

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER II**

En Génie des Procédés

**Option : Génie chimique**

**Thème**

**Extraction liquide-liquide sans dispersion de phase du Chrome (VI)  
par les contacteurs membranaires.**

**Par : M<sup>elle</sup>. AIT ZIAN Fatma**

**M<sup>elle</sup>. MENIF Meriem**

**Devant le jury composé de :**

**M<sup>r</sup>. M. BENAMOR**

Professeur, U. de Bejaia

Président

**M<sup>me</sup>. T.BELAID**

MCB, U. de Bejaia

Examinatrice

**M<sup>r</sup>. S. BEY**

MCA, U.de Bejaia

Encadreur

**Promotion 2020/ 2021**

## **Remerciements**

*Nos remerciements vont tout d'abord à dieu le tout puissant qui nous a donné la force et la patience tout au long de ce travail.*

*Nous exprimons toute notre gratitude et nos sincères remerciements à Mr **BEY Said**, pour avoir accepté de nous encadrer, pour ses conseils et ses orientations ainsi que pour la confiance qu'il nous a donné tout au long de la réalisation de ce travail.*

*Nous remercions également notre Co-promotrice M<sup>lle</sup> N.Zeghouati pour son suivi attentif tout au long de ce travail ainsi que ces encouragements et sa bonté.*

*Nos sincères remerciements vont également aux membres de jury qui ont accepté d'examiner et de juger ce travail.*

*Nous tenons à remercier tous l'équipe de laboratoire de recherche (LPMTSR). Et tous les personnels responsables du département de génie des procédés.*

*Enfin, nous remercions également à tous ceux qui nous ont aidés et soutenus de près ou de loin.*

*Que Dieu vous accorde, son aide dans tous vos projets et activités*

## *Dédicaces*

*Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donné la force et le courage pour finir ce modeste travail que je dédie :*

*À Papa et à Maman, merci pour votre amour et votre soutien. Merci d'avoir été à l'écoute tout au long de ce travail. Vous m'avez aidé à aller jusqu'au bout, je vous aime tant !!*

*À mes deux chers frères ALI et BILALÉ.  
Vous êtes si cher à mon cœur que je n'envisage pas ma vie sans vous.  
Je vous aime de toutes mes forces !!!*

*À ma très chère sœurs ; Lynda et ses deux enfants (Assirem et Fatíha), son mari Hocine, qui je souhaite une belle vie.*

*À mes meilleurs amis MAZIGHÉ et MEZIANE ;*

*À mes tantes et oncles ;  
À mes cousines et cousins ;*

*À mes chères amies chacune à son nom en particulier  
Roza, Yasmine, Dyhia, Samira, Hanane, Nawal et Atika.  
À ma chère cousine Nana Samia.*

*À Ma collègue Meriem et sa famille.*

*Que Dieu le tout puissant vous préserve tous et vous procure sagesse et bonheur.*

*Fatma*

## *Dédicace*

*Je dédie cette modeste contribution  
A la mémoire de mon cher père.*

*Tu nous as quittés, sans nous avertir. Tu es parti pour toujours, hélas !  
Tu as laissé derrière toi un grand vide que rien au monde ne peut  
combler. Mais les souvenirs de ta bonté, ta bravoure, ton amour  
incommensurable pour tous, reste à jamais gravés dans nos mémoires.  
Repose en paix mon père.*

*Je le dédie aussi :*

*A ma très chère mère qui m'a donné un magnifique modèle de  
labeur et de persévérance. Et de m'avoir appris que le secret de la  
réussite est la présence et que la volonté fait les grands hommes et  
femmes.*

*A ma sœur Kahina et mes frères Lakhal et Abdellah.*

*A mon fiancé Yacine qui a toujours été près de moi.*

*A ma belle-famille, ma belle-mère ; mes belles sœurs ; mes beau frères et  
leurs enfants.*

*A mes chères tantes et oncles.*

*A Mes petits anges Adem et Asma.*

*A Mes chères amies ; Meriem ; Yasmine ; Samira ; Atika ; Zoulikha ;  
Hafsa ; Hanane ; Souhila ; Nadine.*

