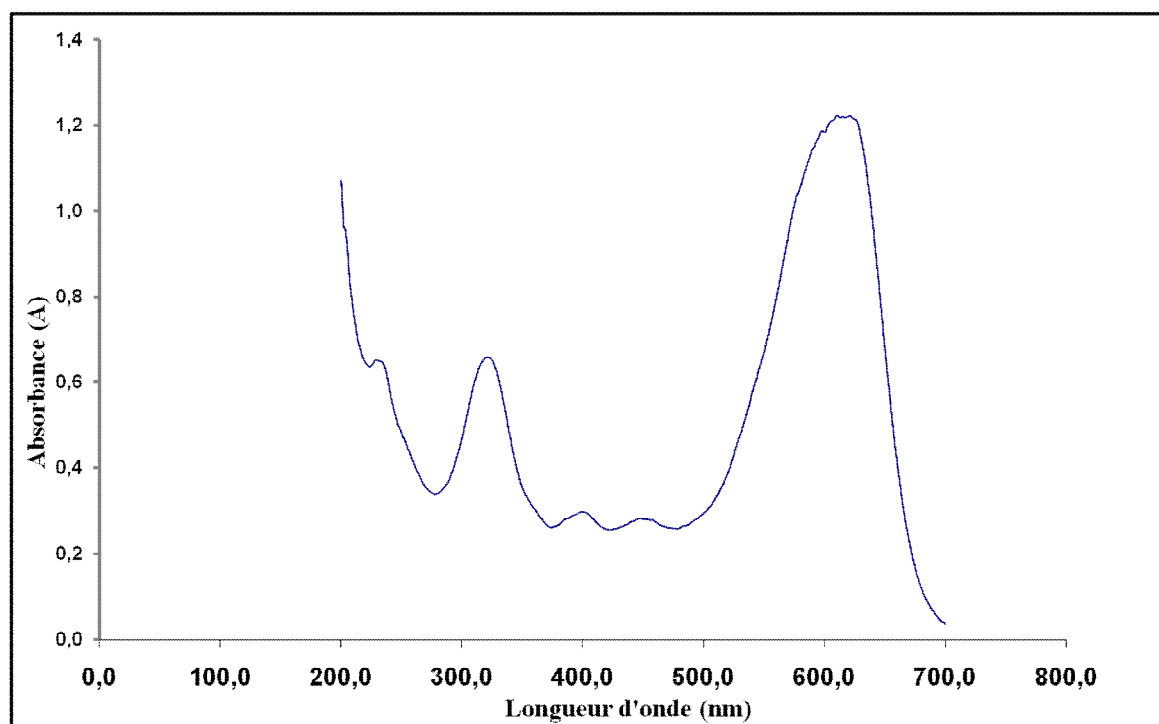


Figure II.3 : L'absorbance du colorant Noir Bleu Naphtol en fonction de la longueur d'onde.

II.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

La mise en œuvre de l'extraction par membrane liquide émulsionnée nécessite une optimisation des deux critères les plus importants qui sont [2] :

- la stabilité de l'émulsion lors du transfert de matière de soluté ciblé de la phase aqueuse externe vers la phase aqueuse interne via la membrane,
- la capacité du système à épuiser la solution aqueuse à traiter.

Nous avons examiné ces deux points pour une solution aqueuse du Noir Bleu Naphtol de concentration initiale donnée.

II.3.1. Étude de la stabilité de l'émulsion

Le problème majeur rencontré au cours de l'application de la technique de membrane liquide émulsionnée est la stabilité de l'émulsion puisque l'expulsion de la phase interne (réceptrice) vers la phase externe (à traiter) réduit l'efficacité de l'extraction du soluté [3.4]. La rupture de l'émulsion est provoquée par une forte agitation et par la formulation inappropriée de certains composants de l'émulsion [5]. Le montage expérimental utilisé pour l'étude de la stabilité de l'émulsion est présenté dans la Figure suivante (II.4.).

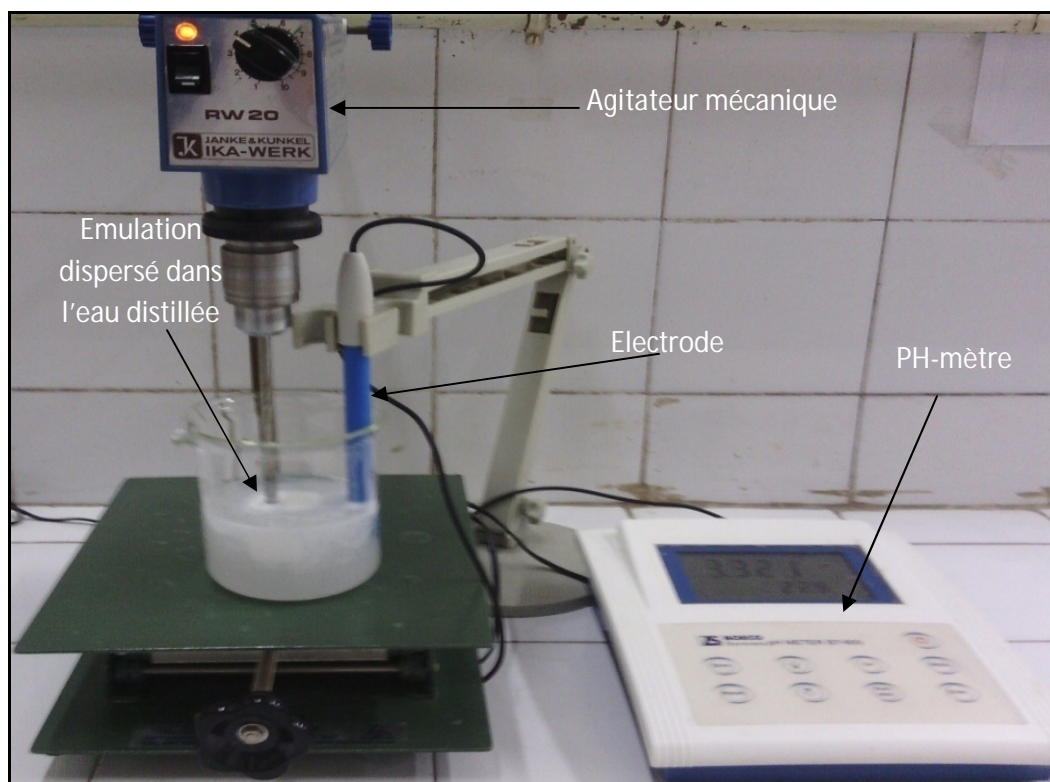


Figure II.4 : Montage expérimental pour l'étude de la stabilité des émulsions E/H/E.

II.3.1.1. Effet du temps d'émulsification

Un des paramètres le plus important pour le procédé de MLE est le temps d'émulsification. Les expériences de l'évaluation du taux de rupture en fonction du temps d'émulsification ont été réalisées pour une concentration de tensioactif de 8% (pourcentage massique), une concentration d'extractant 2% (pourcentage massique), l'hexane comme diluant, une vitesse d'agitation de 200 tr/min, une concentration en acide (H_2SO_4) en phase interne de 0,2 N, l'eau distillée (pH neutre) comme phase externe et des rapports volumiques de la phase interne sur la phase membrane de 1/1 et de l'émulsion sur la phase externe de 20/200. Le temps d'émulsification a été varié de 1 à 7min. On a pris les temps suivants : 1min, 3 min, 5 min, 7min. Les résultats de cette expérience sont représentés dans la Figure II.5.

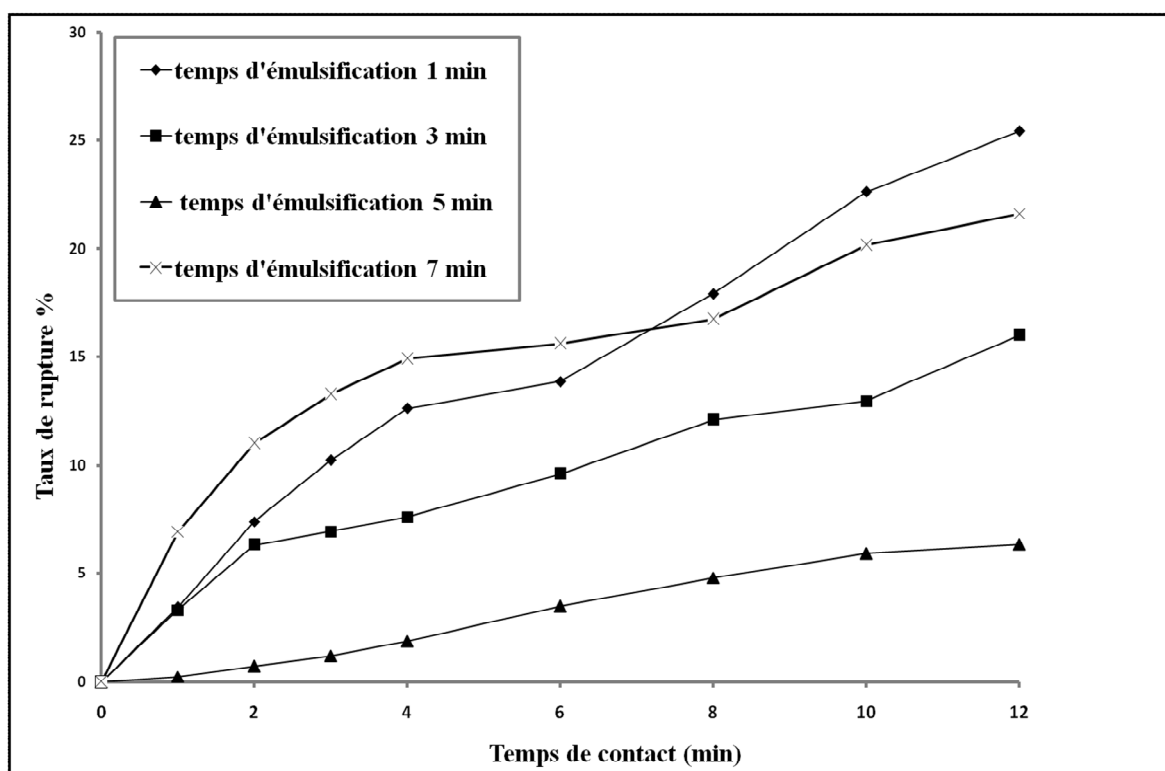


Figure II.5 : Effet du temps d'émulsification sur la stabilité de l'émulsion.

Les résultats obtenus montrent qu'une augmentation du temps d'émulsification jusqu'à 5min augmente la stabilité de l'émulsion. Pour des temps d'émulsification (<5min), la taille des gouttelettes de la phase interne est grande, ce qui conduit à leurs coalescence. Par contre, pour une longue durée d'émulsification, le cisaillement interne est grand ce qui favorise la rupture de la membrane [6.7]. Pour cela on a choisi un temps d'émulsification égale à 5min pour la suite de l'étude.

II.3.1.2. Effet de la concentration du tensioactif

Dans un système de MLE, le tensioactif ajouté, comme émulsifiant affecte directement la stabilité de l'émulsion.

L'émulsion est préparée d'une façon identique à l'expérience précédente, en travaillant dans les mêmes conditions opératoires et en tenant compte du paramètre déjà optimisé (temps d'émulsification). En variant pour cette expérience uniquement la concentration du tensioactif (Span 80). Les valeurs prises sont: 4%; 6%; 8%; et 10%. Les résultats de cette expérience sont montrés dans la Figure II.6.

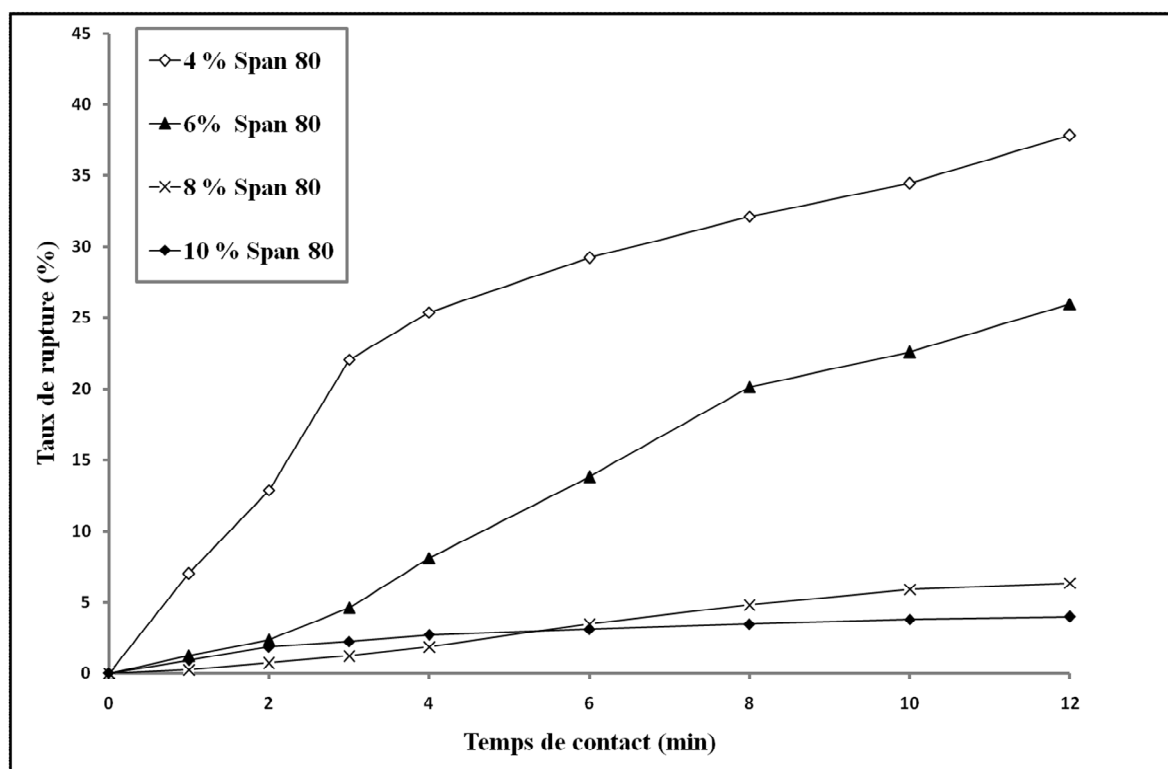


Figure II.6 : Effet de la concentration du tensioactif sur la stabilité de l'émulsion.

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la teneur en Span 80 favorise la diminution du taux de rupture. En effet plus la concentration en Span 80 sera importante plus les films interfaciaux (interne et externe) seront denses, par conséquent plus l'émulsion sera stable [2]. En outre, à faible concentration en tensioactif, l'émulsion est fragile (instable) car cette quantité est insuffisante pour entourer toute la phase aqueuse interne [6.8]. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux obtenus par [8.9.10.11].

Toutefois, augmenter considérablement la concentration du tensioactif présente deux inconvénients majeurs: une difficulté plus grande pour casser l'émulsion en fin d'opération et une résistance importante de transfert du soluté à extraire [2]. Ceci nous a conduits à choisir une concentration optimale de tensioactif égale à 8%.

II.3.1.3. Effet de la concentration d'extractant Aliquat 336

Les paramètres opératoires utilisés sont identiques à ceux déjà utilisés précédemment avec une concentration en tensioactif dans la membrane de 8% (en masse). En variant uniquement la concentration de l'extractant de 0 à 4%. L'effet de la concentration de l'extractant sur la stabilité de l'émulsion est présenté dans la Figure II.7.

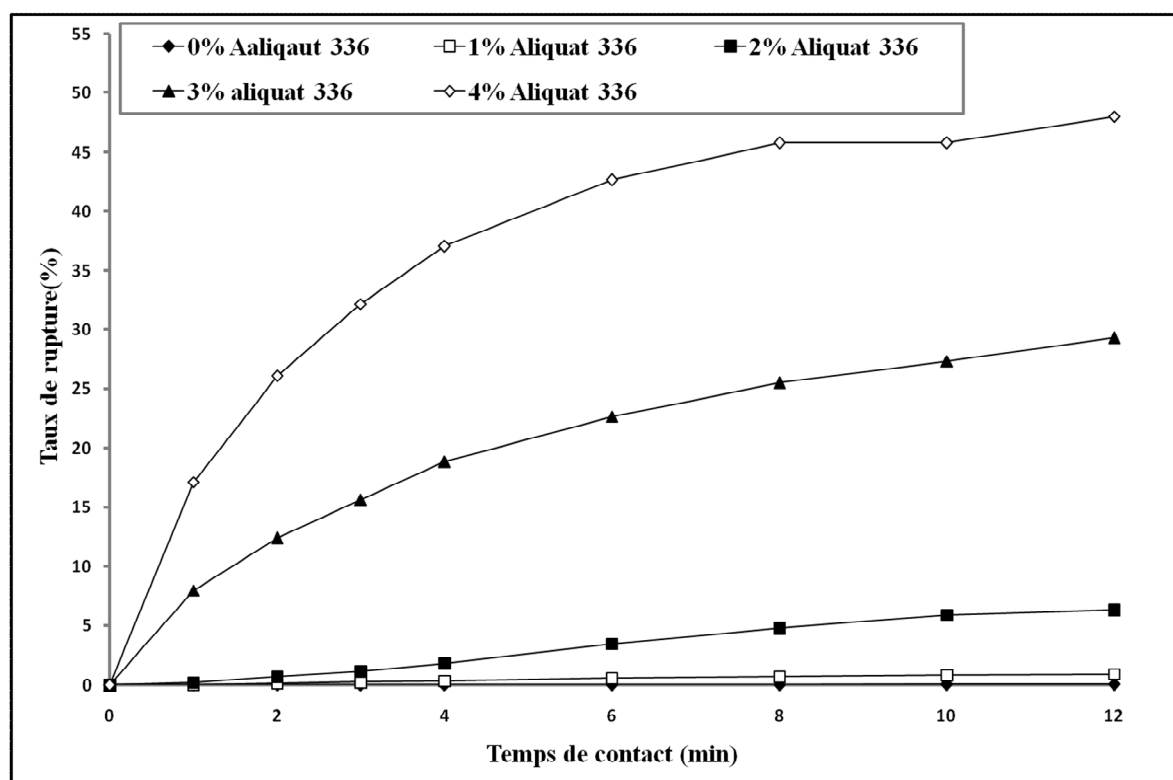


Figure II.7 : L'effet de la concentration de l'extractant "Aliquat 336" sur la stabilité de l'émulsion.

D'après ces résultats, on peut dire que l'augmentation de la concentration de l'extractant est défavorable pour la stabilité de l'émulsion. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par [9.11.12.13.14]. Ce comportement est dû aux propriétés interfaciales de l'Aliquat 336 qui réduit la stabilité de la membrane et favorise l'émulsion H/E, ce qui entraîne la rupture de l'émulsion et l'expulsion de la phase interne vers la phase externe en augmentant ainsi le taux de rupture. On prendra une concentration en extractant égale à 2% pour une raison de stabilité et d'efficacité de l'extraction du soluté.

II.3.1.4. Effet de la concentration de la phase interne

Les paramètres opératoires utilisés sont identiques à ceux déjà utilisés précédemment avec une concentration en Aliquat 336 égale à 2% (en masse). Nous avons varié uniquement la concentration en acide (H_2SO_4) de la phase interne. Les valeurs prises sont : 0,2N ; 0,6N ; 1N ; 2N. L'effet de la concentration de la phase interne sur la stabilité de l'émulsion est illustré dans la Figure II.8.

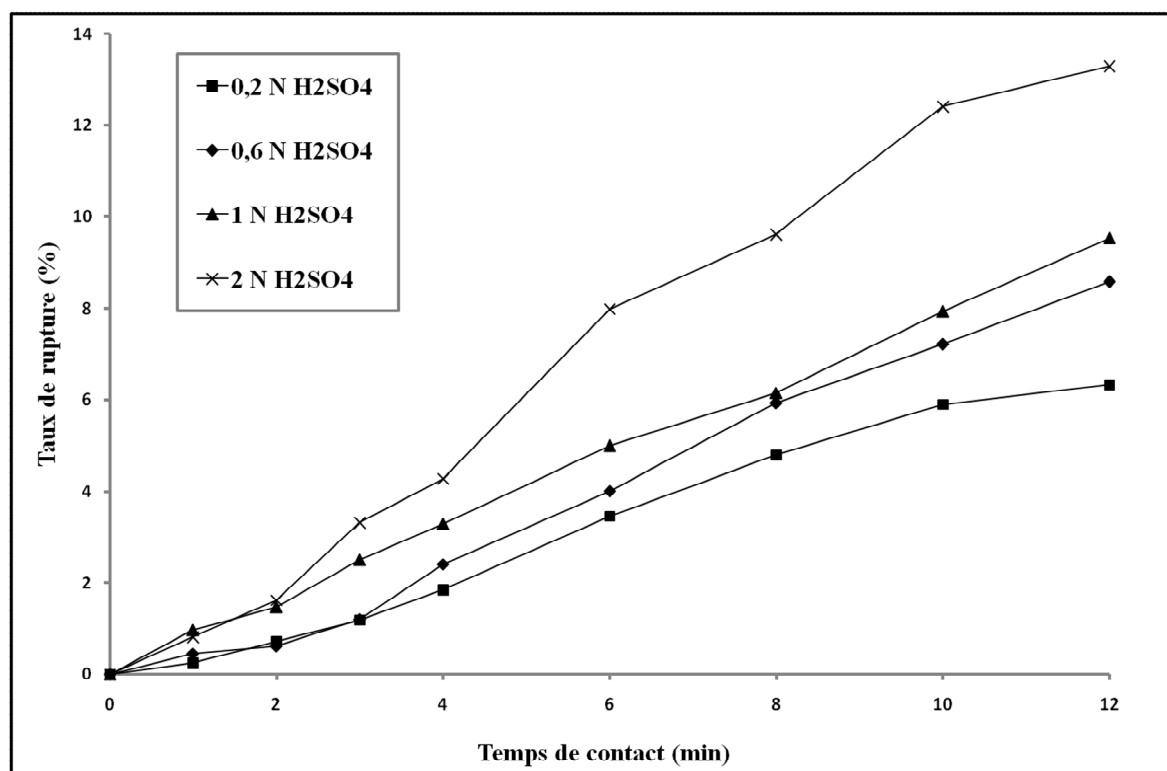


Figure II.8 : Effet de la concentration de la phase interne sur la stabilité de l'émulsion.

Ces résultats montrent que l'augmentation de la concentration de l'acide en phase interne conduit à la déstabilisation de l'émulsion. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par [10.12].

On peut expliquer la remontée du taux de rupture par une hydrolyse partielle du surfactant (Span80) catalysée par les protons. Cette réaction est conduite à la réduction des propriétés tensioactives du surfactant [2.8]. En outre, Il est observé que le diamètre des globules de l'émulsion diminue avec l'augmentation de la concentration d'acide en phase interne. Ceci est un avantage pour l'extraction du colorant [8]. Nous avons choisi une concentration d'acide H₂SO₄ en phase interne de 0,2 N pour obtenir une bonne stabilité de l'émulsion.

II.3.1.5. Effet du type de diluant

Les paramètres opératoires utilisés sont identiques à ceux utilisés précédemment avec une concentration de phase interne égale à 0,2 N en H₂SO₄. Nous avons testé deux diluants à savoir l'hexane et l'heptane. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure II.9.