*A ma collègue ; Mme. Hamami Fadila et à tous ceux que j'aime et  
m'aiment : qu'ils trouvent ici l'expression de mes sentiments les plus  
dévoués et mes vœux les plus sincères.*

*A ma binôme Fatma et sa famille.*

*Meriem*

## LISTE DES ABREVIATIONS

**Aliquat-336** : tri-octyl méthyl ammonium chloride.

**DMSO** : Diméthylesulfoxyde

**DPC** : Diphenylcarbazine.

**ELL** : Extraction liquide-liquide.

**EPS** : Extraction en phase solide.

**ETM** : éléments traces métalliques.

**FM** : Force motrice.

**F-Value** : Test de Fisher.

**K** : Coefficient de transfert de matière.

**MEI** : Membranes échangeuses d'ions.

**MLE** : Membrane épaisse ou volumique.

**MLS** : Membrane liquide supporté.

**MLV** : Membrane liquide émulsionnée.

**NPOE** : (2-nitrophényloctylether).

**PE** : Plan d'expérience.

**PES** : polyéther sulfone.

**PMMA** : polyméthylméthacrylate.

**PSF** : polysulfone.

**PVC** : chlorure de polyvinyle.

**P-Value** : Probabilité

## *Liste des Figures*

<b>Figure I.1</b> schéma d'une membrane sélective .....	3
<b>Figure I.2</b> Membrane liquide volumique.....	6
<b>Figure I.3</b> Membrane liquide supporté.....	6
<b>Figure I.4</b> classification des membranes .....	7
<b>Figure I.5</b> Schéma illustrant le processus d'agglomération.....	8
<b>Figure I.6</b> module tubulaire.....	14
<b>Figure I.7</b> schéma du module plan Ray-FloxX100(Orelis).....	15
<b>Figure I.8</b> Les modules bobinés en spirale.....	16
<b>Figure I.9</b> Module fibres creuses.....	17
<b>Figure I.10</b> Contact entre la phase 1 et la phase 2 à travers un contacteur membranaire .....	20
<b>Figure I.11</b> Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide à membrane .....	21
<b>Figure II.1</b> Variables centrées réduites.....	25
<b>Figure II.2</b> Les différents types de facteur.....	26
<b>Figure II.3</b> plan composite centré.....	32
<b>Figure III.1</b> Schéma du principe de détermination de l'angle de contact.....	37
<b>Figure IV.1</b> l'effet de la concentration de chrome(VI) sur l'efficacité d'extraction.....	39
<b>Figure IV.2</b> l'effet de la concentration l'aliquat336 sur l'efficacité d'extraction.....	40
<b>Figure IV.3</b> l'effet de température sur l'efficacité d'extraction du Cr(VI).....	41
<b>Figure IV.4</b> l'effet de débit sur l'efficacité d'extraction du Cr(VI).....	42
<b>Figure IV.5</b> Diagramme d'effet de Pareto.....	45
<b>Figure IV.6</b> Les effets individuels des paramètres.....	46
<b>Figure IV.7</b> Représentation de l'interaction entre les différents paramètres.....	47
<b>Figure IV.8</b> Comparaison entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales.....	50
<b>Figure IV.9</b> Surface de découpe du rendement d'extraction du Cr(VI).....	52
<b>Figure IV.10</b> La surface de réponse du rendement d'extraction Cr(VI).....	54
<b>Figure IV.11</b> Optimisation des paramètres expérimentaux.....	55

## *Liste des Tableaux*

<b>Tableau I.1</b> : Avantages et inconvénients des différents modules membranaires.....	18
<b>Tableau I.2</b> : Avantages et inconvénients des contacteurs membranaires.....	21
<b>Tableau II</b> : Valeurs de $\alpha$ et $N_0$ selon la propriété recherchée pour le plan composite centré .....	33
<b>Tableau III</b> : Produit chimiques utilisés .....	34
<b>Tableau IV.1</b> : Etude de stabilité des membranes.....	39
<b>Tableau IV.2</b> : Facteurs et domaine d'étude.....	43
<b>Tableau IV.3</b> : Matrice des expériences.....	44
<b>Tableau IV.4</b> : Les effets des paramètres et leurs coefficients.....	48
<b>Tableau IV.5</b> : Analyse de la variance.....	49

# **SOMMAIRE**

## Table de matière

Remerciements	
Dédicace	
Liste DES ABREVIATIONS	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

### Chapitre I : Généralités sur les membranes et les contacteurs membranaires

Introduction .....	3
I.1. Les membranes .....	3
I.1.1. Définition d'une membrane .....	3
I.1.2. Type des membranes .....	4
I.1.2.1. Les membranes solides .....	4
I.1.2.1.1. Membranes organiques .....	4
I.1.2.1.2. Membranes minérales ou inorganiques.....	4
I.1.2.1.3. Membranes composites .....	4
I.1.2.1.4. Membranes échangeuses d'ions(MEI) .....	4
I.1.2.2. Les Membranes liquides .....	5
I.1.2.2.1. Membrane épaisse ou volumique(MLV) .....	5
I.1.2.2.2. Membrane liquide supporté (MLS) .....	6
I.1.2.2.3. Membrane liquide émulsionnée (MLE) .....	6
I.1.3. Classification des membranes .....	7
I.1.4. Techniques de préparation des membranes synthétiques .....	7
I.1.4.1. Agglomération .....	8
I.1.4.2. Etirement .....	8
I.1.4.3. Irradiation-corrosion .....	8
I.1.4.4. Lixiviation .....	8
I.1.4.5 Revêtement .....	9
I.1.4.6. Inversion de phase.....	9
II.1.5. Mécanisme de formation des membranes .....	9

I.1.5.1. Séparation liquide-liquide .....	9
I.1.5.2. Cristallisation .....	10
I.1.5.3. Gélation .....	10
I.1.5.4. Vitrification .....	11
I.1.6. Caractéristiques et performances des membranes .....	11
I.1.6.1 Sélectivité .....	11
I.1.6.2. Perméabilité.....	12
I.1.6.3. Durée de vie.....	12
I.1.6.4. Taille des pores.....	12
I.1.6.5. Résistance .....	12
I.1.7. Application des procédés membranaires .....	12
I.1.8. Avantages des procédés membranaires .....	13
I.2. Les contacteurs membranaires à extraction liquide- liquide .....	13
I.2.1. Définition .....	13
I.2.2. Géométrie des modules .....	13
I.2.2.1. Les modules tubulaires .....	14
I.2.2.2. Les modules plans .....	15
I.2.2.3. Les modules spiraux.....	15
I.2.2.4. Les module à fibres creuses .....	16
I.2.3. Avantages et inconvénients des différents modules par géométries .....	17
I.2.4. Choix du matériau .....	18
I.2.5. Transfert de matière dans les contacteurs membranaires .....	19
I.2.6. Propriétés hydrophobes et hydrophiles des membranes .....	19
I.2.7. Principe de l'extraction liquide-liquide à membrane .....	20
I.2.8. Les avantages et inconvénients des contacteurs membranaires .....	21

## **Chapitre II: Les Plans d'expériences**

Introduction.....	22
II.1. Principe des plans d'expériences.....	23
II.2. Les Différents types de plans.....	23
II.3. Présentation des plans d'expériences.....	24
II.3.1. Variables naturelles (réelles) ou facteurs .....	24
II.3.2. Variables codées .....	24
II.3.3. Formules de codage.....	24

II.4. Avantages de la méthode des plans d'expériences .....	25
II.5. Modélisation par les plans d'expériences .....	27
II.5.1. Matrice d'expériences .....	27
II.5.2. Construction de plans d'expériences .....	27
II.5.2.1. Plans factoriels complets à deux niveaux .....	27
II.5.2.2.1. Avantages et inconvénients des plans factoriels complets .....	28
II.5.2.2. Plans factoriels fractionnaires .....	29
II.5.3. Calcul des coefficients du modèle .....	29
II.5.3.1. Analyse statistique .....	29
II.5.4. Validation du modèle (test de FICHER) .....	30
II.5.5. Coefficient de détermination .....	31
II.5.6. Analyse des résidus.....	31
II.6. Plans composites centrés .....	32
II.6.1. Propriétés des plans composites.....	32