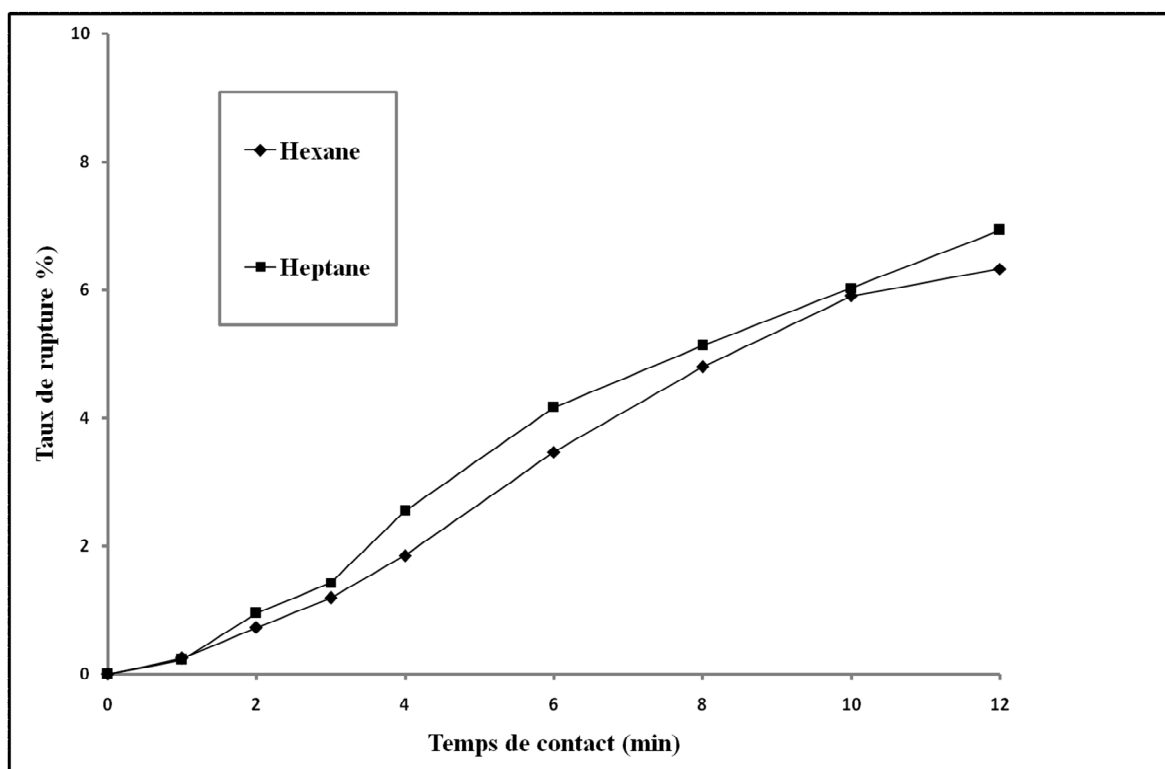


Figure II.9 : Effet du type de diluant sur la stabilité de l'émulsion.

D'après cette figure, on peut dire que l'hexane donne une meilleure stabilité de l'émulsion relativement à l'heptane.

II.3.1.6. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation affecte directement la stabilité de la membrane puisque la taille des globules est influencée par l'agitation [7].

Les paramètres opératoires utilisés sont identiques à ceux utilisés précédemment avec l'hexane comme diluant. En faisant varier la vitesse d'agitation comme suit: 100; 150; 200; 250 et 300 tr/min. L'effet de la vitesse d'agitation sur la stabilité de l'émulsion est présenté dans la Figure II.10.

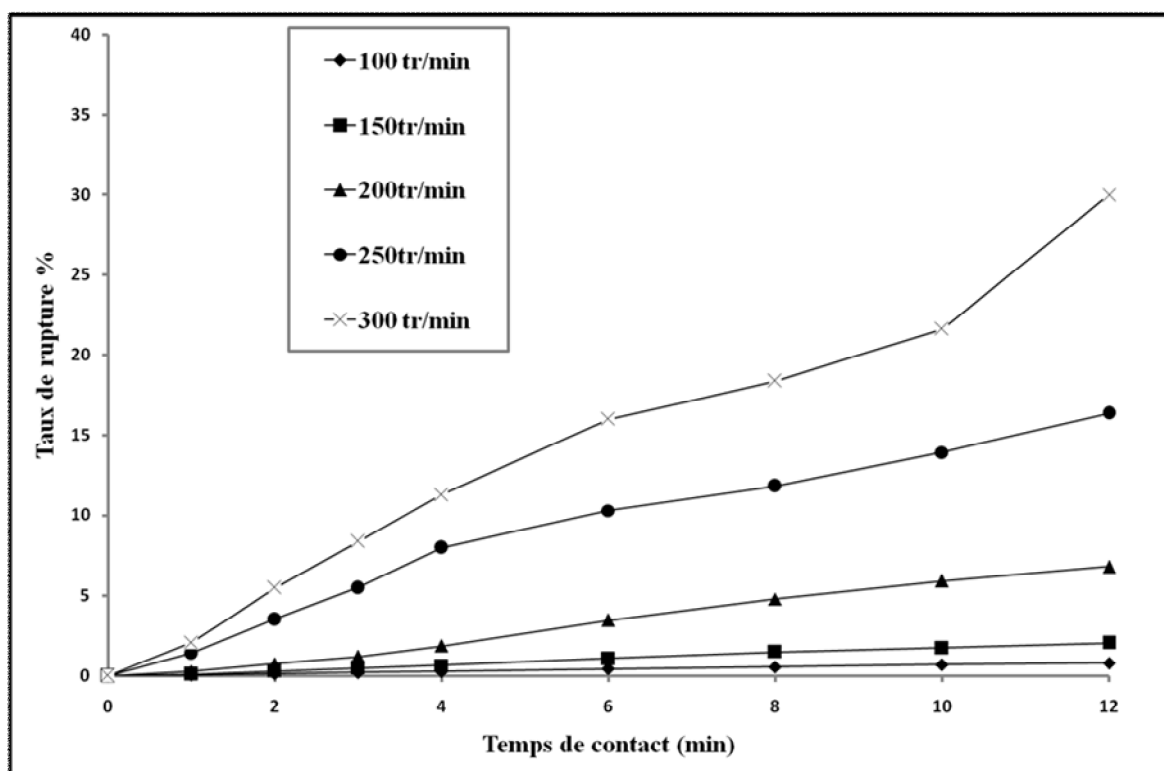


Figure II.10 : Effet de la vitesse d'agitation sur la stabilité de l'émulsion.

D'après la figure II.10, on observe que pour des faibles vitesses d'agitation (100 tr/min, 150tr/min), le taux de rupture est faible. Pour des vitesses élevées (>200tr/min) le taux de rupture est important. Ceci peut être expliqué par le fait qu'une agitation plus élevée conduit à la formation de plus petits globules (grand cisaillement), augmentant de ce fait l'aire interfaciale entre la phase externe et les globules de l'émulsion et accélère aussi le transfert de matière et favorise l'extraction. En outre, une grande vitesse d'agitation peut conduire à un gonflement d'émulsion et provoque de ce fait un taux de rupture plus élevé [7]. Par conséquent, il est très important de choisir une vitesse d'agitation appropriée de 200tr/min pour conserver la stabilité de l'émulsion.

II.3.1.7. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane

Les paramètres opératoires utilisés sont identiques à ceux utilisés précédemment avec une vitesse d'agitation de 200 tr/min. En variant uniquement le rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane de 1/2 à 2. L'effet de ce rapport sur la stabilité de l'émulsion est présenté dans la Figure II.11.

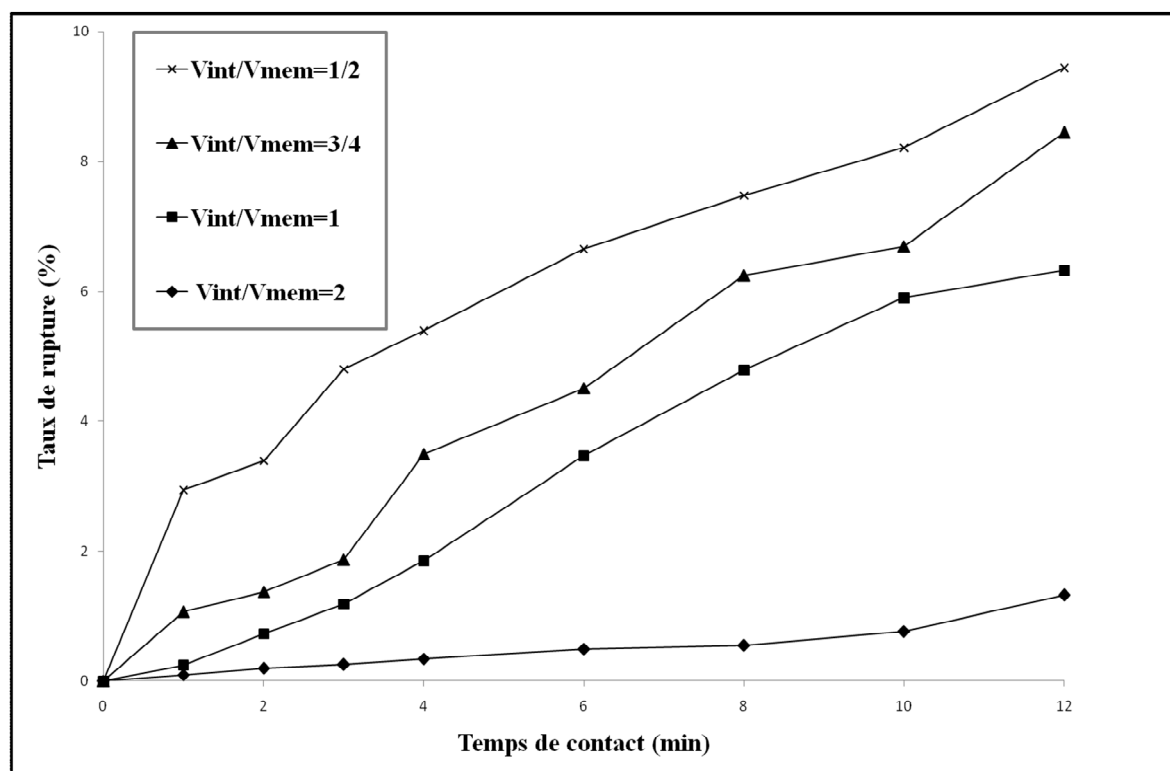


Figure II.11 : Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane.

Cette figure montre que la stabilité de l'émulsion est conservée avec la l'augmentation de ce rapport volumique. L'augmentation de la fraction volumique de la phase interne fait agrandir la taille des gouttelettes interne et l'émulsion E/H devient très visqueuse. Par conséquent, pour des rapports volumiques élevés de la phase interne sur la phase organique, les globules d'émulsion restent de très grandes tailles et n'arrivent pas à se disperser dans la phase externe [6], ce qui est un inconvénient pour le transfert de matière et la cinétique d'extraction.

Pour l'obtention d'une émulsion stable, une distribution homogène et uniforme des gouttelettes de la phase interne dans l'espace membranaire et une bonne dispersion des globules de l'émulsion E/H dans la phase externe, un rapport volumique de phase aqueuse interne sur la phase organique de 1/1 a été choisi comme le meilleur rapport volumique.

CONCLUSION

L'étude de la stabilité de l'émulsion de type E/H/E est importante afin d'obtenir une meilleure efficacité d'extraction du colorant organique Noir Bleu Naphtol contenu dans les effluents aqueux. Le système étudié est une solution aqueuse d'acide sulfurique/ Hexane/

Aliquat 336/ Span 80. Différents paramètres ont été optimisés pour la fabrication d'émulsions E/H stables.

Les paramètres optimaux donnant une émulsion E/H/E stable et un taux de rupture le plus faible (7%) pour un temps de contact de 12 minutes sont:

- ✓ le temps d'émulsification : 5 minutes
- ✓ La concentration du tensioactif (Span 80) : 8%
- ✓ La concentration de l'extractant (Aliquat 336) : 2%
- ✓ Le type du diluant : Hexane.
- ✓ La vitesse d'agitation : 200 tr/min
- ✓ La concentration de la phase interne : 0,2N de H₂SO₄
- ✓ Le rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1

II.3.2. Etude de l'extraction du colorant Noir Bleu Naphtol (NBN)

Pour l'étude de l'extraction du Noir Bleu Naphtol par l'émulsion préparée précédemment, les paramètres influençant l'efficacité d'extraction tels que la concentration et le type d'acide dans la phase externe (alimentation), la concentration et le type d'acide dans la phase interne, la concentration du tensioactif dans la phase organique, la concentration d'extractant, la vitesse d'agitation, les rapports volumiques de la phase interne sur la phase membrane et de l'émulsion sur la phase externe, la concentration initiale du colorant dans la phase externe, la présence du sel dans la phase externe, le type de diluant et l'effet de la matrice naturelle dans les conditions optimisées sont examinés.

II.3.2.1. Effet de la concentration d'acide en phase externe

Toutes les expériences ont été réalisées à la température ambiante et dans les conditions opératoires (déjà optimisées) conduisant à une émulsion E/H stable : des volumes de l'émulsion de 20 mL et de la phase externe de 200 mL, une concentration en Span 80 de 8% en masse, une concentration en extractant de 2% en masse, l'hexane comme diluant, des rapports volumiques de la phase interne sur la phase membrane de 1 et de l'émulsion sur la phase externe de 20/200, une concentration de la phase interne de 0,2N en H₂SO₄, et une

vitesse d'agitation de 200 tr/min. La concentration initiale du colorant Noir Bleu Naphtol égale à 20 mg/L est dissoute dans une solution d'acide sulfurique à 0,6 N.

Pour suivre la cinétique et l'efficacité d'extraction nous avons procédé à des prélèvements de la phase externe pour les temps de contact suivants: 1; 2; 4; 6; 8; 10 et 12 minutes.

L'effet de la concentration en acide sulfurique dans la phase externe sur l'extraction du NBN a été étudié pour différentes concentrations (de 0 à 1,4N) et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.12.

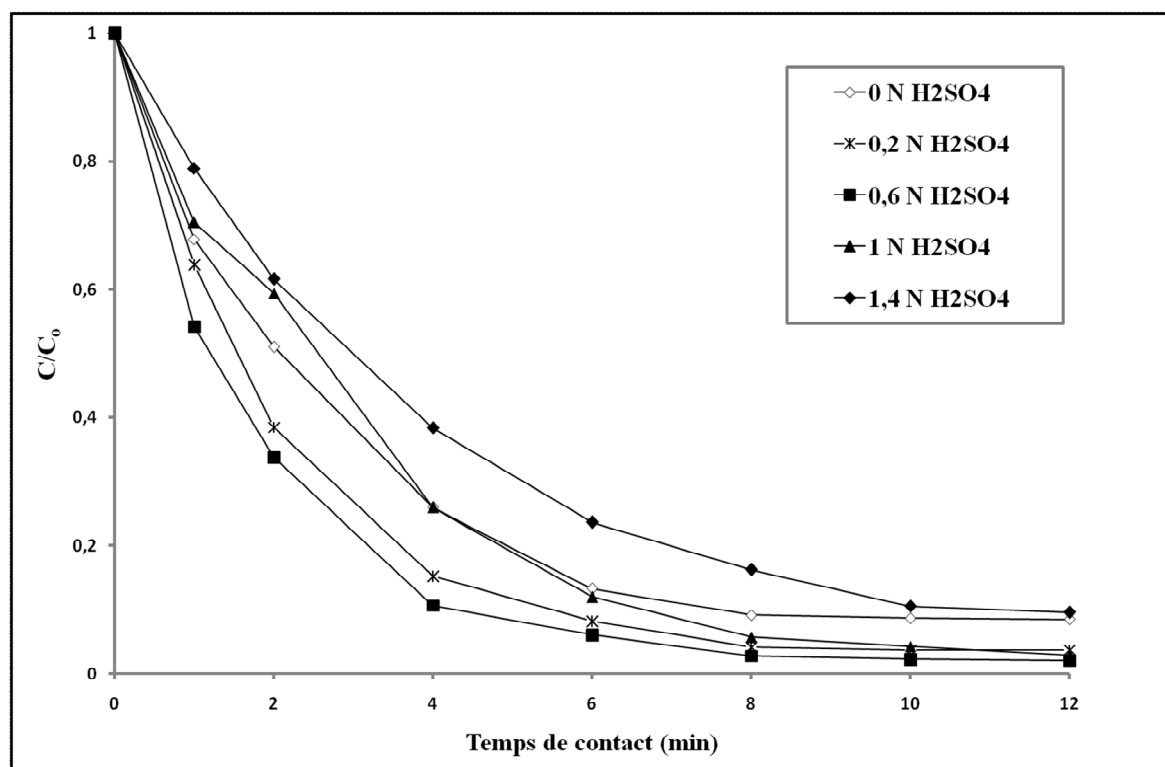


Figure II.12 : Effet de la concentration d'acide en phase externe sur l'extraction du colorant.

D'après cette figure, on remarque que la cinétique et l'efficacité d'extraction augmentent avec l'augmentation de la concentration d'acide en phase externe de 0 à 0,6N. Au delà de ces concentrations, la cinétique ralentit et l'efficacité diminue. Ceci est due à l'augmentation des ions SO_4^{2-} et HSO_4^- en phase externe, qui rivalisent avec les anions du colorant et ainsi réduisent le rendement d'extraction.

En outre, pour des concentrations élevées en acide, les globules de l'émulsion ont de grands diamètres d'où une diminution de l'aire interfaciale entre l'émulsion et la phase externe d'alimentation et, par conséquent, la diminution du rendement d'extraction [6]. Donc, une

concentration d'acide sulfurique de 0,6N en phase externe donnant un rendement d'extraction relativement meilleur de 97,89% pour un temps de contact de 12 minutes a été choisi pour la suite d'étude.

II.3.2.2. Effet du type d'acide en phase externe

Les paramètres opératoires utilisés sont identiques à ceux utilisés précédemment avec une concentration en acide de 0,6N dans la phase externe. L'effet du type d'acide présent dans la solution aqueuse externe sur l'extraction du NBN est montré dans la Figure II.13.

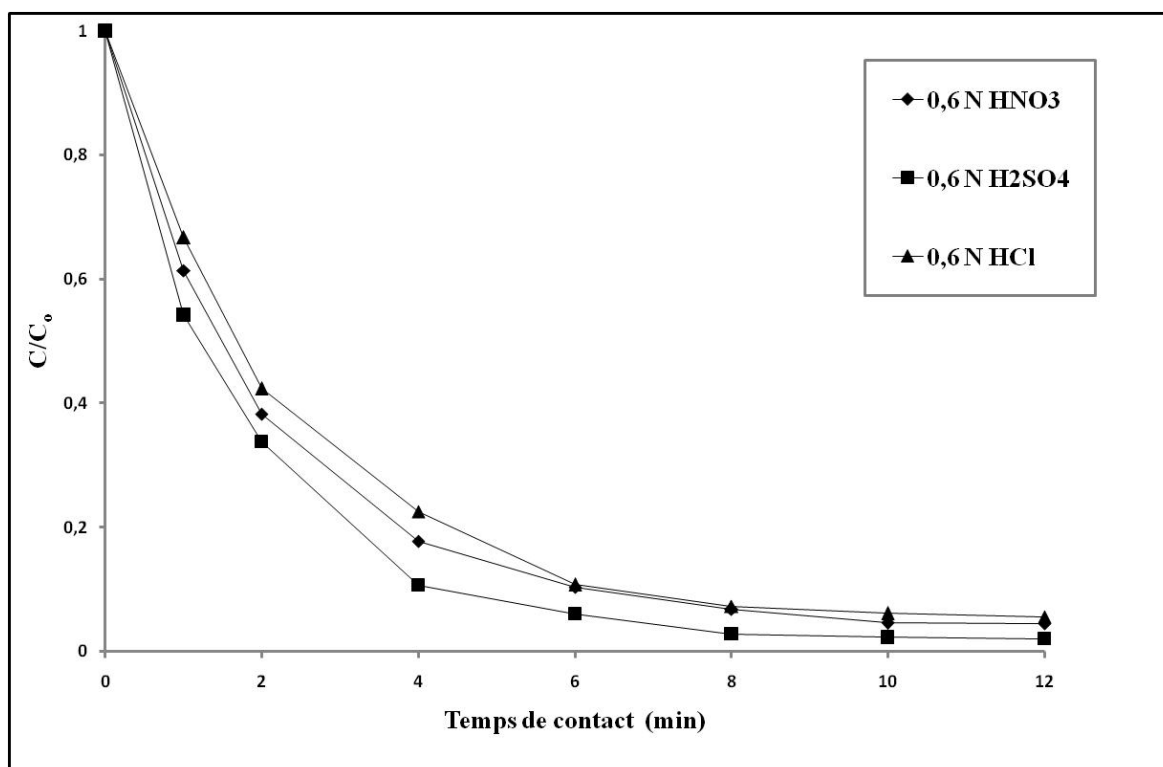


Figure II.13 : Effet du type d'acide en phase externe sur l'extraction du colorant.

Ces résultats montrent que pour les solutions de la phase externe préparées avec les différents acides (acide sulfurique, acide nitrique et acide chlorhydrique), la meilleure efficacité d'extraction est obtenue en utilisant l'acide sulfurique dans la phase externe. Une concentration de 0,6N en acide sulfurique dans la phase à traiter a été choisie pour les autres expériences.

II.3.2.3. Effet de la concentration de la phase interne

Les paramètres opératoires utilisés sont identiques à ceux utilisés précédemment avec une concentration en acide sulfurique de 0,6N dans la phase externe. Nous avons varié la

concentration d'acide (H_2SO_4) en phase interne de 0,1 à 2 N, et les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure II.14.