### **Chapitre III : Matériels et méthodes**

III.1. Présentation des produits chimiques, matériels et l'appareillage.....	34
III.1.1. Produits chimiques .....	34
III.2. Mode opératoire et méthode d'analyse.....	35
III.2.1 Préparation de la membrane PES.....	35
III.2.2. Procédure d'extraction.....	35
III.2.3. Analyse de chrome .....	36
III.2.4. Mesure de l'angle de contact .....	36

### **Chapitre IV : Résultats et discussions**

IV.1. Caractérisation de la membrane .....	38
IV.2. Etude d'effet de chaque paramètre .....	39
IV.2.1. Effet de la concentration du chrome (VI) .....	39
IV.2.2. Effet de la concentration de l'aliquat-336 .....	40
IV.2.3. Effet de la température .....	41
IV.2.4. Effet du débit .....	41
IV.3. Etude de l'effet et des interactions des paramètres par plan d'expérience .....	42
IV.3.1. Modélisation .....	42

IV.3.1.1. Plan d'expérimentations .....	43
IV.3.1.2 Analyse des résultats .....	44
IV.3.2. Elaboration du modèle mathématique et analyse de la variance .....	47
IV.2.3.Optimisation .....	55
Conclusion générale .....	56
Références bibliographique	

## **Introduction Générale**

## **Introduction Générale**

Il est reconnue aujourd'hui que certains métaux lourds ne sont pas dégradés et persistants dans l'environnement pendant de longue période, cette accumulation de métaux se répercutent sur la santé des êtres vivants. Les éléments traces métalliques (ETM), plus connue sous le nom des métaux lourds comme (chrome, plombe, cuivre, cadmium, mercure, etc.) sont des éléments métalliques naturels caractérisés par une densité élevée supérieur à  $[5\text{g/cm}^3]$ .

Le chrome est un élément chimique, métallique, dur d'une couleur gris acier-argenté [1]. Il fait partie de la famille des éléments de transition de la première série (groupe VI B), et il existe sous plusieurs états d'oxydation, allant de la forme métallique Cr(0) jusqu'à Cr(VI). Le Cr(I), Cr(II), Cr(IV) et Cr(V) sont rares dans l'environnement car ils ne présentent pas des états d'oxydation stables [2]. Le chrome (VI) se trouve dans les eaux naturelles sous différentes formes anioniques, essentiellement l'acide chromique  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  qui se dissocie sous formes ioniques, la distribution de ces espèces ioniques dépend à la fois de la concentration totale en chromates et du pH de la solution [3].

La plupart des métaux lourds rejetés dans l'environnement par diverses sources (naturelles ou industrielles) sont toxiques même à de très faibles concentrations [4]. Face aux risques que présentent ces polluants, l'élimination des métaux lourds est donc une nécessité majeure pour la protection de l'environnement.

Plusieurs méthodes de purification ont été proposées pour des raisons économiques et écologiques (la récupération des métaux lourds à titre d'exemple). L'industrie cherche toujours des remplacements aux techniques traditionnelles de séparation et de récupération des métaux comme l'extraction liquide-liquide [5]. Cette technique a été appliquée dans divers domaines tels que : l'hydrométallurgie, la pharmacie ou le traitement des effluents industriels mais cette technique a une plusieurs inconvénients à savoir consommation des volumes importants de solvants, et d'extraire les molécules très polaires de par les caractéristiques chimiques des solvants organiques (apolaire et aprotiques)...etc. Afin de remédier ces difficultés, de nouveaux procédés à base des membranes ont été développées [6].

Les procédés membranaires font partie de nouvelles technologies qui présentent une alternative attrayante aux méthodes conventionnelles d'élimination des métaux lourds. Grace à leurs diversités, rendements élevés, opérations peu coûteuses, facilite à mettre en œuvre, séparation sans changer l'état des molécules [3].

Dans le présent travail nous somme intéressé à l'extraction liquide –liquide du chrome (VI) par membrane sans dispersions des phases en utilisant la méthode des plans d'expériences.

La méthode de planification des expériences permet de construire des modèles de simulation sur la base de l'observation expérimentale. Le but étant de minimiser le nombre des essais pour mener à bien l'étude pour la prévision et l'optimisation du procédé en question.

Ce mémoire se subdivise en deux grandes parties :

- Partie théorique englobant deux sections (généralités sur les membranes, les contacteurs membranaires et les plans d'expériences)
- Partie pratique consacré à la description de l'ensemble du matériel, des méthodes expérimentales utilisées et la discussion des résultats obtenus lors de la réalisation pratique de cette étude.

Nous terminerons notre étude par une conclusion où sont récapitulés les principaux résultats.

## **CHAPITRE I**

### **Généralités sur les membranes et les contacteurs membranaires**

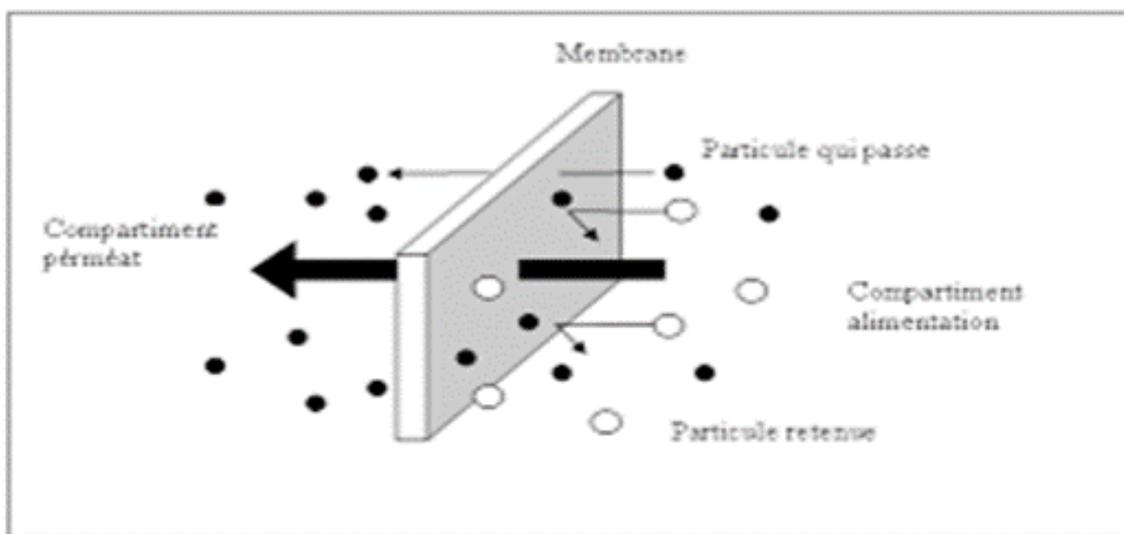
## **Introduction**

Les procédés membranaires font partie de nouvelles technologies qui sont adoptés comme alternative écologique, pour purifier, séparer, récupérer ou éliminer les substances organiques ou inorganiques des milieux liquides ou gazeux, avec une consommation d'énergie minimale, réduisant considérablement le volume de déchets et sans ajout de composés toxiques. Il est possible d'extraire les substances cassantes ou sensibles à la température. De plus, la technologie membranaire est modulaire et capable de fonctionner en continu [7].

### **I.1. Les membranes**

#### **I.1.1. Définition d'une membrane**

Une membrane est définie comme une couche mince semi-perméable, et aussi comme une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, sélective qui va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare sous l'effet de différentes forces de transfert (physique ou chimique) [8].



**Figure I.1.** Schéma d'une membrane sélective

Le retentât est le fluide comportant le soluté retenu par la membrane, le perméat est le fluide ayant traversé la membrane.

## **I.1.2.Types des membranes**

### **I.1.2.1. Les Membranes solides**

Il existe une grande diversité de membranes solides dont on cite quelques-unes qui sont classées selon leur matériau et leur forme (liée à leur mode de fabrication) comme suit :

#### **I.1.2.1.1.Membranes organiques**

Elles sont fabriquées à base d'un polymère organiques (acétate de cellulose, polysulfones, polyamides,...etc.) et possèdent principalement une structure asymétrique. Aussi, sont les plus utilisées malgré leurs résistances thermiques et chimiques relativement limitées car elles sont nettement moins chères que les membranes minérales [9].