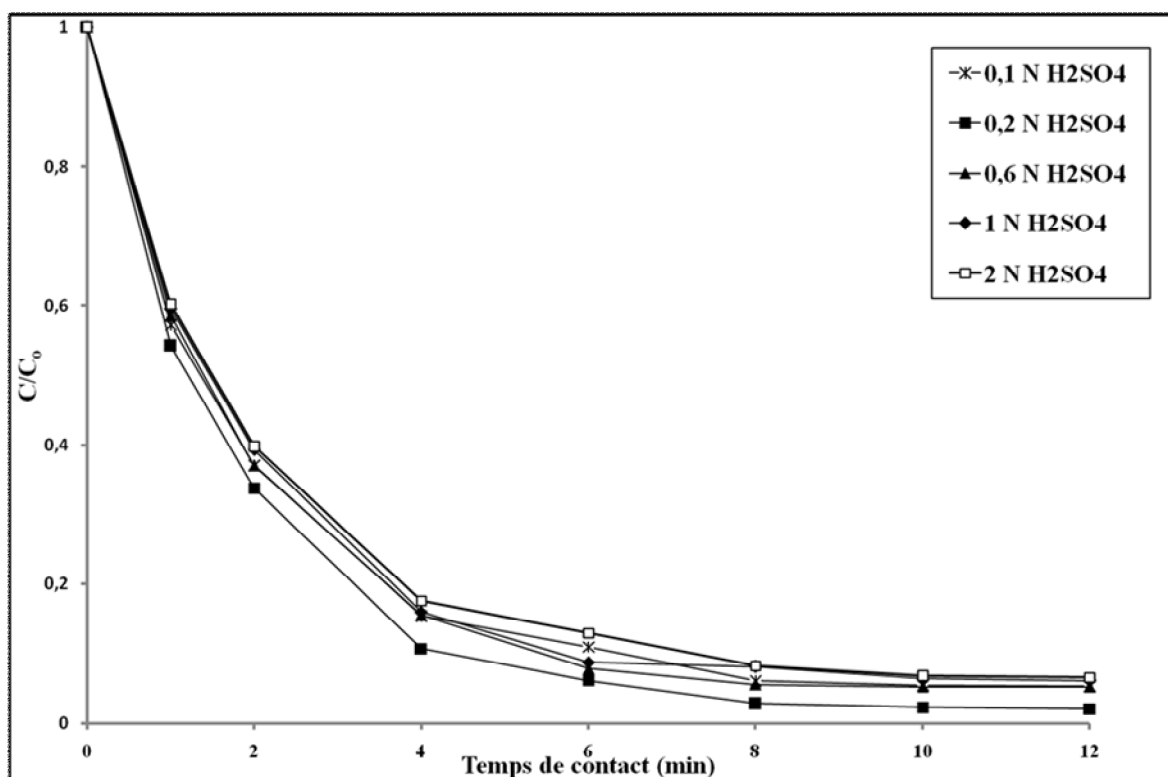


Figure II.14 : Effet de la concentration de la phase interne sur l'extraction du colorant.

Cette figure montre que l'efficacité d'extraction du colorant augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration de la phase interne de 0,1 jusqu'à 0,2N, puis elle diminue faiblement pour des concentrations supérieures à 0,2N.

L'augmentation de la concentration d'acide en phase interne implique une diminution du diamètre des globules de l'émulsion. Ce qui conduit à l'augmentation de l'aire interfaciale entre la phase externe et les globules d'émulsion et par conséquent une augmentation de l'efficacité d'extraction. Tandis qu'à des concentrations élevées en acide sulfurique ($> 0,2$ N) et en tenant compte de la stabilité de l'émulsion E/H, la diminution de l'efficacité d'extraction du NBN est due à la rupture de l'émulsion. Par conséquent, en tenant compte des résultats de la stabilité, une concentration de 0,2N en acide sulfurique a été utilisée dans la phase interne pour la suite de l'étude.

II.3.2.4. Effet du type de la phase interne

Les paramètres opératoires utilisés sont identiques à ceux utilisés précédemment avec une concentration en acide sulfurique de 0,2N en phase interne. En étudiant plusieurs types d'acide en phase interne tels que l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique. La Figure II.15 montre l'effet de type d'acide en phase interne sur l'extraction du colorant NBN.

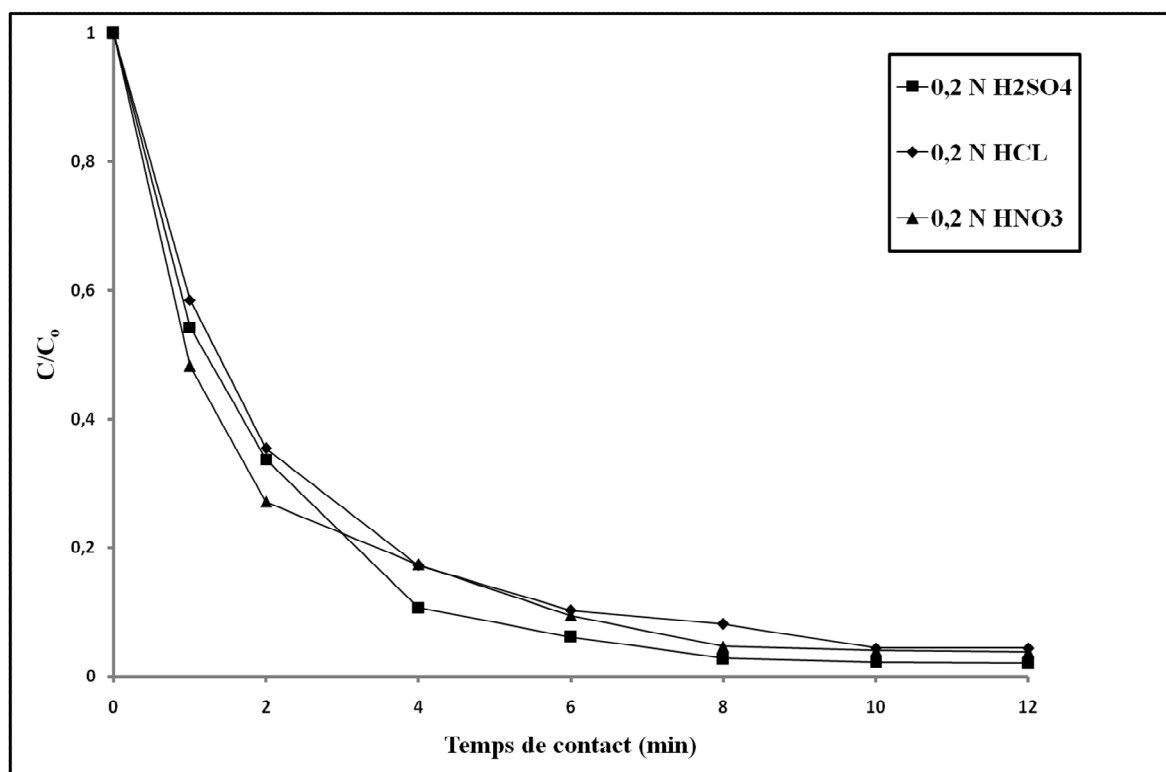


Figure II.15 : Effet du type de la phase interne sur l'extraction du colorant.

D'après cette figure, on peut dire que l'utilisation de l'acide sulfurique à 0,2N en phase interne montre une légère amélioration de la cinétique et de l'efficacité d'extraction du colorant NBN. Pour cela, l'acide sulfurique a été choisi pour les autres expériences.

II.3.2.5. L'effet de la concentration du tensioactif

La concentration du tensioactif est très importante pour la stabilité de la membrane liquide, le gonflement de l'émulsion et le taux d'élimination du colorant [16].

Les paramètres opératoires utilisés sont identiques à ceux utilisés précédemment avec l'utilisation de l'acide sulfurique en phase interne. Nous avons varié la concentration du

tensioactif de 4% à 12 % en masse. La Figure II.16 montre l'effet de la concentration du tensioactif (span 80) sur l'extraction du NBN.

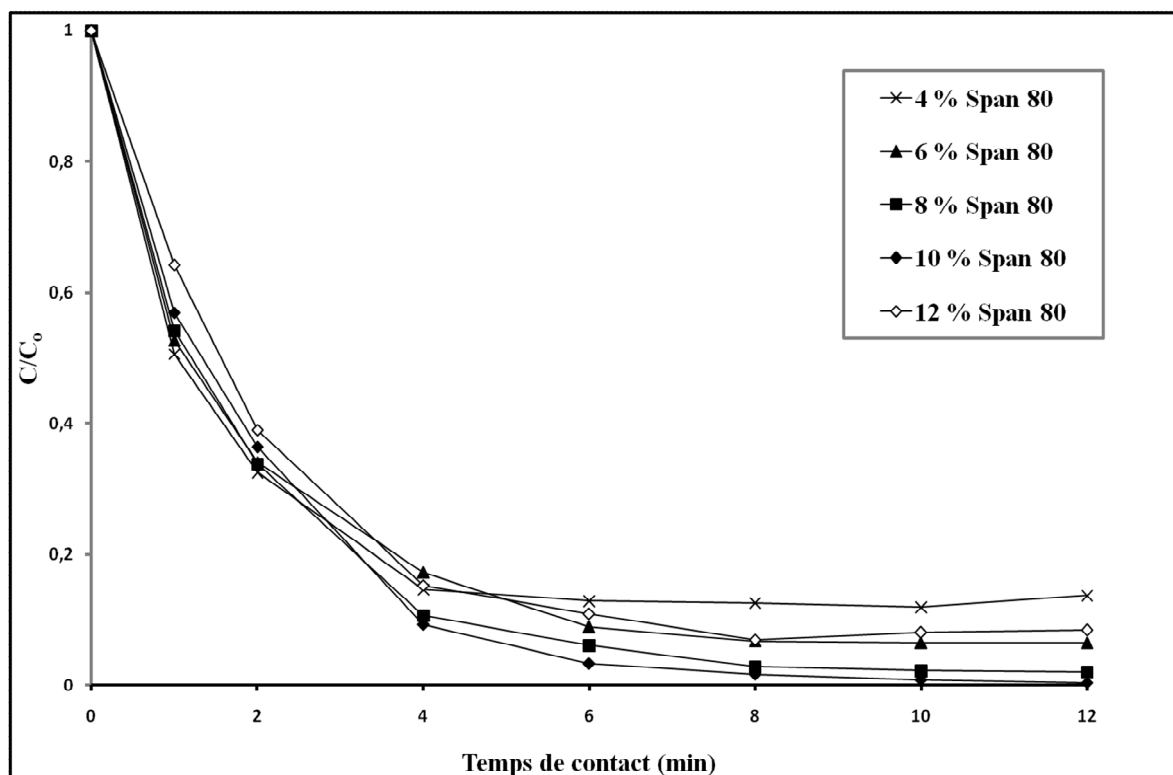


Figure II.16 : Effet de la concentration du tensioactif sur l'extraction du colorant.

D'après cette figure, on peut dire que l'augmentation de la concentration en Span 80 de 4 à 10% favorise la stabilité de l'émulsion et le rendement d'extraction du colorant. Pour des concentrations supérieures à 10%, la cinétique et le taux d'extraction diminuent. De même que les faibles concentrations en tensioactif conduisent à la rupture de l'émulsion, ce qui est probablement le facteur retardant le transport du colorant [15].

En outre, l'excès de tensioactif tend à augmenter la taille des globules de l'émulsion et également la viscosité et l'épaisseur de la membrane liquide d'où une résistance au transfert de matière, et de ce fait diminue le rendement d'extraction du NBN [16.17.18.19]. Pour obtenir un meilleur rendement d'extraction et une cinétique acceptable et pour des raisons économiques, on a choisi une concentration de 8% du tensioactif (Span 80) pour la suite de l'étude.

II.3.2.6. Effet de la concentration de l'extractant

Les paramètres opératoires utilisés sont identiques à ceux utilisés précédemment avec une concentration en tensioactif de 8% en masse.

Pour étudier l'effet de la concentration de l'extractant Aliquat 336 en phase organique (membrane) sur l'extraction du NBN, nous avons préparé différentes compositions de membrane avec les pourcentages massiques en extractant (Aliquat 336) qui sont les suivants : 1% ; 2% ; 3% et 4%. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure II.17.

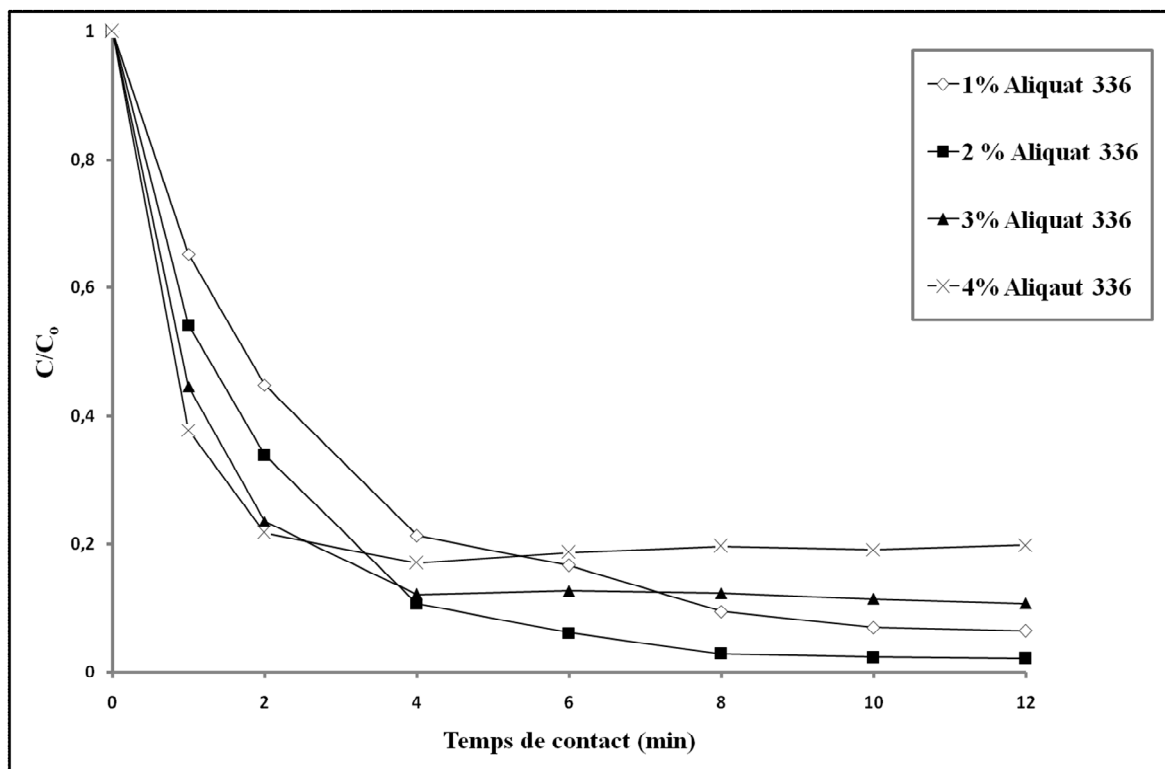


Figure II.17 : Effet de la concentration de l'extractant sur l'extraction du colorant.

Cette figure montre que l'accroissement de la concentration d'extractant augmente la cinétique et le transfert de matière, durant les premières minutes (< 4min) de temps de contact. Au delà de 4minutes, et pour des concentrations en extractant (> 2%), la cinétique devient lente et le taux d'extraction diminue. Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation du pourcentage massique en extractant en phase organique augmente la viscosité et le gonflement de la membrane entraînant une dilution de la phase aqueuse réceptrice et diminue l'efficacité d'extraction [7]. En plus, la stabilité de l'émulsion diminue en augmentant la concentration en extractant (Figure II.4). La meilleure valeur de la concentration en Aliquat 336 donnant une bonne stabilité et une meilleure efficacité d'extraction est égale à 2% (en masse).

II.3.2.7. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation joue un rôle majeur dans la cinétique d'extraction. L'effet de ce paramètre a été étudié pour une gamme de vitesse d'agitation comprise entre 100 et 300 tr/min. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.18.

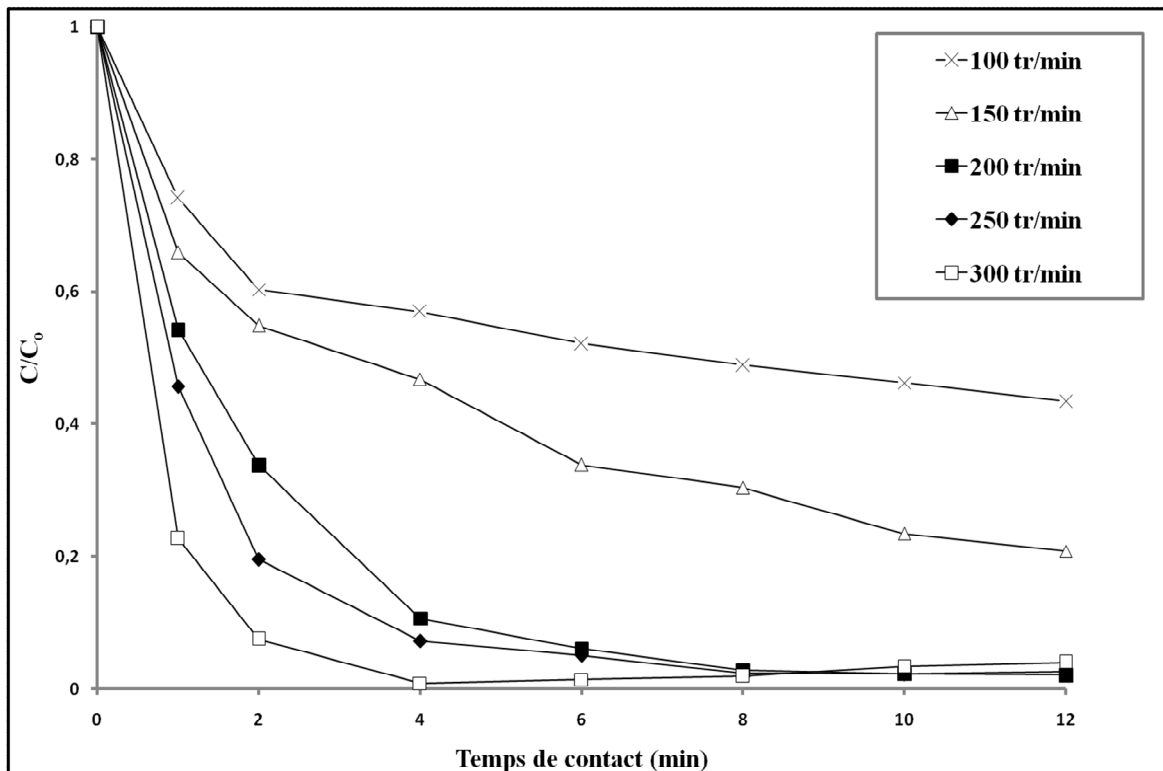


Figure II.18 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction du colorant.

D'après cette figure, on remarque qu'une augmentation de la vitesse d'agitation de 100 à 250 tr/min améliore la cinétique et l'efficacité d'extraction. Pour une vitesse d'agitation égale à 300 tr/min, le rendement d'extraction du NBN diminue légèrement pour un temps de contact supérieur à six minutes. L'augmentation de la vitesse d'agitation favorise le cisaillement des globules d'émulsion qui conduit à la formation de très petits globules. Ces derniers entraînent un accroissement de l'aire interfaciale et favorise un bon transfert de matière. Cependant, un accroissement de la vitesse d'agitation au-delà de 300tr/min est susceptible d'affecter la stabilité de l'émulsion (Figure II.10.) et diminue l'efficacité d'extraction [6.7.16.17].

En outre, Quelques chercheurs [11.20] ont indiqué que le gonflement osmotique de la membrane augmente avec l'accroissement de la vitesse d'agitation. Cependant, ce comportement n'a pas été observé dans notre étude. Ainsi, 200 tr/min est la vitesse d'agitation la plus appropriée pour l'extraction du NBN pour les autres expérimentations.

II.3.2.8. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane

Le rapport du volume de la phase interne sur la phase membrane a un effet significatif sur l'extraction par MLE. La variation du volume de la phase interne entraîne non seulement des changements des propriétés de l'émulsion, mais aussi affecte l'efficacité d'extraction [6.21]. Il doit choisir correctement ce rapport pour obtenir une émulsion stable et bien dispersée dans la phase aqueuse externe.

L'effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane a été étudié en variant ce rapport de 1/2 à 2 (le volume de la membrane a été fixé et celui de la phase interne a été varié). Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure II.19.

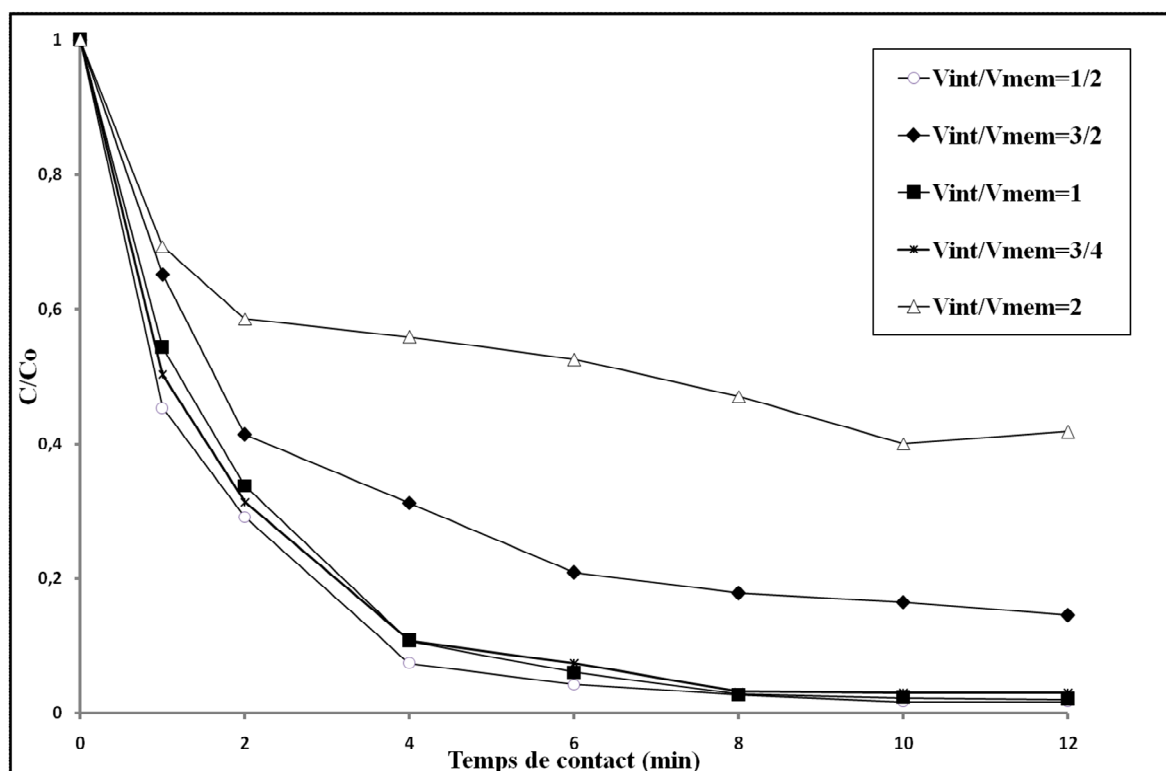


Figure II.19 : Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane sur l'extraction du colorant.

Cette figure indique que la cinétique et l'efficacité d'extraction sont meilleures pour des rapports volumiques de la phase interne sur la phase membrane comprise entre 1/2 et 1.

Pour des rapports supérieurs à 1, la cinétique devient lente et l'efficacité d'extraction diminue considérablement ($V_{int}/V_{mem} = 2$, Rendement=58.17%).

Une augmentation de la fraction volumique de la phase interne entraîne une augmentation de la viscosité de l'émulsion et conduit à la formation des globules de grandes tailles. Ceci conduit à une mauvaise distribution de l'émulsion dans la phase externe [21.22] et une diminution de la surface d'échange entre l'émulsion et la phase aqueuse à traiter. Un rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane de 1/1 a été choisi pour la suite de l'étude.