#### **I.1.2.1.2 Membranes minérales ou inorganiques**

Ces membranes présentent une structure à la fois composite et asymétrique ; elles sont composées d'un support macroporeux à base d'alumine ou de carbone sur lequel sont déposées un nombre variable de couches d'oxydes minéraux. Le rôle de ces couches filtrantes de faible épaisseur est d'assurer la séparation des solutés grâce à un rayon de pore adapté, alors que le support assure la résistance mécanique. Ces membranes peuvent travailler dans des conditions plus sévères que les membranes organiques grâce à leur résistance mécanique, chimique et thermique (jusqu'à P=40 bar, T=120°C et pH=1-14) [10].

#### **I.1.2.1.3 Membranes composites**

Apparues au début des années 1990, elles sont caractérisées par une structure asymétrique dont la peau est beaucoup plus fine que celle des membranes classiques non composites et par une superposition de plusieurs couches différenciées soit par leur nature chimique, soit par leur état physique. Elles sont créées à partir des deux types précédents. Il s'agit de membranes minérales sur lesquelles on dépose des polymères où sur lesquelles on greffe d'autres composés tels que des silanes [11].

#### **I.1.2.1.4 Membranes échangeuses d'ions (MEI)**

Introduites en 1950, elles fonctionnent sur le principe du rejet d'ions grâce à leur charge. Les techniques d'électrodialyse, la dialyse et l'électro-désionisation font appel à cette technologie.

Leur principal domaine d'application actuel est le dessalement de l'eau et le traitement des effluents [12].

### **I.1.2.2. Les Membranes liquides**

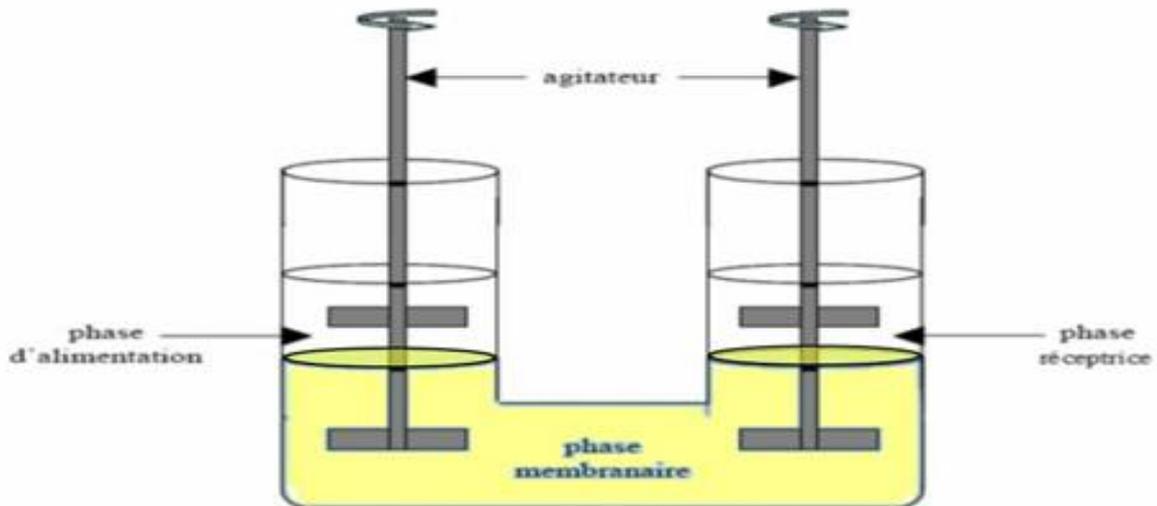
Elles se définissent comme une phase organique non miscible à l'eau séparant deux milieux aqueux [13]. Elles se comportent comme une barrière semi-perméable permettant la migration d'un ou plusieurs solutés contenus dans la phase source vers la phase réceptrice [14]. Elle doit :

- Etre insoluble (ou peu soluble) dans l'eau, pour éviter la perte de la phase organique dans la phase aqueuse.
- Avoir une bonne stabilité chimique (être chimiquement inerte et thermiquement stable).
- Avoir une viscosité plutôt faible, afin de ne pas limiter le transfert de matière.
- Avoir une faible tension interfaciale, afin d'assurer un bon contact entre les phases.
- Avoir une pression de vapeur saturante faible.
- n'être ni toxique, ni inflammable.
- Avoir une densité différente par rapport à celle de l'eau, afin que la phase aqueuse et la phase organique puissent se séparer par simple décantation [15].

Il existe trois types de membranes liquides :

#### **I.1.2.2.1 Membrane épaisse ou volumique (MLV)**

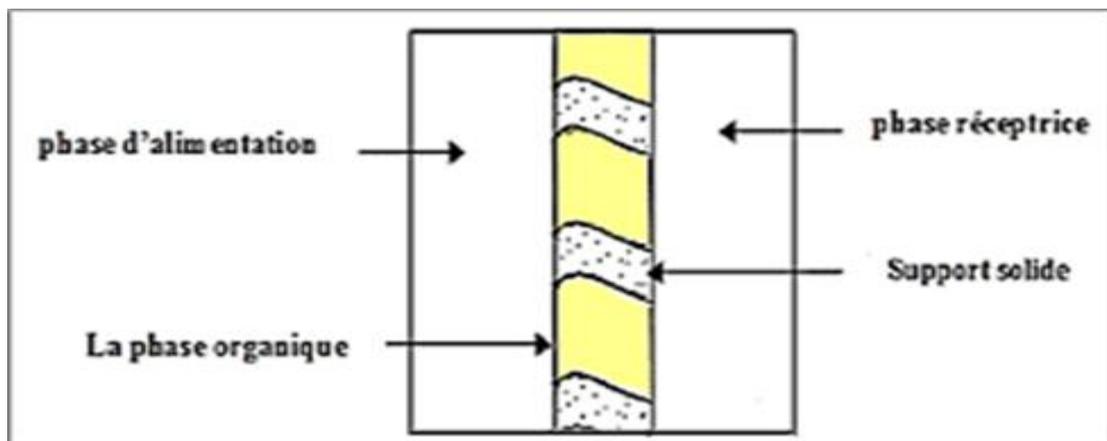
Ce type de membrane liquide est utilisé à l'échelle du laboratoire dans le but de tester de nouveaux procédés séparatifs ou bien d'améliorer l'efficacité des systèmes déjà existants et pour l'élimination des métaux toxiques et le transport des cations métalliques tels que le chrome et le cadmium. La phase membranaire est constituée d'un transporteur spécifique dissous dans un solvant organique. Cette phase membranaire est mise en contact avec les deux phases aqueuses (alimentation et réceptrice), qui sont agitées séparément afin d'éviter leur mélange [16].



**Figure.I.2.** Membrane liquide volumique

#### **I.1.2.2.2 Membrane liquide supporté (MLS)**

Une membrane liquide supportée est un système constitué d'un support polymère microporeux inerte où les pores sont imprégnés avec un solvant organique immiscible à l'eau et contenant un ligand hydrophobe adéquat comme transporteur des espèces chimiques à séparer. Elles sont applicables à la séparation et à la concentration de métaux toxiques à partir de solutions aqueuses diluées. Elles ont fait l'objet de plusieurs études [17].



**Figure I.3.** Membrane liquide supporté.

#### **I.1.2.2.3 Membrane liquide émulsionnée (MLE)**

Grâce à cette technologie, les solutés sont non seulement retirés, mais aussi concentrés. Certains types de produits chimiques qui peuvent être retirés ou récupérés à partir des flux