II.3.2.9. Effet du rapport de traitement

Le rapport de traitement est défini comme étant le rapport volumique de l'émulsion sur la phase d'alimentation à traiter. Ce rapport joue un rôle très important dans le contrôle du transfert de matière à travers la membrane. [17.23]

Des expériences ont été effectuées pour étudier l'effet de ce rapport sur l'extraction du NBN. Nous avons pris les rapports de traitement suivants : 10/200 ; 15/200 ; 20/200 ; 30/200 ; 40/200. Les résultats obtenus sont montrés sur la Figure II.20

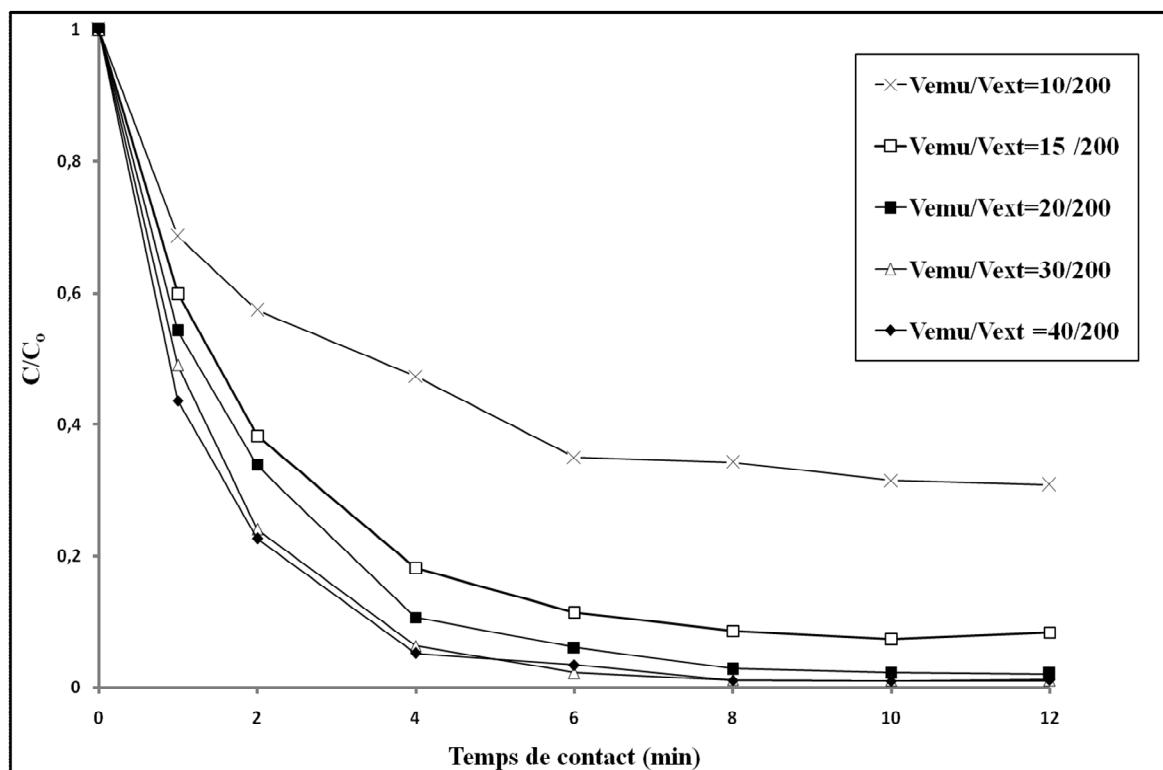


Figure II.20 : Effet du rapport de traitement sur l'extraction du colorant.

Les résultats obtenus montrent que l'accroissement du rapport de traitement améliore la cinétique et l'efficacité de l'extraction. Les résultats expliquent bien que plus le volume d'émulsion augmente, plus la quantité d'extractant est grande ce qui facilite le transport du colorant. De même qu'un grand volume d'émulsion est en faveur de la formation d'un grand nombre de globules, offrant une grande surface d'échange d'où un transfert meilleur.

Généralement, le rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe n'a pas un effet significatif sur la stabilité de l'émulsion parce que la rupture de la membrane augmente légèrement avec l'augmentation de ce rapport [8.23].

Les faibles rapports de traitement donnent des petits volumes d'émulsion pour extraire le soluté, ce qui est souhaitable d'un point de vue économique et pour assurer un maximum d'enrichissement [6]. Par conséquent, afin d'assurer une bonne dispersion d'émulsion dans la phase d'alimentation, un rapport de volume d'émulsion à la solution externe d'alimentation de 20/200 a été choisi comme meilleur rapport de traitement.

II.3.2.10. Effet du type de diluant

L'effet du type de diluant sur l'extraction du colorant NBN est montré dans la Figure II.21.

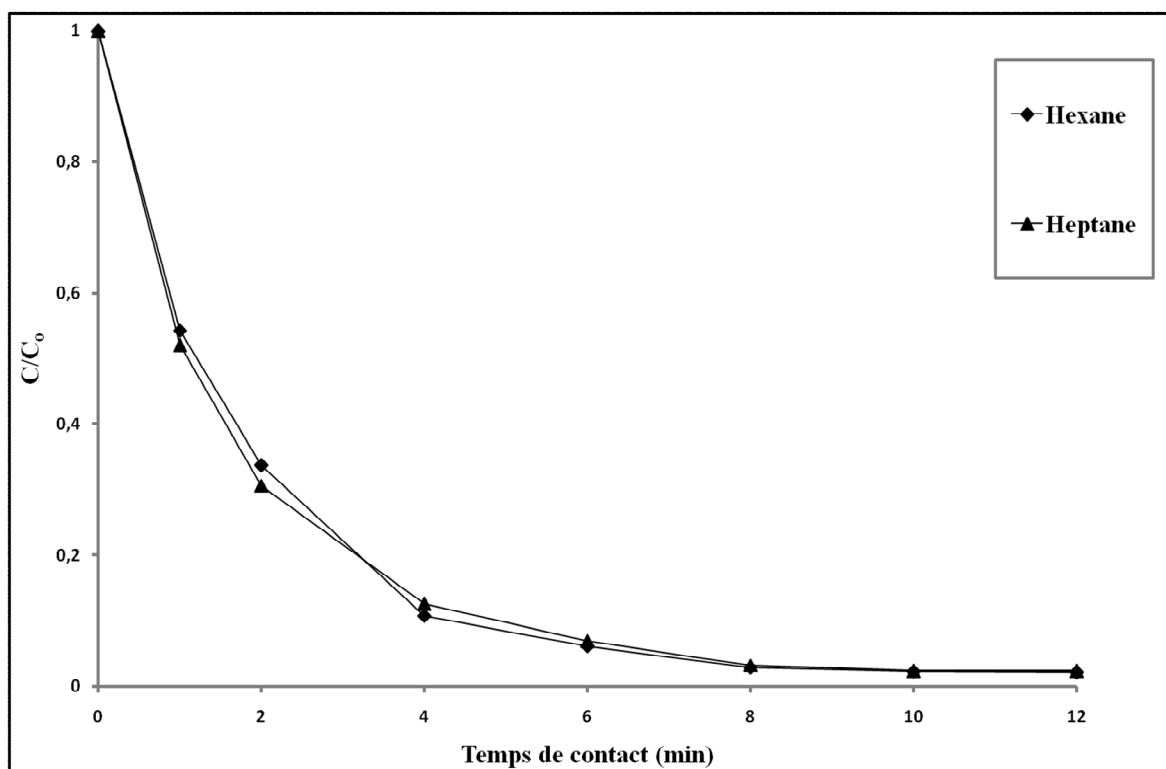


Figure II.21 : Effet du type de diluant sur l'extraction du colorant.

Cette figure montre que l'hexane et l'heptane ont le même effet sur la cinétique et l'extraction du NBN. Par contre, en tenant compte de la stabilité de l'émulsion, l'hexane a été choisi comme diluant pour les autres expériences.

II.3.2.11. Effet de la concentration initiale du colorant dans la phase externe

L'effet de la concentration initiale du Noir Bleu Naphtol dans la phase externe a été étudié. Les essais ont été réalisés pour les concentrations en colorant suivantes : 5; 10; 20; 80 et 100 mg/L. Les résultats de ces essais sont présentés sur la Figure II.22.

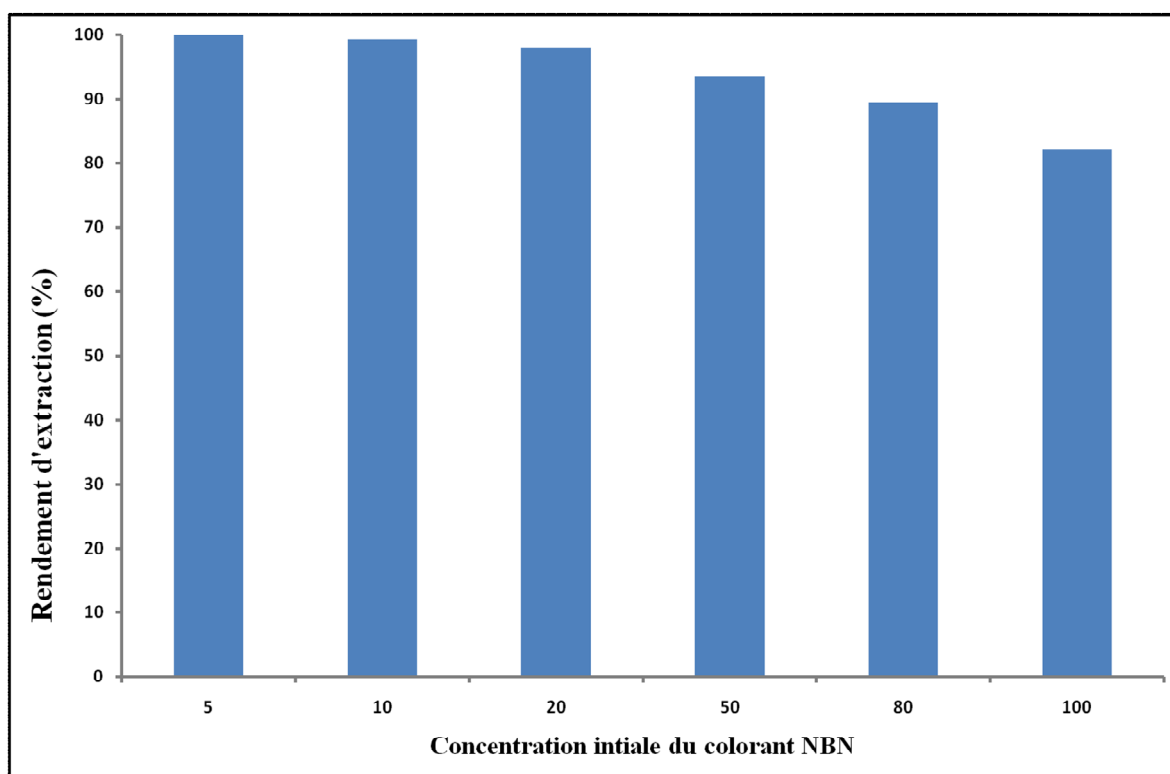


Figure II.22 : Effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité de l'extraction

Les résultats obtenus montrent que le rendement d'extraction de NBN augmente avec la diminution de la concentration initiale du colorant en phase externe. Ceci est en accord avec les travaux de recherche déjà entamés [10.12.22]. Cela montre aussi que le procédé de membrane liquide émulsionnée est efficace pour les solutions diluées. En outre, pour des concentrations élevées en colorant, la résistance au transfert de matière dans l'émulsion est importante [7.24]. En plus, le temps nécessaire pour l'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de la phase externe [6].

La concentration du colorant NBN donnant un rendement relativement meilleur est obtenue pour une valeur égale à 20mg/L avec un rendement d'extraction de 97,89 % et un temps de contact de 12 minutes.

II.3.2.12. Effet de la présence des sels en phase externe

Les sels peuvent être présents dans les eaux usées avec une diverse gamme de concentration et selon les différentes conditions de rejets industriels. Ces sels peuvent affecter l'efficacité d'extraction par (MLE) à cause du changement de la force ionique dans la phase externe à traiter et aussi affecte la stabilité de l'émulsion [25].

Dans le but d'étudier l'effet de la présence de sels en phase externe sur l'efficacité et la cinétique d'extraction du NBN par MLE, des expériences ont été réalisées pour différentes concentrations (de 0 à 20 mg/L) du chlorure de sodium (NaCl). Ce sel est censé être présent dans les eaux de rejets industriels. Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats sont représentés sur la Figure II.23

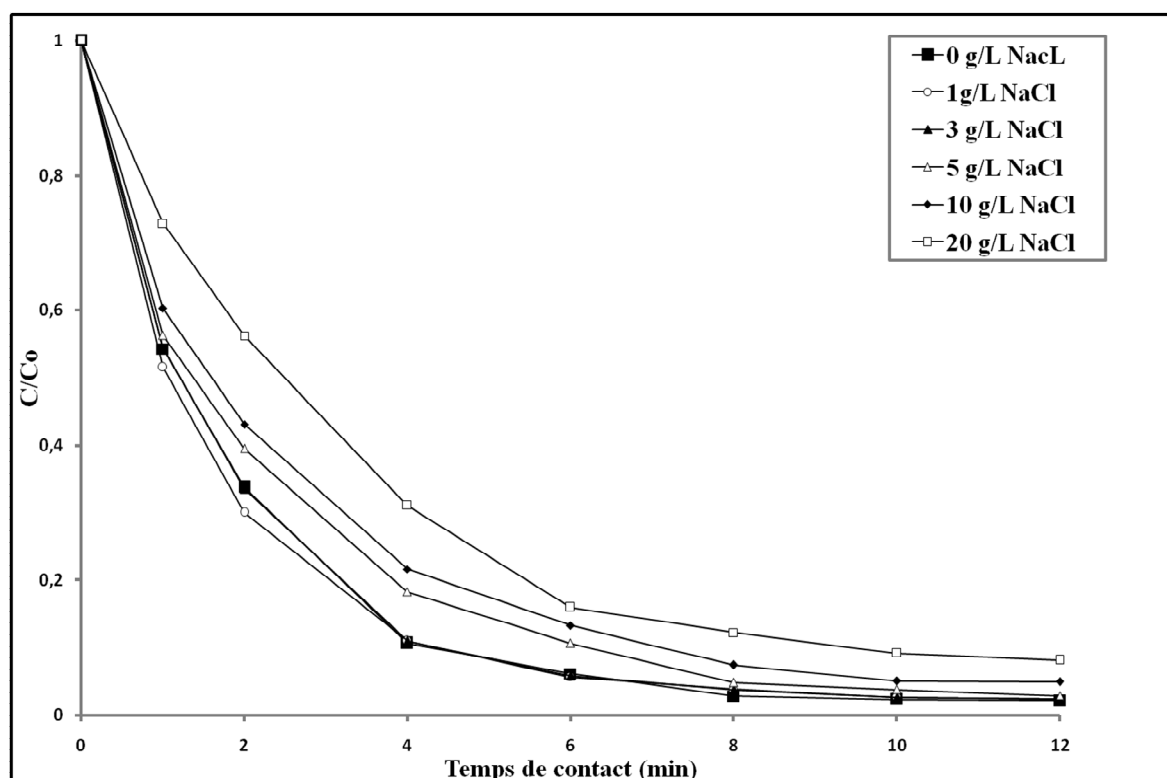


Figure II.23 : Effet de la présence de sel sur l'extraction du colorant.

Cette figure montre que la cinétique et l'efficacité d'extraction du colorant ne sont pas affectées par la présence du sel et cela jusqu'à une concentration en NaCl égale à 5 g/L.

Pour des concentrations supérieures à 10g/L en NaCl, la cinétique ralentit et le rendement d'extraction diminue. Ceci peut être expliqué par le fait que les ions chlorures en excès peuvent entrer en compétition avec l'anion du colorant et réduisent l'efficacité d'extraction.

II.3.2.13. Effet de la matrice naturelle

Dans le but d'étudier l'effet de la matrice naturelle sur l'extraction du NBN, le colorant NBN a été solubilisé dans l'eau minérale et l'eau de mer. Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats sont représentés sur la Figure II.24.

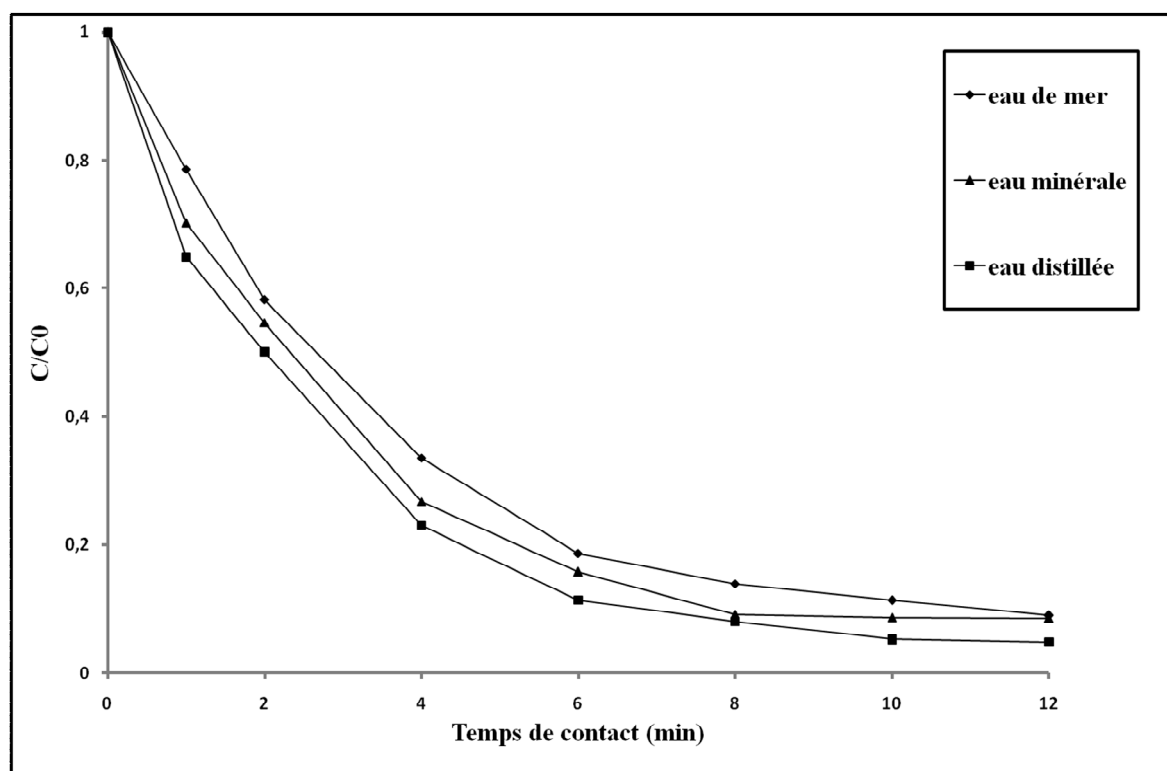


Figure II.24 : Effet de la matrice naturelle sur l'extraction du colorant.

Cette figure montre que l'efficacité d'extraction du colorant NBN obtenue par la dissolution du colorant dans l'eau distillée est légèrement supérieure à celle obtenue dans l'eau minérale et l'eau de mer. La cinétique d'extraction a pris la tendance suivante : eau distillée > eau minérale > eau de mer. Ceci montre que le procédé d'extraction par MLE présente un avantage très important car on peut l'utiliser pour l'élimination du colorant même

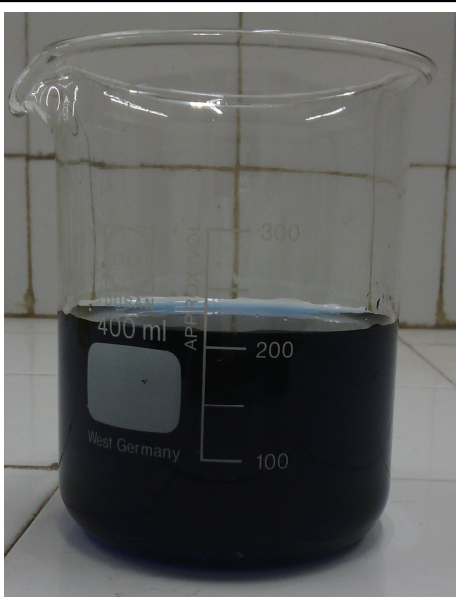
à partir des matrices complexes comme les eaux minérales et l'eau de mer ; ce qui est très intéressant.

CONCLUSION

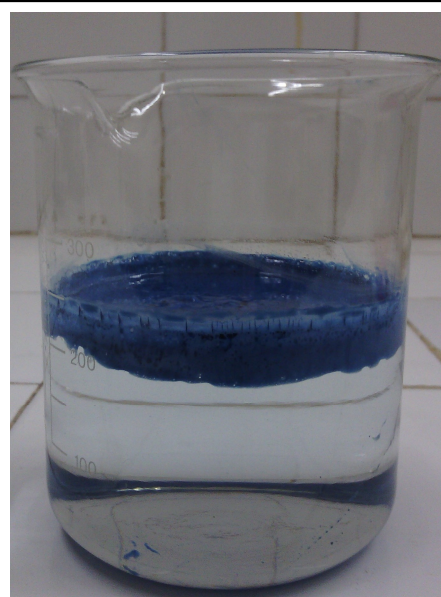
D'après cette étude on peut conclure que :

Les meilleures valeurs des paramètres opératoires influençant la cinétique et l'efficacité d'extraction par MLE et donnant un rendement d'extraction égale à 97,89 % pour un temps de contact de 12 minutes sont les suivantes :

- ✓ Temps d'émulsification: 5 min;
- ✓ Concentration d'acide H₂SO₄ en phase externe : 0,6N ;
- ✓ Concentration du Span 80: 8% (en masse);
- ✓ Concentration du Aliquat 336: 2% (en masse);
- ✓ Concentration de la phase interne (H₂SO₄): 0,2N;
- ✓ Rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1;
- ✓ Rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe:20/200;
- ✓ Diluant: hexane.
- ✓ Concentration initiale du colorant : 20mg/L ;
- ✓ Vitesse d'agitation : 200tr/min



a) Solution à traiter



b) Solution après extraction

Figure II.25 : Extraction du colorant NBN en phase aqueuse.

Dans les meilleures conditions expérimentales, l'efficacité d'extraction du NBN n'est pas affectée en présence de NaCl jusqu'à 5 g/L. Pour des concentrations élevées en sel (10-20 g/L), le rendement d'extraction diminue graduellement.

L'extraction par MLE présente un potentiel étendu pour l'élimination du colorant à partir des matrices complexes comme les eaux minérales et l'eau de mer.

L'extraction par membrane liquide émulsionnée est une technique efficace pour l'élimination des colorants organiques.

Références bibliographiques

- [1] A. Z. Bouyakoub, S. Kacha, R. Ouhib, S. Bellebia, B. Lartiges ; Traitement combiné d'un effluent textile contenant des colorants des réactifs par coagulation-floculation et électroflotation ; *Revue des sciences de l'eau* 23 (2010) 89-103.
- [2] M.E.H. Samar, D. Pareau, A. Chesne, G. Durand ; Membranes liquides échangeuses de cations : application à l'extraction du nickel; *Bulletin de la Société Chimique de France* 129 (1992) 259-264.
- [3] Y. Park, A.H.P. Skelland, L. J. Forney, J.H. Kim; Removal of phenol and substituted phenols by newly developed emulsion liquid membrane process; *Water Research* 40 (2006) 1763 – 1772.
- [4] B.S. Chanukya, N. K. Rastogi; Extraction of alcohol from wine and color extracts using liquid emulsion membrane; *Separation and Purification Technology* 105 (2013) 41–47.
- [5] A.H.P. Skelland, X.M. Meng; A New Solution Problems by to Emulsion Liquid Membrane Non-Newtonian Conversion. *AIChE Journal*; 42 (1996) 547-561.
- [6] A. Dâas, O. Hamdaoui; Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane. *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 973–981.
- [7] M. Chiha, O. Hamdaoui, F. A. chekkat, C. Périer; Study on ultrasonically assisted emulsification and recovery of copper (II) from wastewater using an emulsion liquid membrane process; *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 318–325
- [8] M. Djenouhat, O. Hamdaoui, M. Chiha., M.H. Samar; Ultrasonication-assisted preparation of water-in-oil emulsions and application to the removal of cationic dyes from water by emulsion liquid membrane Part 1: Membrane stability; *Journal of Separation and Purification Technology* 62 (2008) 636 – 641.
- [9] S. Bouranene, M.E.H. Samar. A. Abbaci; Extraction of cobalt and lead from wastewater using a liquid surfactant membrane emulsion ; *Acta Chimica Slovenica* 50 (2003) 663–675.
- [10] L. Bahloul, M. E. H Samar; Extraction par membrane liquide émulsionnée des colorants cationiques bleu de méthylène et méthyle violet en phase aqueuse ; *Mémoire de Magister ; Université Badji Mokhtar-Annaba ; 2007.*
- [11] M. Chiha, M. H. Samar, O. Hamdaoui; Extraction of chromium (VI) from sulphuric acid aqueous solutios by liquide surfactant membrane (LSM); *Journal of Desalination* 194 (2006) 69-80.
- [12] S. Venkatesan, M.S Begum, K.M; Emulsion liquid membrane pertraction of benzimidazole using a room temperature ionic (RTIL) carrier; *Journal of Chemical Engineering* (2008).

- [13] S.Venkatesan, M.S. Begum, K. M; Emulsion liquid membrane pertraction of imidazole from dilute aqueous solutions by Aliquat-336 mobile carrier; *Journal of Desalination* 236 (2009) 65–77.
- [14] N.Brahmia, M. E. H. Samar; Extraction du 4-chlorophénol par membrane liquide émulsionnée Modélisation par les plans d'expériences; Mémoire de magister; Université Badji Mokhtar -Annaba ; 2005.
- [15] W. Peng, H. Jiao, H. Shi, C. Xu; The application of emulsion liquid membrane process and heat-induced demulsification for removal of pyridine from aqueous solutions; *Desalination* 286 (2012) 372–378.
- [16] N. Othman, S.N. Zailani, N. Mili, Recovery of synthetic dye from simulated wastewater using emulsion liquid membrane process containing tri-dodecyl amine as a mobile carrier, *Journal of Hazardous Materials* 198 (2011) 103– 112.
- [17] J-Q. Shen, W-P. Yin, Y-X. Zhao, L-J. Yu; Extraction of alanine using emulsion liquid membranes featuring a cationic carrier; *Journal of Membrane Science* 120 (1996) 45-53.
- [18] R. Chakraborty, S. Datta; Extraction of Td (IV) by liquid surfactant membrane; *Hydrometallurgy* 43 (1996) 169-174.
- [19] B.S. Chanukya, Navin K. Rastogi, Extraction of alcohol from wine and color extracts using liquid emulsion membrane, *Separation and Purification Technology* 105 (2013) 41–47
- [20] T. Kaghazchia, A. Kargaria, R. Yegania, A. Zareb; Emulsion liquid membrane pertraction of L-lysine from dilute aqueous solutions by D2EHPA mobile carrier; *Journal of Desalination* 190 (2006) 161-171.
- [21] R. A. Kumbasar; Transport of cadmium ions from zinc plant leach solutions through emulsion liquid membrane-containing Aliquat 336 as carrier; *Separation and Purification Technology* 63 (2008) 592–599.
- [22] R. A. Kumbasar; Selective extraction and concentration of cobalt from acidic leach solution containing cobalt and nickel through emulsion liquid membrane using PC-88A as extractant, *Separation and Purification Technology* 64 (2009) 273–279.
- [23] M. Djenouhat, O. Hamdaoui, M. Chiha, M.E. H. Samar; Ultrasonication-assisted preparation of water-in-oil emulsions and application to the removal of cationic dyes from water by emulsion liquid membrane Part 2. Permeation and stripping; *Separation and Purification Technology* 63 (2008) 231–238.
- [24] S.C. Lee, J.H. Chang, B.S. Ahn, W.K. Lee; Mathematical modeling of silver extraction by an emulsion liquid membrane process; *Journal of Membrane Science* 114 (1996) 171–185.

- [25] J. Yan, R. Pal; Effects of aqueous-phase acidity and salinity on isotonic swelling of W/O/W emulsion liquid membranes under agitation conditions; *Journal of Membrane Science* 244 (2004) 193–203.

Chapitre III :

*Extraction d'un médicament
anti-inflammatoire*

*non stéroïdien (Ibuprofène) par
Membrane Liquide Émulsionnée*

CHAPITRE III
EXTRACTION D'UN MEDICAMENT
ANTI-INFLAMMTOIRE NON-
STEROIDIEN (IBUPROFÈNE) PAR MEMBRANE
LIQUIDE EMULSIONNEE

III.1. INTRODUCTION

La présence des médicaments dans les eaux est un effet secondaire non voulu de l'usage auxquels ils sont destinés. Afin que les substances puissent développer l'effet prévu sur le corps, un nombre suffisant de molécules intactes de médicament doit pénétrer dans les cellules malades, avant qu'elles ne soient réduites par les processus biochimiques du corps à un grand nombre de produits, résultant d'une transformation par le métabolisme. Pour atteindre ce but, les médicaments verront leur stabilité optimisée. Ceci comporte deux conséquences, la première étant que les médicaments ne seront pas complètement métabolisés dans le corps humain, mais en grande majorité évacués par l'urine, pénétrant ainsi dans les eaux usées; par ailleurs, la stabilité recherchée de la molécule rend plus difficile son élimination biologique dans nos stations d'épuration. De nombreux médicaments analysés jusqu'à présent, ne seront pas éliminés et d'autres le seront seulement partiellement. Passé l'évacuation des stations d'épuration, les molécules stables atteignent les rivières et les lacs, pouvant ainsi se frayer un chemin dans l'eau souterraine et revenir vers les hommes sous forme d'eau potable [1].

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'extraction par membrane liquide émulsionnée d'un médicament anti-inflammatoire non stéroïdien à partir de solution aqueuse. L'Ibuprofène (IBP) a été choisi comme polluant modèle dans cette étude. L'émulsion E/H a été préparée en employant le Span 80 comme tensioactif nonionique et l'Aliquat 336 comme extractant dans de l'hexane comme diluant et une phase aqueuse interne (de désextraction) de chlorure de potassium. Les effets des conditions expérimentales tels que la concentration et le type d'acide dans la phase externe, la concentration et le type d'acide dans la phase interne, la concentration du tensioactif, la concentration de l'extractant, la vitesse d'agitation, les rapports

volumiques de la phase interne sur la phase organique et de l'émulsion sur la phase externe, le type de diluant, la concentration initiale en ibuprofène, la présence de sel et l'effet de la matrice naturelle sur l'efficacité d'extraction de l'ibuprofène (IBP) sont étudiés.

III.2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

III.2.1. Réactifs et matériels

Dans cette étude, en plus des réactifs employés dans l'étude précédente, on a utilisé les réactifs suivants:

- Kérosène (Fluka) : masse volumique 0,78g/mL, viscosité 2-2,2 cP, constante diélectrique 0,02
- Chlorure de potassium KCl (Schalau): masse molaire 74,56 mg/L.
- Chlorure de calcium CaCl₂ (Schalau) : masse molaire 111,02 mg/L.
- Tert-butanol (méthyl-2 propanol-2) : Biochem-Chemopharma.
- L'acide hypochlorique HClO (Biochem Chemopharma). Concentré à 70-72%.

Les réactifs ont été utilisés sans purification préalable et la préparation de toutes les solutions a été réalisée en utilisant de l'eau distillée.

▪ **Ibuprofène sel de sodium**

L'ibuprofène (IBP) sel de sodium de marque Sigma-Aldrich et utilisé comme polluant modèle dans cette étude. Bien que l'IBP se trouve à des concentrations s'étendant du ng/l jusqu' au μ g/l dans l'eau, nous avons pris de fortes concentrations pour vérifier la performance du procédé de MLE. La limite de solubilité d'IBP est de 100 mg/ml [2.3]. Le pKa de l'IBP est de 4,9. La structure moléculaire d'IBP du sel de sodium est montrée dans la Figure III.1.

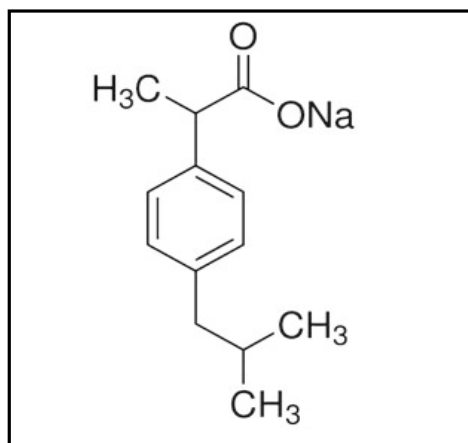


Figure III.1 : Structure moléculaire de l'ibuprofène sel de sodium.

III.2.2. Méthodes

III.2.2.1. Préparation de l'émulsion

La phase organique (la membrane) choisie est constituée de quantités adéquates de tensioactif (Span 80) et d'extractant (Aliquat 336) solubilisées dans un diluant (hexane ou heptane, ou kérosène). Les constituants de la membrane sont mélangés sous une agitation modérée à l'aide d'un barreau magnétique pour obtenir une solution homogène. La phase aqueuse interne est une solution de KCl (ou NaCl ou CaCl₂).

L'émulsion E/H a été obtenue par l'émulsification d'un volume de la phase organique avec un volume de la phase aqueuse interne à l'aide de l'homogénéiseur PHILIPS HR1364 pendant un temps fixe.

III.2.2.2. Extraction de l'ibuprofène

La méthode de détermination de la concentration de l'ibuprofène dans la solution aqueuse est basée sur la courbe d'étalonnage (Figure III.1) obtenue selon la loi de Beer-Lambert dont l'équation est la suivante : [C (mg/L) = 0,092 A (absorbance) + 0,03; R²=0.999].

Un volume de l'émulsion E/H préparée a été dispersé à vitesse modérée dans un volume de 200 mL de la phase aqueuse externe contenant le polluant (IBP), le tout est contenu dans un bécher de 400 mL. Le contenu du bécher est agité pour disperser l'émulsion dans la phase externe. L'agitateur mécanique (Janke & Kunkel, RW20) utilisé est équipé d'un propulseur à quatre lames inclinées à 45°, de 5 cm de diamètre. Pendant l'extraction et à des intervalles de temps prédéterminés, la solution de la phase externe a été analysée pour déterminer la concentration restante d'ibuprofène à l'aide d'un spectrophotomètre visible (Jenway) dont la résolution de la longueur d'onde est de 1 nm et la largeur de la bande est de 0,5 nm réglée à la longueur d'onde correspondante à l'absorbance maximale d'ibuprofène (λ_{\max} =224nm).

l'efficacité d'extraction est calculée par l'équation suivante :

$$\text{Efficacité d'extraction}(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \dots\dots\dots(1)$$

Où :

C₀ : Concentration initiale de l'ibuprofène dans la phase aqueuse externe.

C : Concentration de l'ibuprofène dans la phase aqueuse extrême à temps quelconque.

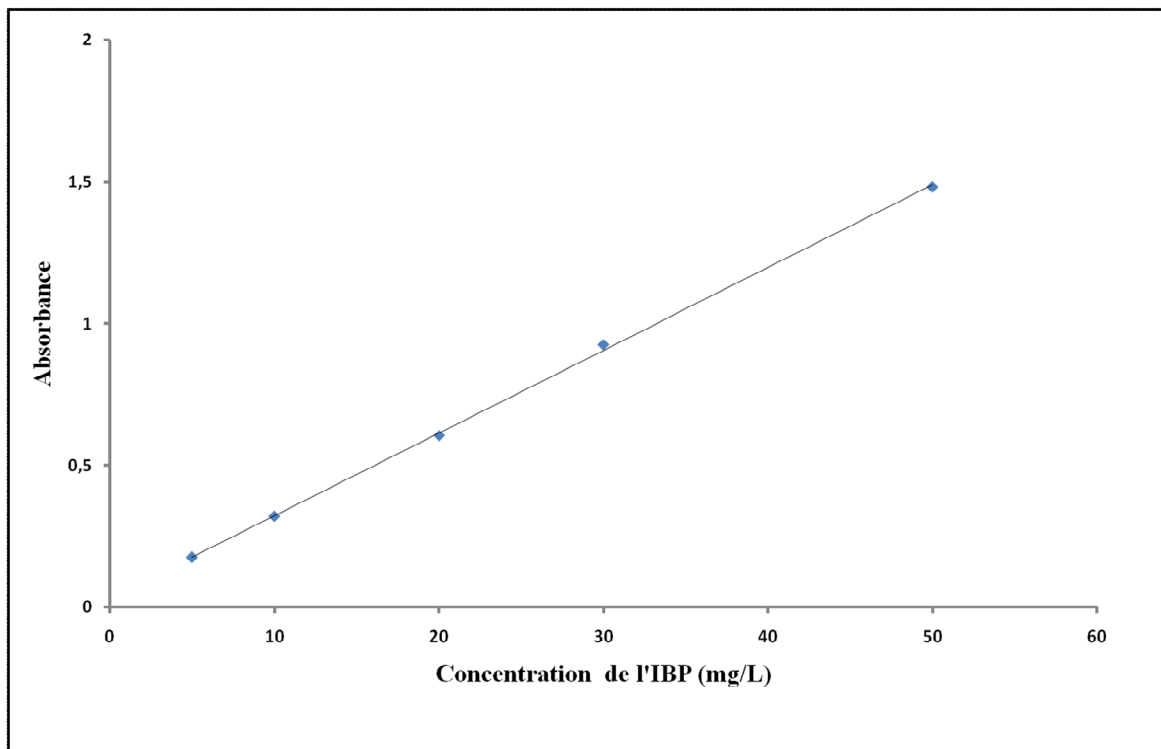


Figure III.2 : Courbe d'étalonnage de l'ibuprofène ($\lambda_{\max}=224$).

Le spectre représentant l'absorbance de la solution en fonction de la longueur d'onde est montré sur la Figure suivante (III.3.).

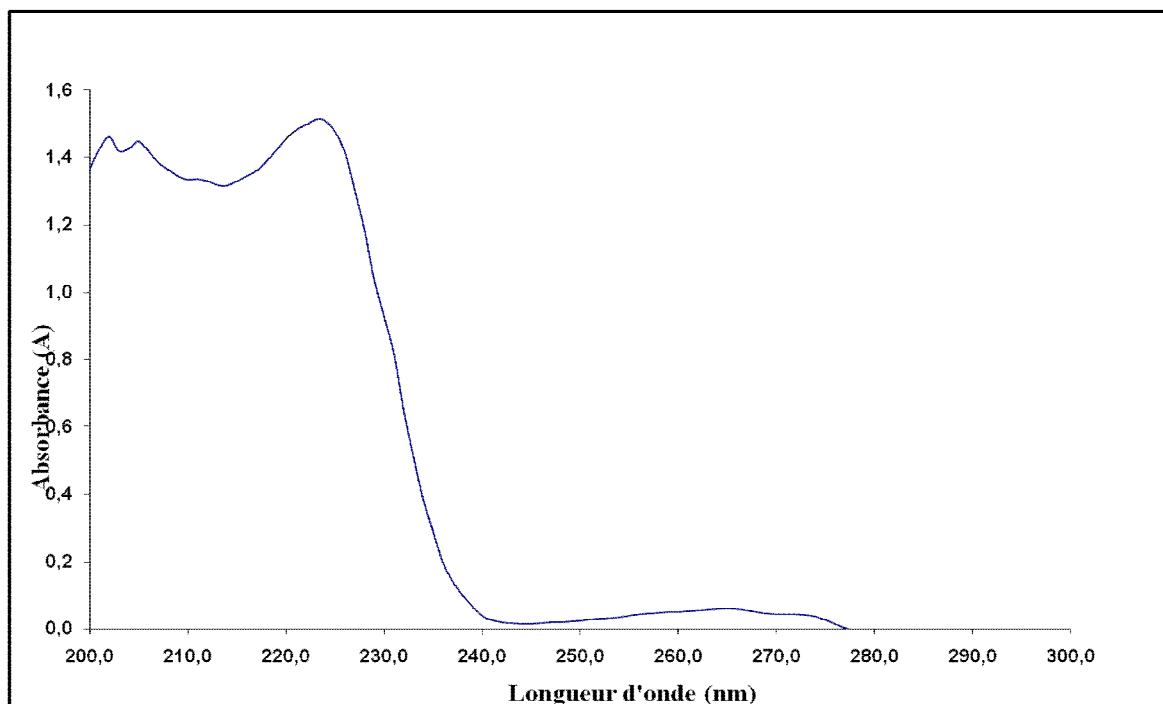


Figure III.3: L'absorbance de l'ibuprofène en fonction de la longueur d'onde**III.2.2.3. Desémulsification**

Une fois l'extraction terminée, le contenu de bécher est laissé au repos (décantation) pour séparer l'émulsion de la phase aqueuse externe par différence de densité. La rupture de l'émulsion a été réalisée par l'addition de 5 mL de tert-butanol (2-méthyl-2-propanol) à l'émulsion épuisée. Le mélange (tert-butanol et l'émulsion E/H) est agité et ensuite versé dans une ampoule à décanter. La phase membrane et la phase interne chargée en ibuprofène sont séparées par différence de densité dans l'ampoule. La concentration de l'ibuprofène dans la phase interne est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre visible (Jenway).

L'efficacité de dés-extraction de l'ibuprofène dans la phase interne est calculée en utilisant l'équation (1) établie à partir d'un bilan de matière :

$$\text{Efficacité de dés-extraction}(\%) = \frac{C_{f\text{int}} \cdot V_{\text{int}}}{C_{0\text{ext}} \cdot V_{0\text{ext}} - C_{f\text{ext}} \cdot V_{f\text{ext}}} * 100 \dots \dots \dots (2)$$

$C_{0\text{ext}}$: Concentration initiale de l'ibuprofène dans la phase externe.

$C_{f\text{ext}}$: Concentration finale de l'ibuprofène dans la phase externe.

$C_{f\text{int}}$: Concentration finale de l'ibuprofène dans phase interne.

$V_{0\text{ext}}$: Volume initial de la phase externe.

$V_{f\text{ext}}$: Volume final de la phase externe.

$V_{f\text{int}}$: Volume final de la phase interne.

III.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS**III.3.1. Etude de l'extraction de l'ibuprofène par membrane liquide émulsionnée**

Les paramètres influençant l'extraction de l'ibuprofène tels que la concentration et le type d'acide dans la phase externe (alimentation), la concentration et le type d'acide dans la phase interne, la concentration du tensioactif dans la phase organique, la concentration d'extractant, la vitesse d'agitation, les rapports volumiques de la phase interne sur la phase membrane et de l'émulsion sur la phase externe, la concentration initiale du colorant dans la phase externe, la présence du sel dans la phase externe, le type de diluant et l'effet de la matrice naturelle ont été étudiés.

III.3.1.1. Effet de la concentration d'acide en phase externe

Toutes les expériences ont été réalisées à la température ambiante, le volume de l'émulsion est de 20 mL et celui de la phase externe est de 200 mL. Une concentration en Span 80 de 8% en masse, une concentration en extractant de 3% en masse, l'hexane comme diluant, des rapports volumiques de la phase interne sur la phase membrane de 1 et de l'émulsion sur la phase externe de 20/200, une concentration de la phase interne de 0,1N en KCl, le temps d'émulsification égale à 5 minutes et une vitesse d'agitation de 200 tr/min.

La concentration initiale de l'ibuprofène égale à 50 mg/L est dissoute dans une solution d'acide sulfurique à 0,1 N.

Pour éviter le problème du gonflement de la membrane et explorer uniquement le rôle significatif de la concentration d'acide H_2SO_4 dans la phase externe pendant le transport du soluté dans le système MLE [4], l'effet de la concentration en acide sulfurique dans la phase externe sur l'extraction d'ibuprofène a été étudié et cela pour différentes concentrations d'acide (de 0 à 2N). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.4.

Pour suivre la cinétique et l'efficacité d'extraction nous avons procédé à des prélèvements de la phase externe pour des temps de contact variant de 1 à 18 minutes.

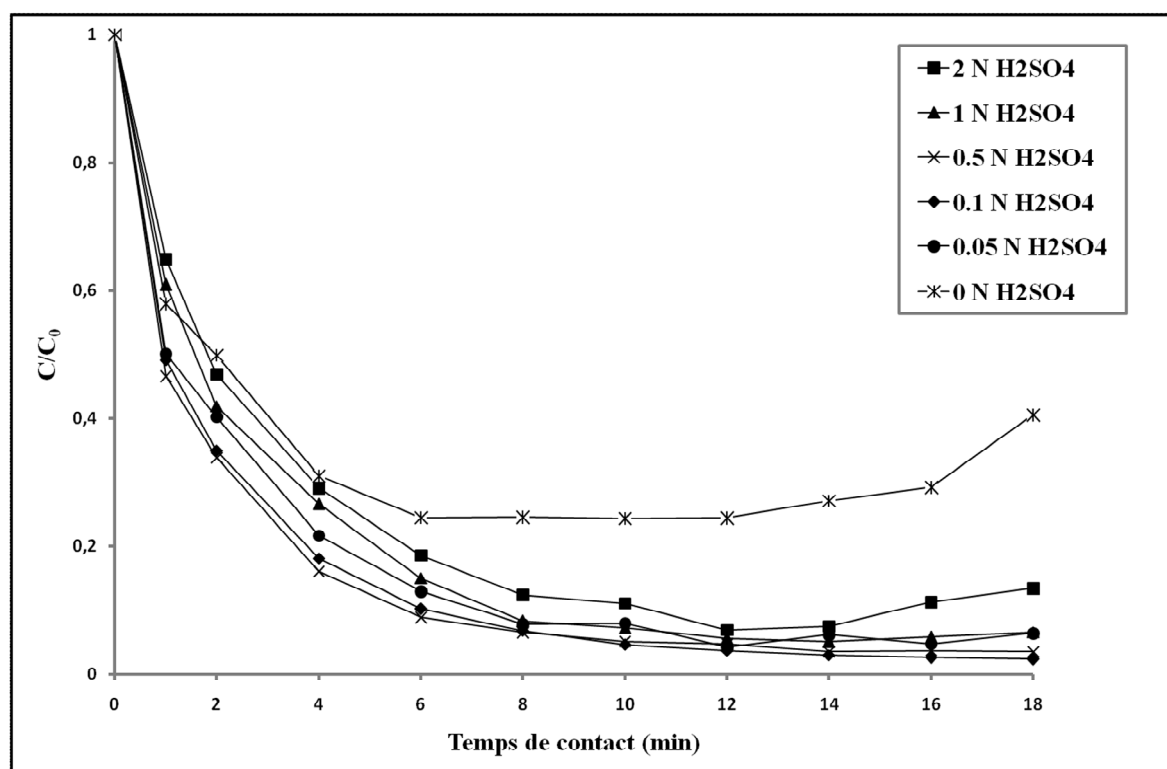


Figure III.4 : Effet de la concentration d'acide en phase externe sur l'extraction de l'IBP.

D'après cette figure, on peut dire que l'augmentation de la concentration l'acide de 0 jusqu'à 0,1 N en phase externe augmente la cinétique et l'efficacité d'extraction. De 0,1 N jusqu'à 0,5N, l'extraction n'est pas affectée. Pour des concentrations élevées d'acides (>0.5N), la cinétique et l'efficacité d'extraction diminuent en raison de la rupture de l'émulsion. Ceci pourrait être dû au fait que Les concentrations très élevées d'acide réduisent les propriétés du tensioactif [5], ce qui conduit à la déstabilisation de l'émulsion et la diminution de l'efficacité d'extraction.

Il est observé que l'absence d'acide sulfurique en phase externe provoque le phénomène du gonflement et conduit à la rupture de l'émulsion, ce qui diminue l'efficacité d'extraction. Ce transport de l'eau de la phase externe à la phase interne est principalement conduit par la différence de la pression osmotique entre la phase externe et la phase interne [4.6]. Ainsi, pour obtenir une meilleure efficacité d'extraction, une concentration d'acide en phase externe égale à 0,1 N a été choisie pour la suite de l'étude.

III.3.1.2. Effet de type d'acide en phase externe

Les paramètres opératoires utilisés sont identiques à ceux utilisés précédemment. Des solutions d'acide (H_2SO_4), d'acide chlorhydrique (HCl) et d'acide perchlorique (HClO) à la concentration 0,1 N ont été utilisées pour étudier l'effet du type d'acide en phase externe sur l'efficacité d'extraction. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III.5.

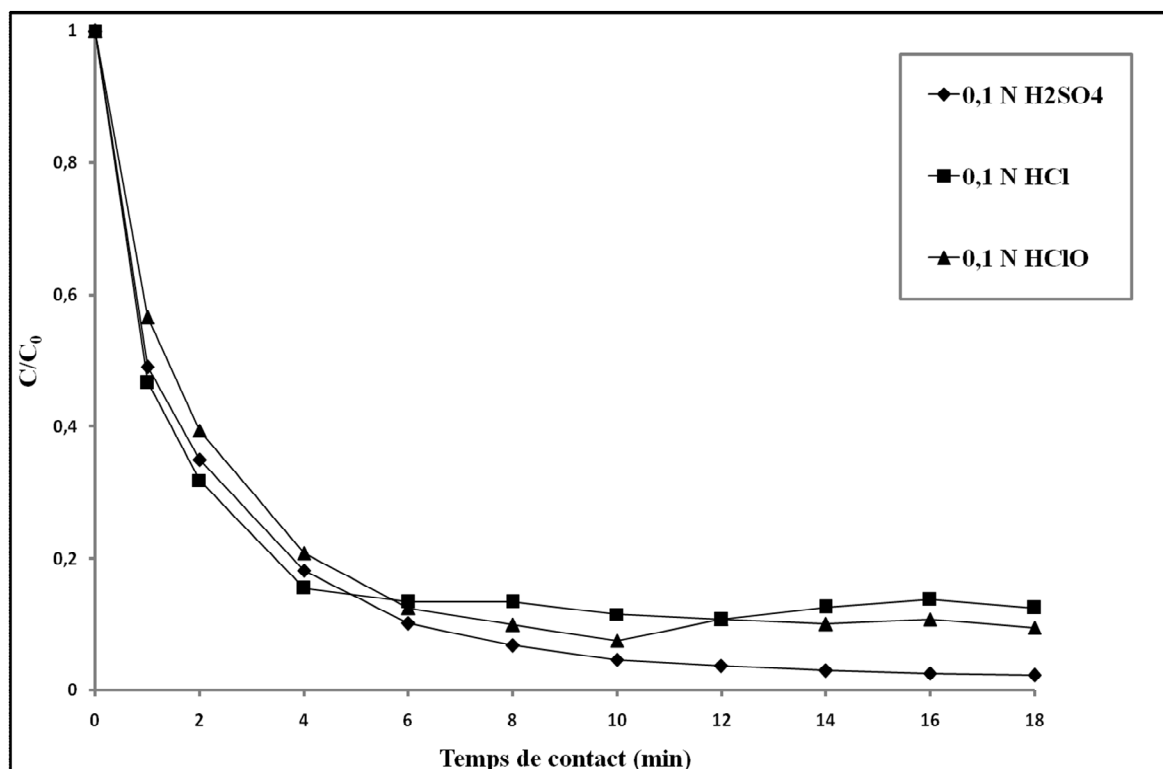


Figure III.5 : Effet du type d'acide en phase externe sur l'extraction de l'IBP.

On remarque d'après cette figure que la meilleure efficacité d'extraction est obtenue en utilisant l'acide sulfurique en phase externe. Donc nous allons poursuivre notre étude en employant cet acide à la concentration de $0,1\text{ N}$ dans la suite de l'étude.

III.3.1.3. Effet de la concentration de la phase interne

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration du sel dans la phase interne sur l'extraction de l'IBP, des expériences ont été réalisées dans les conditions opératoires déjà utilisées précédemment, en variant uniquement la concentration de la solution (KCl) constituant la phase interne de $0,1$ à 2 N . Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure III.6.

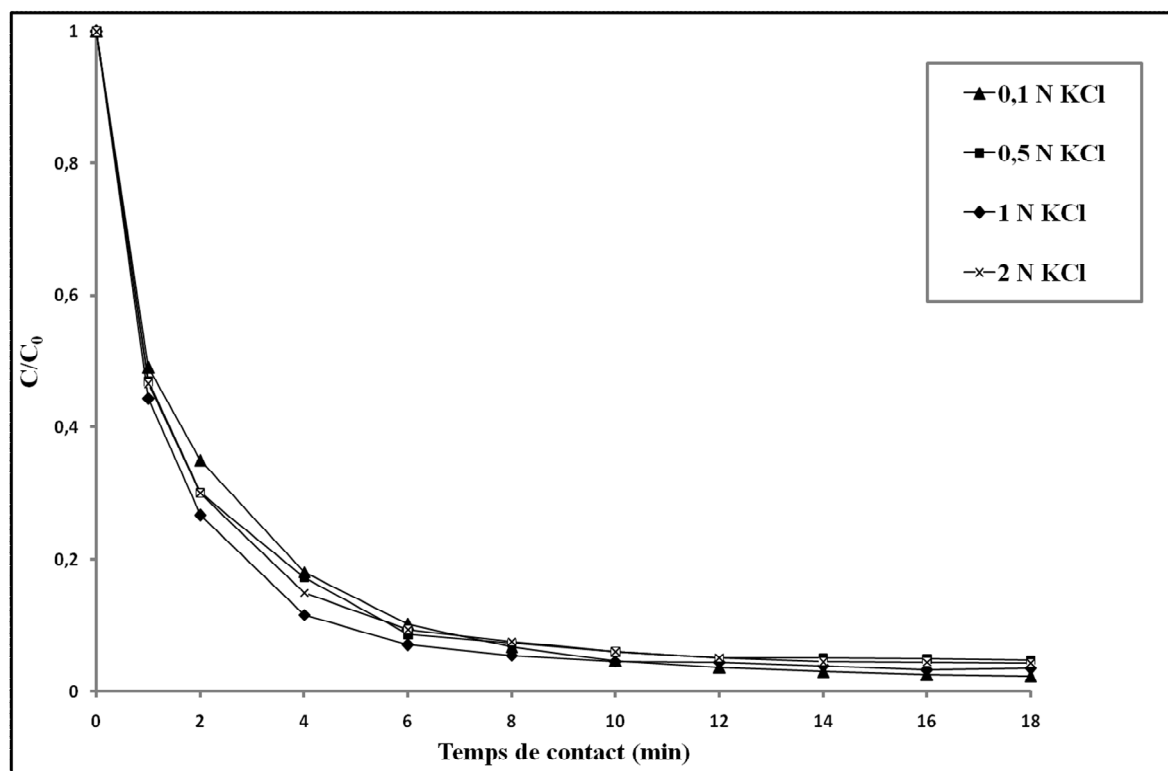


Figure III.6 : Effet de la concentration du sel dans la phase interne sur l'extraction de l'IBP.

Les résultats montrent que l'efficacité et la cinétique d'extraction sont faiblement influencées par l'augmentation de la concentration du sel (KCl) en phase interne, sauf pour les premières minutes (2 et 4 minutes) de contact. Une concentration de 0,1N en KCl a été choisie pour la suite de l'étude.

III.3.1.4. Effet du type de la phase interne

L'influence de différents types de phase interne sur l'extraction de l'IBP a été étudiée dans les mêmes conditions opératoires que précédemment.

Trois différents types de solution du sel ont été utilisés dans la phase interne à la même concentration (0,1N) à savoir : le chlorure de potassium, le chlorure de sodium et le chlorure de calcium. La figure III.7 montre l'effet de ces trois types de solution en phase interne sur l'extraction de l'IBP.

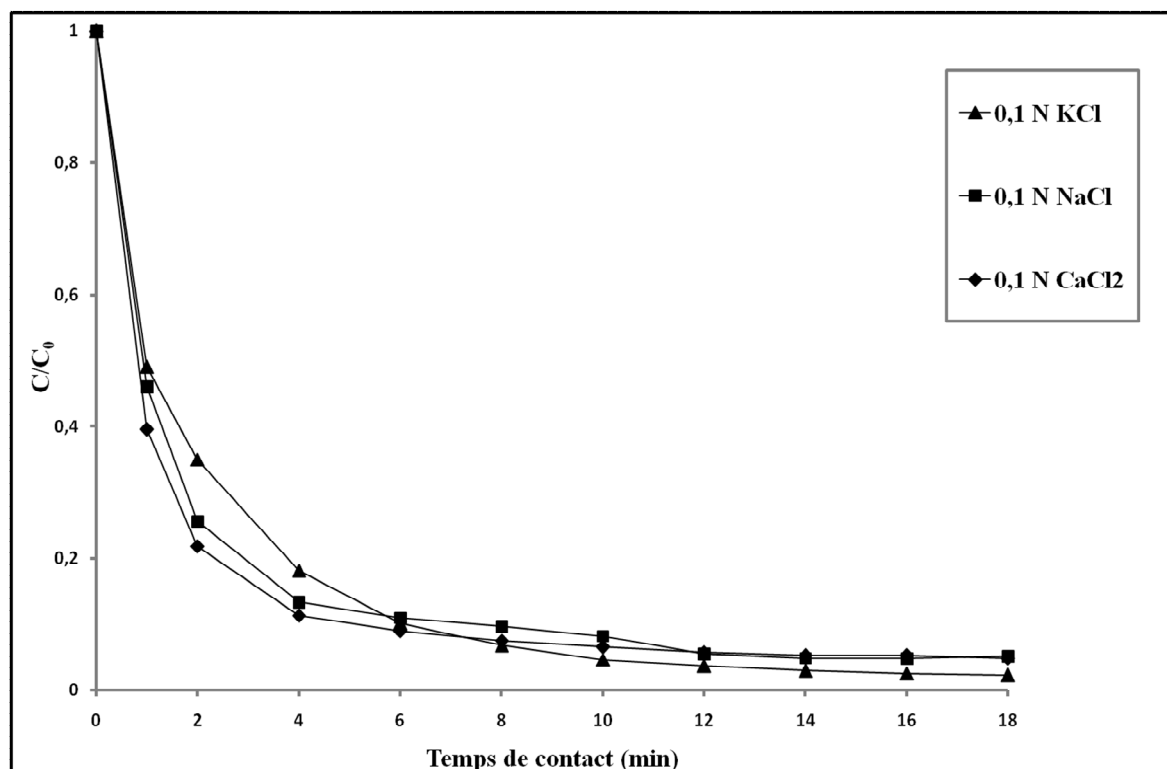


Figure III.7 : Effet du type de la phase interne sur l'extraction de l'IBP.

D'après cette figure, on peut dire que pendant les quatre premières minutes, les efficacités d'extraction ont montré la tendance suivante: $\text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{KCl}$. Au delà de 4 minutes, la meilleure efficacité d'extraction est obtenue par l'utilisation des chlorures de potassium en phase interne. Ainsi, la solution de KCl de 0,1 N a été sélectionnée pour la suite de l'étude.

III.3.1.5. Effet du temps d'émulsification

Le temps d'émulsification joue un rôle très important dans l'extraction par MLE. Pour cela, des expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que précédemment avec l'utilisation de la solution du chlorure de potassium à 0,1N dans la phase interne, et en variant le temps d'émulsification de 1 à 9 minutes. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III.8.

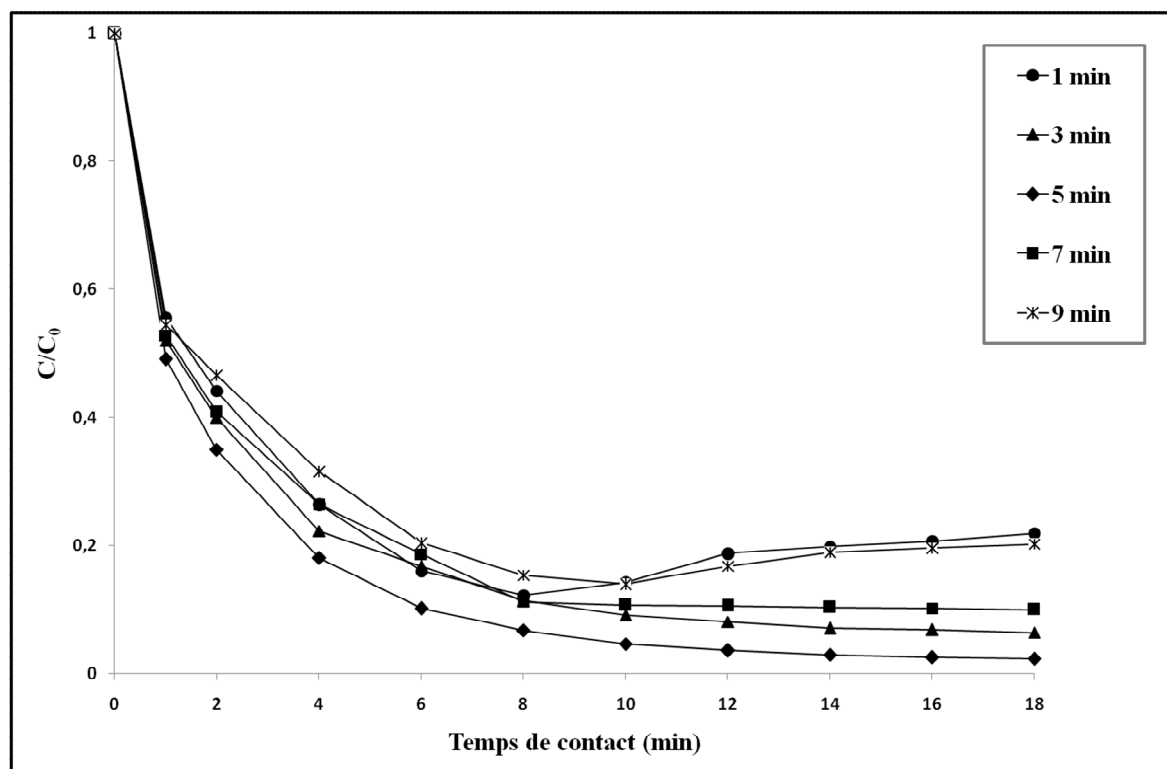


Figure III.8 : Effet du temps d'émulsification sur l'extraction de l'IBP.

Cette figure montre que la cinétique et l'efficacité d'extraction augmentent avec l'augmentation du temps d'émulsification jusqu'à 5 minutes, au delà de ce temps elles diminuent. Puisque les faibles temps d'émulsification (< 5 min) donne un faible cisaillement de l'émulsion et conduit à la formation de grandes gouttelettes, ce qui favorise leurs coagulation (coalescence) et conduit à la déstabilisation de l'émulsion. Par contre, une durée élevée d'émulsification entraîne un fort cisaillement, ce qui affecte la stabilité de la membrane [7.8] et diminue l'efficacité d'extraction. Un temps d'émulsification égale à 5 min donne une meilleure cinétique et efficacité d'extraction, pour cela on a choisi ce temps pour la suite de l'étude.

III.3.1.6. Effet de la concentration du tensioactif

Dans le procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée, la concentration du tensioactif affecte non seulement la stabilité de la membrane liquide mais également le transfert de matière du soluté. Ainsi, il est très important d'étudier l'effet de la concentration du tensioactif sur l'efficacité d'extraction de l'IBP. Des expériences ont été réalisées dans les conditions opératoires déjà utilisées précédemment et pour divers niveaux de concentrations

comprises entre 4 et 10% (en masse) en Span 80. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.9.

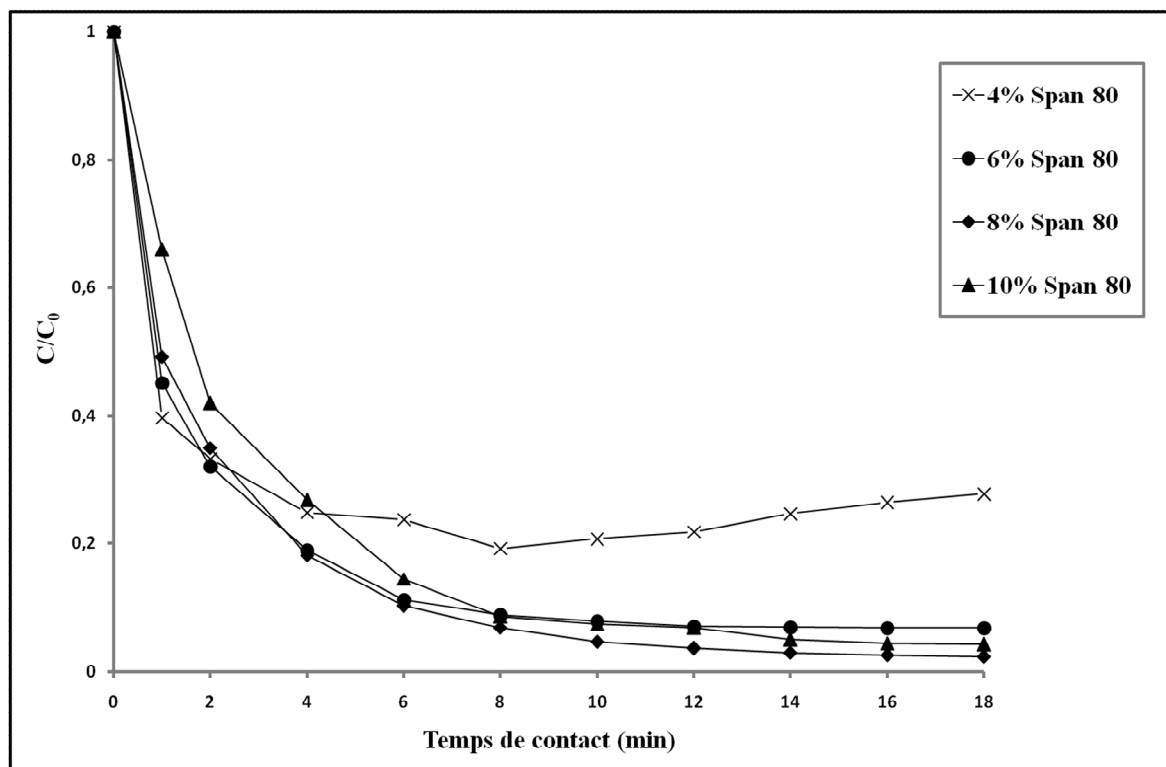


Figure III.9 : Effet de la concentration du tensioactif sur l'extraction de l'IBP.

Cette figure montre qu'un meilleur rendement d'extraction a été obtenu par une concentration en tensioactif égale à 8 % (en masse). Il est observée que pour une faible concentration en Span 80 (4 %), la stabilité de l'émulsion a été affectée et a conduit à un mauvais rendement d'extraction. Puisque une quantité insuffisante de tensioactif n'arrive pas à recouvrir toute la phase interne à cause de l'adsorption inadéquate de tensioactif à l'interface phase aqueuse-phase organique [9], et le film interfacial sera plus fragile et moins résistant à l'agitation, ce qui conduit à la rupture de l'émulsion et la diminution de l'efficacité d'extraction.

Par contre une augmentation de la concentration en tensioactif (>8%) diminue l'efficacité et la cinétique d'extraction. Puisque une quantité excessive de tensioactif augmente la viscosité de l'émulsion et mène à une grande résistance au transfert de matière [6.9.10.11.12.13.14] et une diminution du mouvement des gouttelettes de la phase interne dans les globules de l'émulsion [15.16]. Ainsi, une concentration de tensioactif dans la membrane liquide de 8% (en masse) a été choisie pour la suite des expériences.

III.3.1.7. Effet de la concentration de l'extractant

La concentration d'extractant dans la phase membrane joue un rôle essentiel dans le comportement global d'extraction par MLE. Les paramètres opératoires utilisés sont identiques à ceux utilisés précédemment avec une concentration en tensioactif dans la membrane égale à 8% (en masse). Nous avons varié uniquement la concentration de l'extractant de 1 e à 7% (en masse). L'effet de la concentration d'extractant sur l'extraction de l'IBP est présenté dans la Figure III.10.

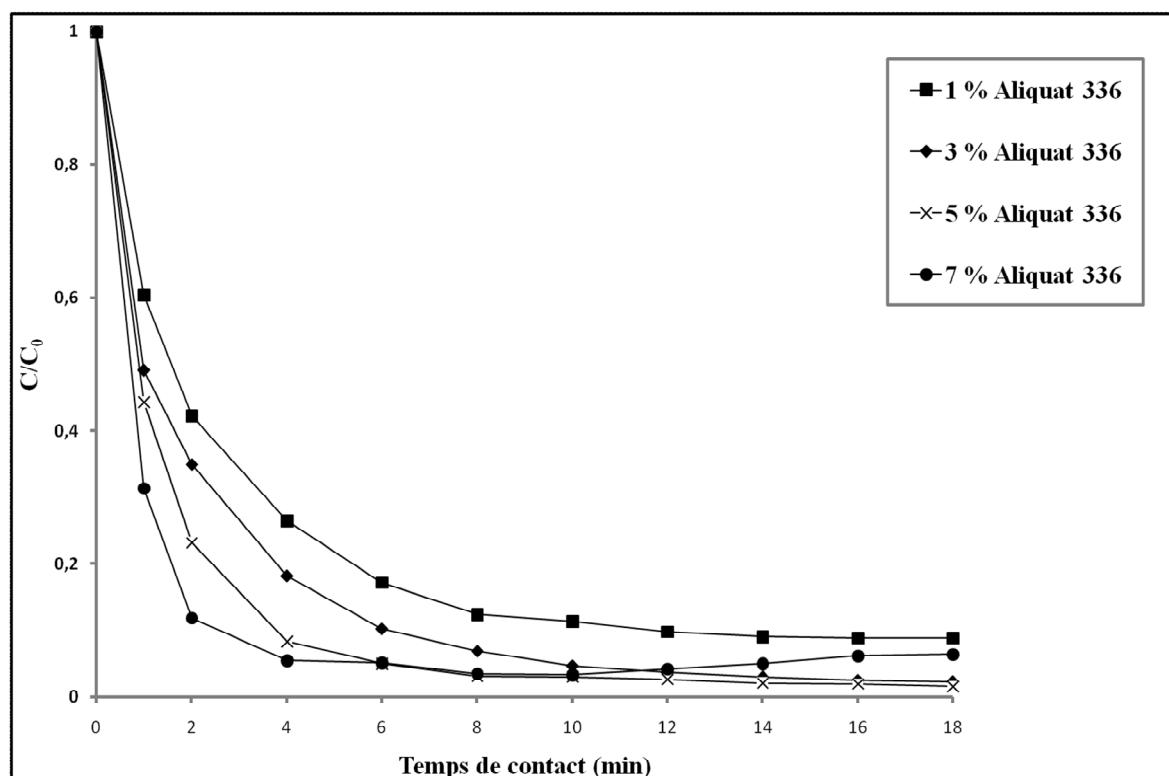


Figure III.10 : Effet de la concentration d'extractant sur l'extraction de l'IBP.

D'après cette figure, on remarque que l'augmentation de la concentration en extractant de 1% à 5% mène à une amélioration de la cinétique et une augmentation de l'efficacité d'extraction. Mais après dix minutes de temps de contact, une augmentation de la concentration en extractant de 3 à 5% ne montre pas un changement crucial de l'efficacité d'extraction de l'IBP. Ceci peut être dû à l'excès d'extractant libre dans la phase de membrane [16].

Pour une concentration de 7% en Aliquat 336, la cinétique d'extraction est très rapide pendant les huit minutes. Au delà de huit minutes, il est observé que l'émulsion est instable. Ceci pourrait être expliqué par le fait que l'accroissement du pourcentage massique en

extractant en phase organique augmente la viscosité de cette dernière et épaissit le film interfacial [14]. Ainsi, l'Aliquat 336 a des propriétés d'un tensioactif polaire à tête hydrophile favorisant l'émulsion H/E [8.17]. Ces changements de propriétés de la membrane vont dans le sens d'une déstabilisation de l'émulsion et donc la diminution de l'efficacité d'extraction [8]. En plus, un accroissement de la concentration en extractant mène à la diminution du rendement de la réaction de dés extraction, c'est parce que l'IBP reste sous la forme d'un complexe (dans la membrane) sans arriver à se dés extraire, ce qui affecte l'étape finale du procédé MLE (la dés extraction) [16.18]. Nous avons choisi une concentration en extractant égale à 3% (en masse) en Aliquat 336 pour la suite de l'étude.

III.3.1.8. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un facteur principal dans le transfert de matière du soluté dans le procédé de MLE. Afin d'obtenir une vitesse d'agitation optimale pour l'extraction de l'IBP, nous avons essayé une gamme de vitesse comprise entre 100 et 350 tr/min. Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.11.

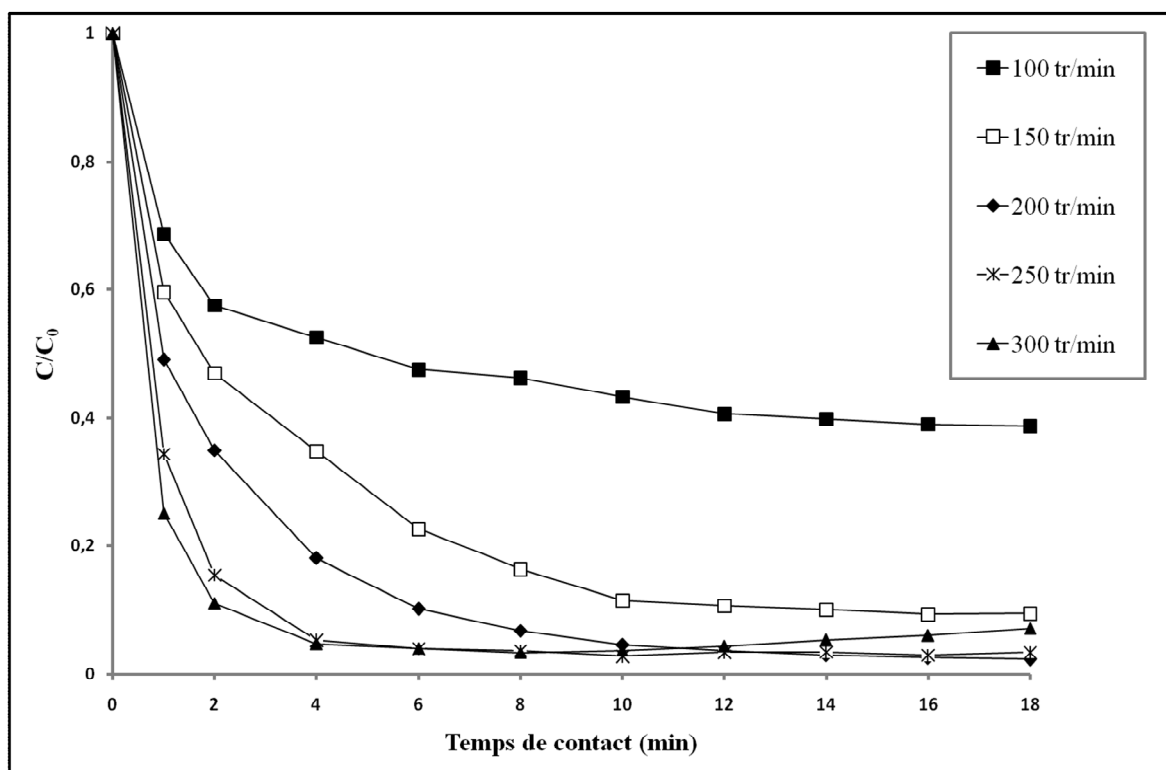


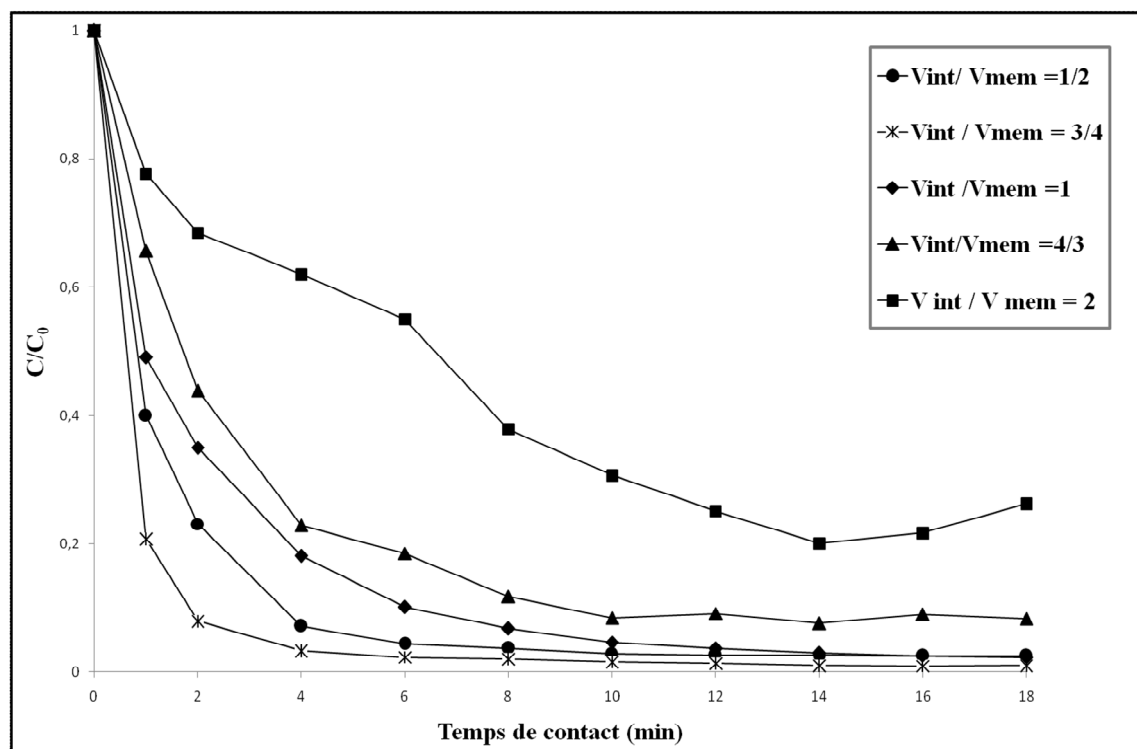
Figure III.11 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction de l'IBP.

D'après cette figure, on remarque que la cinétique et l'efficacité d'extraction augmentent et s'améliorent avec l'augmentation de la vitesse d'agitation pendant les premières six premières minutes. Ceci pourrait être dû à l'augmentation du taux de cisaillement qui conduit à la formation de petits globules et donne par conséquent de grande aire interfaciale entre la phase aqueuse externe et les globules d'émulsion qui entraînent un important transfert de matière. Mais pour les dernières minutes de temps de contact, il est observé que pour des vitesses d'agitation (>250), la membrane est instable et la concentration de l'IBP dans la phase externe augmente légèrement.

L'Augmentation de la vitesse d'agitation au-dessus d'une valeur critique diminue non seulement l'efficacité d'extraction, mais affecte également la stabilité de l'émulsion [14.16.19]. En outre, le cisaillement induit la rupture des gouttelettes fragiles de l'émulsion près du bout du mobile de l'agitateur et les chocs de ces globules fragiles sur la paroi du contacteur impose une limite supérieure à la vitesse d'agitation [20]. Donc une vitesse de 200 t/mn est la plus appropriée pour la suite de l'étude.

III.3.1.9. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane

L'influence du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique sur l'extraction de l'IBP dans la gamme 1/2 à 2 a été étudiée dans les mêmes conditions opératoires déjà utilisées précédemment. Les résultats sont présentés sur la Figure III.12.



Fig

re III.12 : Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane sur l'extraction de l'IBP

La diminution de ce rapport au-delà de 3/4 entraîne une diminution de la cinétique et du rendement d'extraction. Car, pour des faibles rapports volumiques, le volume de la phase organique dans l'émulsion est relativement élevé, ce qui entraîne une augmentation de l'épaisseur de la membrane et de la viscosité de l'émulsion [4. 13]. Ainsi, les faibles rapports impliquent une diminution des agents de piégeage pour la réextraction du soluté [4].

Il est observé que l'augmentation du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique de 3/4 à 1 entraîne une légère diminution du rendement d'extraction de l'IBP. Pour cela et pour des raisons économiques un rapport volumique égale à 1 a été retenu pour la suite de l'étude.

III.3.1.10. Effet du rapport de traitement

Des expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions opératoires que précédemment pour étudier l'influence du rapport volumique de traitement sur l'extraction de l'IBP. Les rapports ont été variés de 10/200 à 40/200. L'effet du rapport volumique de

l'émulsion sur la phase aqueuse externe sur l'extraction de l'IBP par MLE est présenté sur la Figure III.13

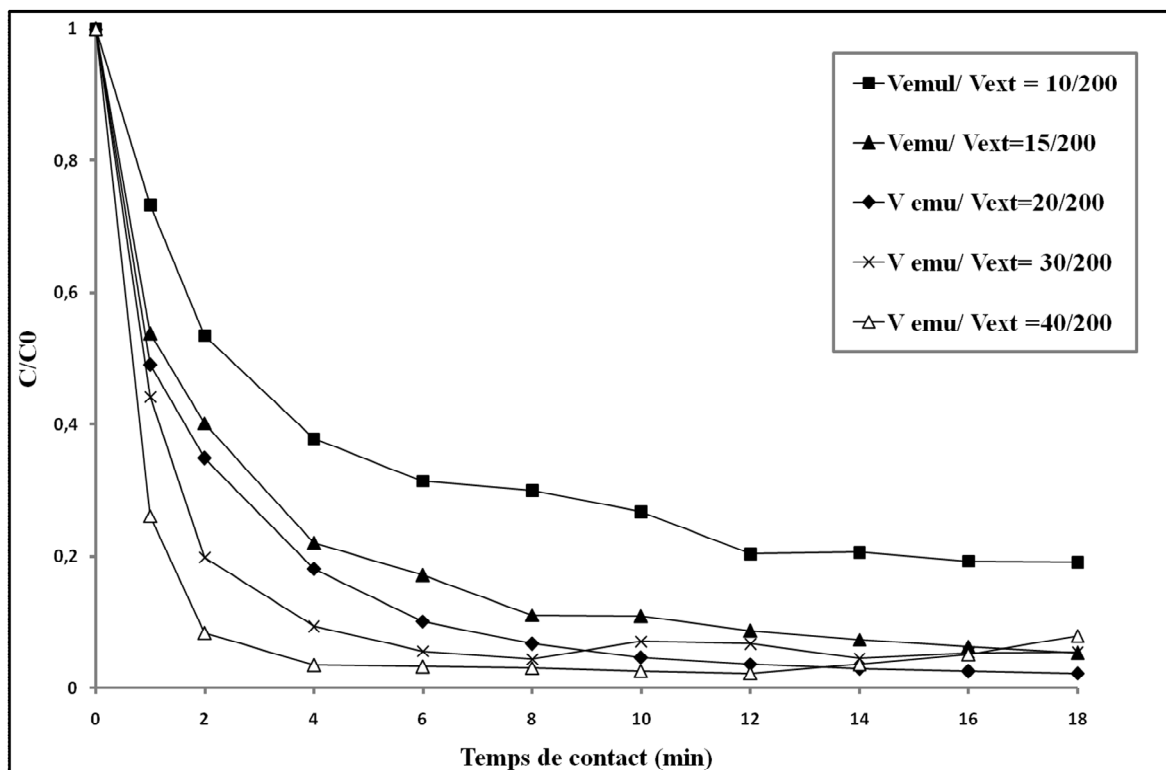


Figure III.13 : Effet du rapport traitement sur l'extraction de l'IBP

A partir de cette figure, on remarque que l'efficacité d'extraction de l'IBP augmente avec l'accroissement du rapport volumique de 10/200 à 20/200. Ceci pourrait être dû à l'augmentation du nombre de globules d'émulsion disponibles par unité de volume de la phase externe [28.29.30.31], ce qui conduit à une grande surface de contact entre la phase aqueuse et les globules de l'émulsion entraînant un meilleur transfert du soluté vers la phase organique et réduisant ainsi la concentration de l'IBP en phase externe.

Pour des rapports supérieurs à 20/200, la cinétique d'extraction est nettement améliorée et cela durant les premières minutes. Mais on constate que la membrane n'est pas stable pour les dernières minutes ce qui conduit à l'augmentation de la concentration de l'IBP dans la phase externe. D'un point de vue économique, un petit rapport volumique est favorable pour avoir une meilleure capacité de l'émulsion par unité de volume de la phase externe [4]. Pour cela, un rapport de traitement de 20/200 a été choisi pour la suite de l'étude.

III.3.1.11. Effet du diluant

La viscosité du diluant est le facteur principal déterminant l'épaisseur et la perméabilité de la membrane. Il est connu que le diluant influence la performance de séparation de la MLE [4.10]. L'effet du type de diluant organique dans la membrane sur l'extraction de l'IBP a été étudié dans les mêmes conditions opératoires déjà utilisées précédemment. Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure III.14.

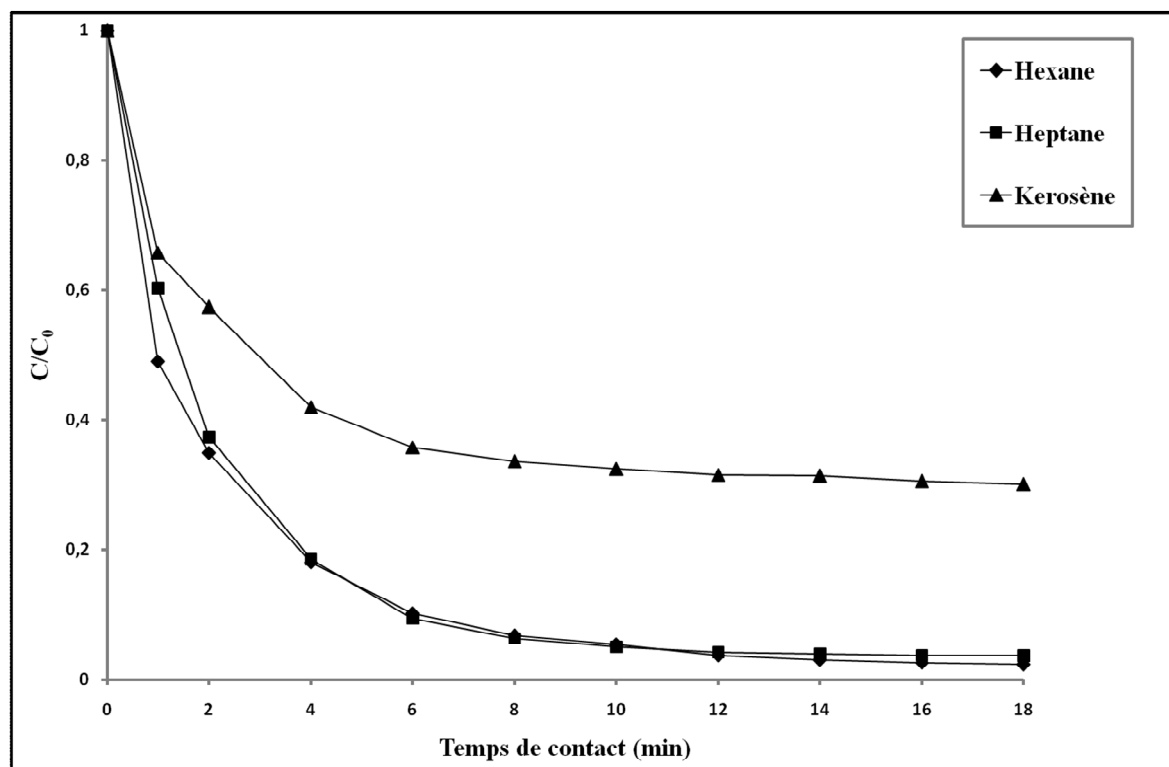


Figure III.14 : Effet du type de diluant sur l'extraction de l'IBP.

Cette figure montre qu'une membrane contenant de l'hexane ou de l'heptane offre les meilleures performances d'extraction de l'IBP que la membrane préparée en utilisant du kérosène. Ce comportement est dû aux viscosités de l'hexane (0,200 mPa.s) et de l'heptane (0,387 mPa.s) qui sont plus faibles que celle du kérosène (1,383 mPa.s). Une viscosité plus faible de la membrane liquide entraîne une cinétique et un transfert de matière plus rapide [4]. En outre, lorsque la viscosité du diluant augmente, la taille des globules de l'émulsion augmente [32] et, par conséquent, la cinétique et le transfert de matière deviennent lents.

III.3.1.12. Effet de la concentration initiale de l'ibuprofène

Pour étudier l'influence de la concentration du soluté dans la phase d'alimentation sur l'extraction de l'IBP, la concentration initiale de l'IBP a été variée de 10 à 150 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.15.

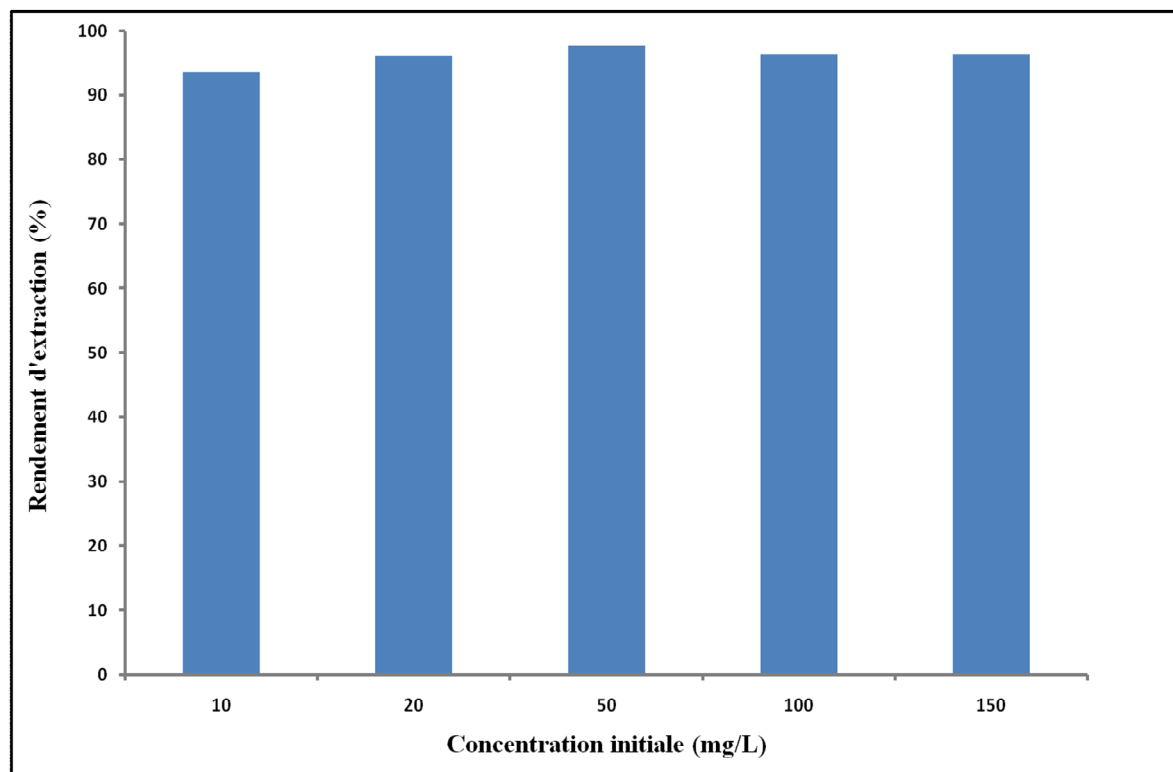


Figure III.15 : Effet de la concentration initiale de l'IBP sur l'efficacité d'extraction.

D'après cette figure, on peut dire que l'augmentation de la concentration initiale de l'IBP de 10 à 50mg/L augmente et améliore l'efficacité d'extraction. Ceci pourrait être dû à l'augmentation de la force motrice du transfert de matière (gradient de concentration) [13].

Pour des concentrations d'IBP au-delà de 50 mg/L (100-150 mg/L), l'efficacité d'extraction diminue légèrement. La saturation des gouttelettes de la phase interne, dans la région périphérique des globules d'émulsion, est atteinte plus rapidement lorsque la concentration de la phase externe est élevée.

Pour des concentrations élevées en IBP, les molécules de ce dernier doivent traverser la membrane liquide vers des gouttelettes de phase interne plus profondes dans les globules de l'émulsion [7]. En outre, pour des concentrations élevées en IBP, la résistance au transfert de matière dans l'émulsion est importante [8.27]. En plus, le temps nécessaire pour l'extraction augmente avec l'élévation de la concentration de la phase externe [7].

III.3.1.13. Effet de la présence du sel

Pour étudier l'effet du sel (chlorure de sodium) sur l'extraction de l'IBP, des expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions mentionnées précédemment avec des solutions d'alimentation contenant différentes concentrations en chlorure de sodium (de 0 à 35 g/L). Les résultats obtenus sont montrés dans la Figure III.16.

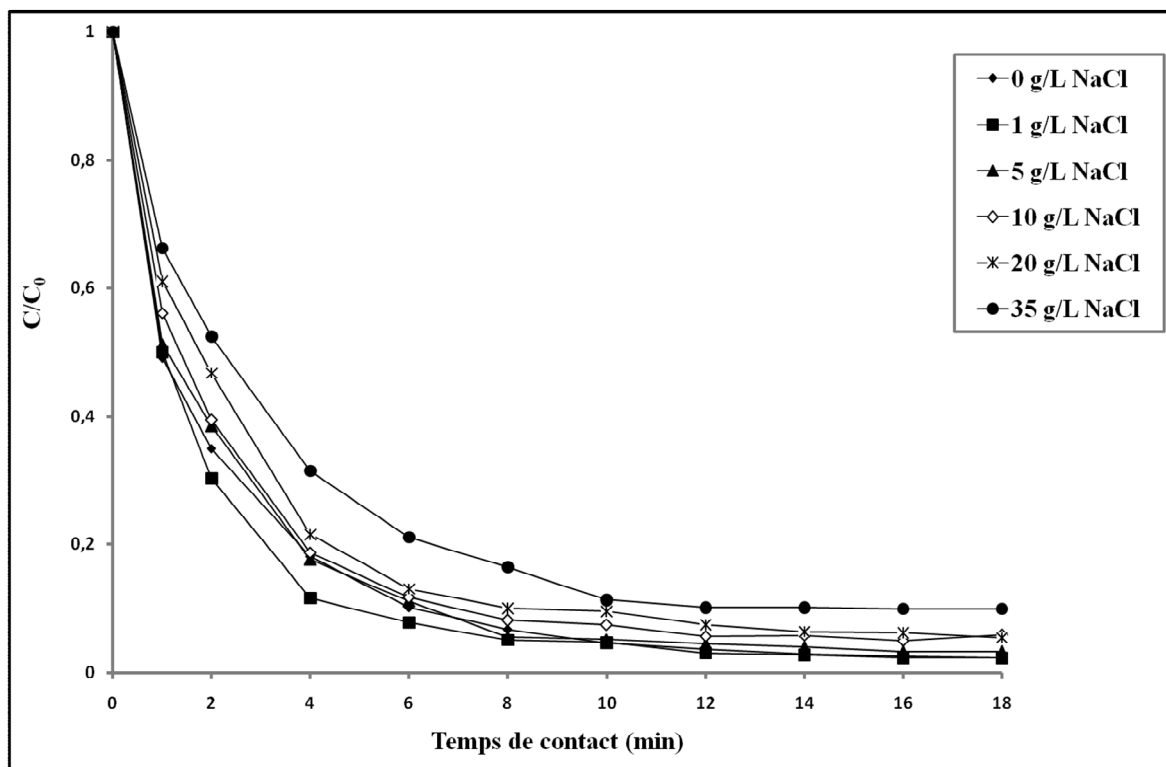


Figure III.16 : Effet de la présence du sel en phase externe sur l'extraction de l'IBP.

A partir de cette figure, Il est observé que l'efficacité d'extraction n'est pas affectée par la présence de chlorure de sodium pour des concentrations comprise entre 1 et 20 g/L. Au delà de ces concentrations, il est remarqué que durant les premières minutes (< 10 min), la cinétique d'extraction diminue. Cependant, pour un temps de contact supérieur à dix minutes, on constate que le rendement d'extraction est légèrement amélioré. Ce qui indique que la membrane a une stabilité acceptable contre un fort électrolyte et peut être utilisée pour le traitement des eaux salées contaminées par l'IBP.

III.3.1.14. Effet de la matrice naturelle

Dans le but d'étudier l'effet de la matrice naturelle sur l'extraction de l'IBP, ce dernier a été solubilisé dans l'eau minérale et l'eau de mer. Les expériences ont été réalisées dans les

mêmes conditions mentionnées précédemment. Les résultats sont présentés sur la Figure III.17.

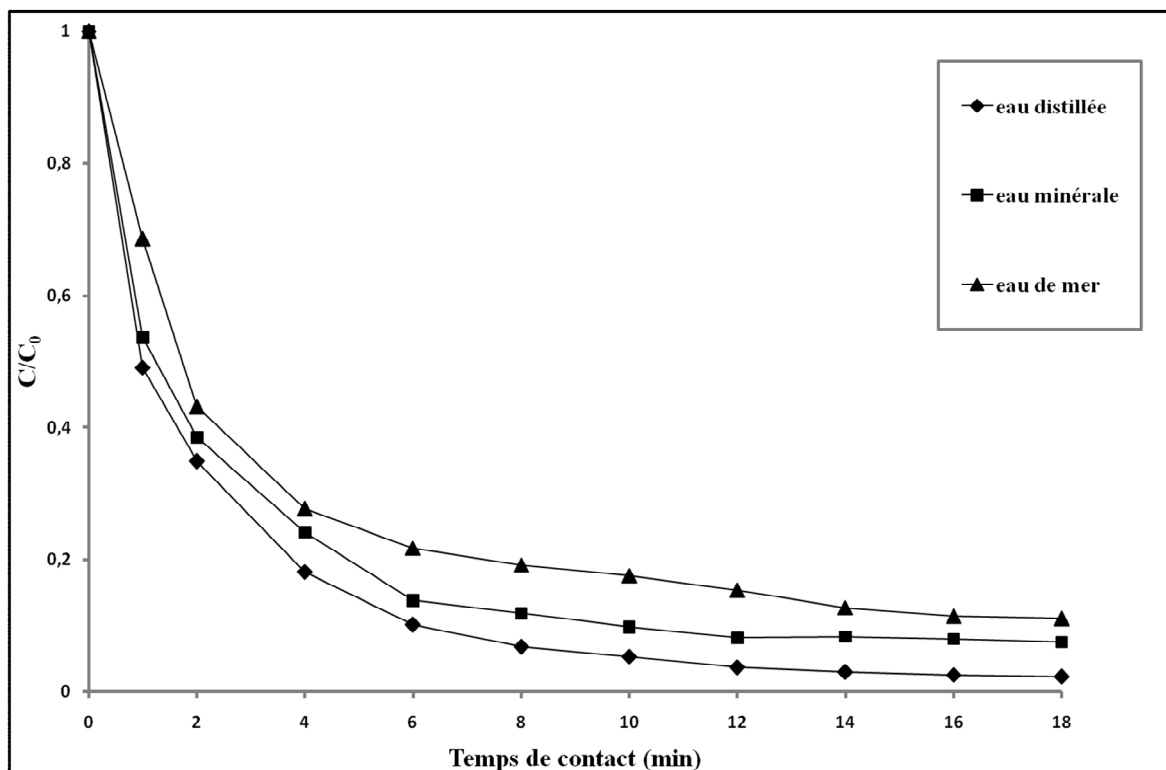


Figure III.17 : Effet de la matrice naturelle sur l'extraction de l'IBP.

Cette figure montre que l'efficacité d'extraction de l'IBP obtenue par la dissolution de ce dernier dans l'eau distillée est supérieure à celle obtenue dans l'eau minérale et l'eau de mer. La cinétique d'extraction a pris la tendance suivante : eau distillé > eau minérale > eau de mer. Ceci montre que le procédé d'extraction par MLE présente un potentiel étendu dans les procédés de séparation pour l'élimination de l'IBP à partir des différentes matrices comme les eaux minérales et de mer.

III.3.1.15. Effet de la concentration de la phase interne sur l'efficacité de dés extraction

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration de la phase interne sur l'efficacité de dés extraction de l'IBP, des expériences ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires mentionnées précédemment. Nous avons varié la concentration de la solution KCl de la phase interne de 0.5 à 2 N. les résultats obtenus sont montrés dans la Figure III.18.

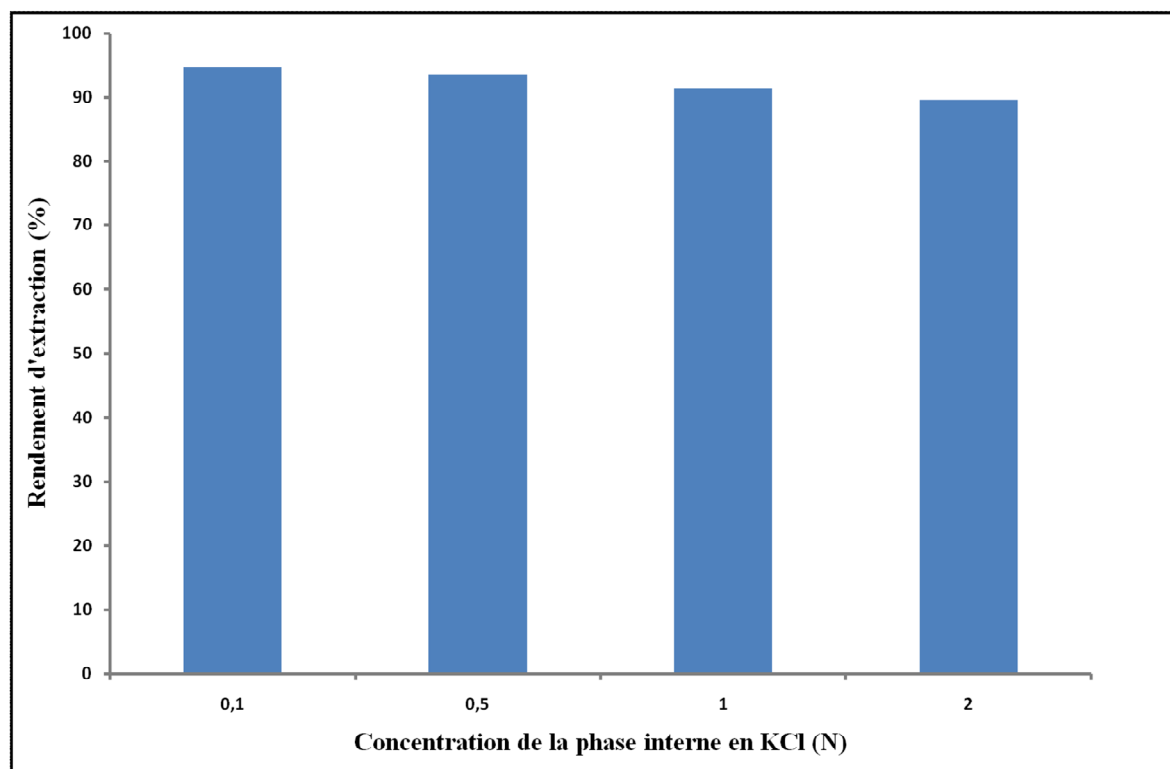


Figure III.18 : Effet de la concentration de la phase interne sur la dés extraction de l'IBP

Cette figure montre que la concentration de la phase interne en chlorure de potassium donnant le meilleur rendement de dés extraction de 94,69% est égale à 0,1N.

CONCLUSION

Cette étude nous a permis de déterminer les meilleures valeurs des paramètres influençant, pour obtenir une cinétique rapide et un rendement d'extraction de 97,71% pour un temps de contact de 18 minutes. Les valeurs des paramètres influençant sont les suivants :

- ✓ Temps d'émulsification: 5 min;
- ✓ Concentration d'acide H₂SO₄ en phase externe : 0,1N ;
- ✓ Concentration du Span 80: 8% (en masse);
- ✓ Concentration du Aliquat 336: 3% (en masse);
- ✓ Concentration de la phase interne (KCl): 0,1N;
- ✓ Rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1;
- ✓ Rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe:20/200;
- ✓ Diluant: hexane ;

✓ Vitesse d'agitation : 200tr/min

Dans les meilleures conditions expérimentales, L'efficacité d'extraction de l'IBP n'est pas affectée en présence de NaCl jusqu'à 10 g/L. Pour des concentrations élevées en sel (>10g/L), le rendement d'extraction diminue graduellement.

L'élimination de l'IBP à partir des matrices complexes comme les eaux minérales et l'eau de mer est possible par le procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée.

La meilleure concentration en chlorure de potassium dans la phase interne, conduisant à une excellente efficacité de desextraction de l'IBP (94,69 %) est de 0,1 N.

Références bibliographiques

- [1] K. Kümmerer; Sustainable from the very beginning: rational design of molecules by life cycle engineering as an important approach for green pharmacy and green chemistry; *Green Chemistry* 9 (2007) 899–907
- [2] H. Bundgaard, N.M. Nielsen; Glycolamide esters as a novel biolabile prodrug type for non-steroidal anti-inflammatory carboxylic acid drugs; *International Journal of Pharmaceutics* 43 (1988) 101–110.
- [3] S.H. Yalkowski, Y. He, P. Jain; *Handbook of aqueous solubility data*, 2nd edn; CRC Press, Boca Raton (2010).
- [4] A. Dâas, O. Hamdaoui; Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs ibuprofen and ketoprofen from water by emulsion liquid membrane; *Environmental Science and Pollution Research* 21(2014) 2154-2164.
- [5] R. Sabry, A. Hafez, M. Khedr, A. El-Hassanin; Removal of lead by an emulsion liquid membrane: Part I; *Desalination* 212 (2007) 165–175.
- [6] N. Othman, S.N. Zailani, N. Mili; Recovery of synthetic dye from simulated wastewater using emulsion liquid membrane process containing tri-dodecyl amine as a mobile carrier, *Journal of Hazardous Materials* 198 (2011) 103– 112.
- [7] A. Dâas, O. Hamdaoui. Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane. *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 973–981.
- [8] M. Chiha, O. Hamdaoui, F. Ahmedchekkat , C. Pétrier; Study on ultrasonically assisted emulsification and recovery of copper(II) from wastewater using an emulsion liquid membrane process; *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 318–325.
- [9] S. Kiani, S.M. Mousavi; Ultrasound assisted preparation of water in oil emulsions and their application in arsenic (V) removal from water in an emulsion liquid membrane process; *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013) 373–377.
- [10] B.S. Chanukya, N. K. Rastogi; Extraction of alcohol from wine and color extracts using liquid emulsion membrane; *Separation and Purification Technology* 105 (2013) 41–47.
- [11] R. A. Kumbasar; Transport of cadmium ions from zinc plant leach solutions through emulsion liquid membrane-containing Aliquat 336 as carrier; *Separation and Purification Technology* 63 (2008) 592–599.
- [12] R. A. Kumbasar; Selective extraction and concentration of cobalt from acidic leach solution containing cobalt and nickel through emulsion liquid membrane using PC-88A as extractant; *Separation and Purification Technology* 64 (2009) 273–279.

- [13] C. Das, M. Rungta, G. Arya, S. DasGupta, S. De; Removal of dyes and their mixtures from aqueous solution using liquid emulsion membrane; *Journal of Hazardous Materials* 159 (2008) 365–371.
- [14] S. Chaouchi, O. Hamdaoui; Acetaminophen extraction by emulsion liquid membrane using Aliquat 336 as extractant; *Separation and Purification Technology* 129 (2014) 32–40
- [15] L. Yang, Z. Zhang, Y. Guo, X. Gao, H. Takeuchi; Uranium(VI) extraction by liquid surfactant membrane with N-alkylcaprolactams as a carrier; *Separation and Purification Technology* 94 (2005) 47-88.
- [16] R. A. Kumbasar; Extraction of chromium (VI) from multicomponent acidic solutions by emulsion liquid membranes using TOPO as extractant; *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 1141–1147.
- [17] A. Lamia, M.E. Samar; Extraction des colorants anioniques par membrane liquide émulsionnée : Application aux colorants « Acide Yellow 99 et Acide Orange 10 » ; *Memoire de Magister ; Université Badji Mokhtar-Annaba ; 2010.*
- [18] N. Othman, H. Mat, M. Goto; Separation of silver from photographic wastes by emulsion liquid membrane system; *Journal of Membrane Science* 282 (2006) 171–177.
- [19] T. Hirato, I. Kishigami, Y. Awakura, H. Majima; Concentration of uranyl sulfate solution by an emulsion-type liquid membrane process; *Hydrometallurgy* 26 (1991) 19–33.
- [20] P.S. Kulkarni, V.V. Mahajani; Application of liquid emulsion membrane (LEM) process for enrichment of molybdenum from aqueous solutions; *Journal of Membrane Science* 135 (2012) 201-123.
- [21] M. Chiha, M. E.H Samar, O. Hamdaoui; Extraction of chromium (VI) from sulphuric acid aqueous solutions by liquid surfactant membrane (LSM); *Journal of Desalination* 194(2006) 69-80.
- [22] R. Chakraborty, S. Datta; Extraction of Td (IV) by liquid surfactant membrane; *Hydrometallurgy* 43 (1996) 169-174.
- [23] M. Djenouhat, O. Hamdaoui, Chiha M., Samar M. H. Ultrasonication-assisted preparation of water-in-oil emulsions and application to the removal of cationic dyes from water by emulsion liquid membrane Part 1: Membrane stability, *Journal of Separation and Purification Technology* 62 (2008) 636 – 641.
- [24] S.C. Lee; Effect of volume ratio of internal aqueous phase to organic membrane phase (w/o ratio) of water-in-oil emulsion on penicillin G extraction by emulsion liquid membrane; *Journal of Membrane Science* 163 (1999) 193–201.
- [25] A. Daas, O. Hamdaoui; Extraction of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane; *Journal of Membrane Science* 348 (2010) 360–368.

- [26] W.S. Ho, N.N. Li; Modeling of liquid membrane extraction processes, in: R.G. Bautista (Ed.), *Hydrometallurgical Process Fundamentals*; Plenum Press, New York (1984) 555–597.
- [27] S.C. Lee, J.H. Chang, B.S. Ahn, W.K. Lee; Mathematical modeling of silver extraction by an emulsion liquid membrane process; *Journal of Membrane Science* 114 (1996) 171–185.
- [28] R-S Juang, K-H Lin; Ultrasound-assisted production of W/O emulsions in liquid surfactant membrane processes; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 238 (2004) 43–49.
- [29] P.F.M.M. Correia, J.M.R. de Carvalho; Recovery of phenol from phenolic resin plant effluents by emulsion liquid membranes, *Journal of Membrane Science* 225 (2003) 41–49.
- [30] P.F. M.M. Correia, J.M.R. de Carvalho; A comparison of models for 2-chlorophenol recovery from aqueous solutions by emulsion liquid membranes; *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 5317–5325.
- [31] M.T.A. Reis, O.M.F. de Freitas, L.M. Ferreira, J.M.R. Carvalho; Extraction of 2-(4-hydroxyphenyl)ethanol from aqueous solution by emulsion liquid membranes; *Journal of Membrane Science* 269 (2006) 161–170.
- [32] M. Chakraborty, C. Bhattacharya, S. Datta; Effect of drop size distribution on mass transfer analysis of the extraction of nickel (II) by emulsion liquid membrane; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 224 (2003) 65-74.

Conclusion Générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette étude est consacrée à la dépollution des effluents aqueux industriels. Elle a pour objectif d'étudier un procédé d'extraction pour le traitement des eaux contaminées par le colorant Noir Bleu Naphtol ou par le médicament Ibuprofène. Cette recherche nous a permis de constater que la technique d'extraction par membrane liquide émulsionnée est capable d'éliminer les polluants étudiés avec une grande efficacité et une cinétique rapide et qu'elle est préconisée et indiquée pour des solutions diluées.

Les résultats de l'étude de l'extraction du colorant Noir Bleu Naphtol contenu dans la solution aqueuse par membrane liquide émulsionnée montrent que les conditions opératoires optimales pour la préparation d'une émulsion E/H très stable sont: un temps d'émulsification de 5 minutes, une concentration de Span 80 de 8% (en masse), une concentration d'Aliquat 336 de 2%, un rapport volumique de la phase interne sur la phase organique de 1, une concentration de la phase interne (H_2SO_4) de 0,1N, un rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe de 20/200, une vitesse d'agitation de 200tr/min et de l'hexane comme diluant.

L'extraction du NBN est influencée par plusieurs facteurs, l'optimisation de ces facteurs donnant un rendement d'extraction du colorant NBN de 97,89% sont : une concentration du tensioactif 8%, la concentration d'extractant 2%, une vitesse d'agitation de 200 tr/min, une concentration d'acide H_2SO_4 dans la phase d'alimentation égale à 0,6N, une concentration d'acide dans la phase interne de réception égale à 0,2 N, un rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane égale 1, un rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe égale à 20/200. Dans les meilleures conditions expérimentales, l'efficacité d'extraction du NBN n'est pas affectée par la présence de NaCl jusqu'à 5 g/L. Pour des concentrations élevées en sel (10-20 g/L), l'efficacité d'enlèvement diminue graduellement. L'extraction par MLE est efficace pour l'élimination du colorant NBN à partir de différentes matrices telles que les eaux minérales et l'eau de mer

Par conséquent, l'extraction par membrane liquide émulsionnée est une technique puissante pour l'élimination du colorant organique.

Cette étude nous a permis aussi de déterminer les meilleures valeurs des paramètres influençant, pour obtenir une cinétique rapide et un rendement d'extraction de l'ibuprofène de 97,71% pour un temps de contact de 18 minutes. Les valeurs des paramètres influençant

sont : Temps d'émulsification: 5 min; Concentration d'acide H₂SO₄ en phase externe : 0,1N ; Concentration du Span 80: 8% (en masse);Concentration du Aliquat 336: 3% (en masse); Concentration de la phase interne (KCl): 0,1N; Rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1; Rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe:20/200; Diluant: hexane. Vitesse d'agitation : 200tr/min. Dans les meilleures conditions expérimentales, L'efficacité d'extraction de l'IBP n'est pas affectée en présence de NaCl jusqu'à 10 g/L. Pour des concentrations élevées en sel (>10g/L), le rendement d'extraction diminue graduellement. L'élimination de l'IBP à partir des matrices complexes comme les eaux minérales et l'eau de mer était possible par le procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée. La meilleure concentration en chlorure de potassium dans la phase interne, conduisant à une excellente efficacité de desextraction de l'IBP (94,69) est de 0,1 N.

Dans ce travail, nous avons montré que le procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée pourrait être appliqué pour la dépollution des effluents aqueux contenant le colorant Noir Bleu Naphtol ou l'Ibuprofène.

Afin de compléter et finaliser notre étude nous avons envisagé de :

Utiliser d'autres extractants ainsi que leurs synergies.

-D'essayer d'autres tensioactifs.

-D'essayer d'autres polluants émergents.

-Réaliser la désémulsification des émulsions par d'autres techniques tel que les ultrasons.

-Réaliser l'extraction des polluants dans des matrices réelles (rejets industriels etc).

-Mise au point du procédé MLE en continu.

- Etude du recyclage de la membrane.