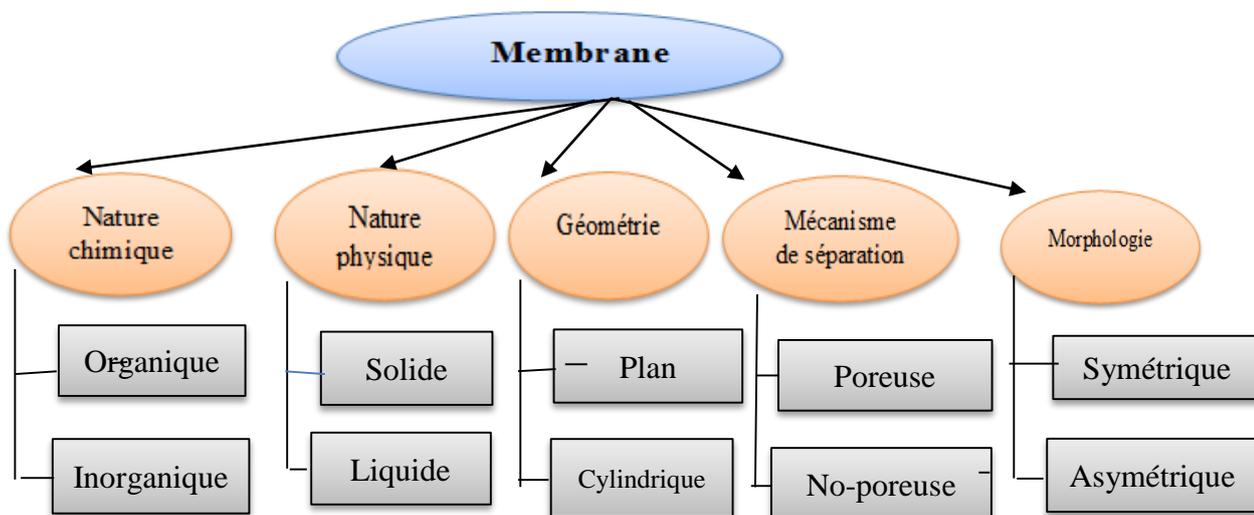
industriels utilisant MLE sont des acides organiques. Des phénols, crésols et des amines, ainsi que des ions métalliques tels que le plomb, le cuivre, le cadmium et le mercure.

Les systèmes MLE sont créés par la formation d'une émulsion avec deux phases non miscibles (phase interne et membranaire) et puis en dispersant cette émulsion dans une troisième phase (la phase continue).

En général, les phases internes et continues sont miscibles, cependant, la phase de la membrane ne doit pas être miscible avec les phases interne et continue. Cette technique utilise des diluants organiques, attractants et tension actifs. En raison de la nature organique de ces constituants, une matière organique indésirable communiquée à la phase externe se produit pendant le processus de séparation [18].

### I.1.3. Classification des membranes

La classification des membranes peut se faire selon plusieurs critères tels-que : le mécanisme de séparation, la morphologie, la géométrie, la nature chimique, la nature physique.



**Figure I.4.** Classification des membranes [19].

### I.1.4. Techniques de préparation des membranes synthétiques

Tous les matériaux synthétiques soit organique (les polymères), ou inorganique (céramique, verre) peuvent être exploités pour la fabrication des membranes. Pour obtenir une membrane

d'une morphologie spécifique pour une application bien définie, une technique appropriée doit être utilisée pour modifier le matériau, à partir des différents types de matériaux, plusieurs techniques ont été utilisées pour la préparation des membranes synthétiques [20,21].

#### **I.1.4.1. Agglomération**

Cette technique sert à obtenir des membranes microporeuses dont les diamètres des pores de l'ordre de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$  à partir des matériaux organiques ou inorganiques, en compressant une poudre ayant des particules de diamètre bien défini sous haute température [20,21].



**Figure I.5.** Schéma illustrant le processus d'agglomération

#### **I.1.4.2. Etirement**

Elle consiste à rallonger un film extrudé perpendiculairement à la direction d'extrusion. Des ruptures sont engendrées dans celui-ci par cette force appliquée sur le film et produit une structure poreuse dont le diamètre des pores varie entre 0,1  $\mu\text{m}$  et 3  $\mu\text{m}$  et une porosité de l'ordre de 90%. Dans ce cas seul les polymères semi-cristallins peuvent être utilisés [20,21].

#### **I.1.4.3. Irradiation-corrosion**

Dans ce procédé, des radiations énergiques sont appliquées perpendiculairement à la surface d'un film (en polycarbonate), puis ce dernier est endommagé par les pistes qui sont créés par les particules dans sa section. Le film est ensuite plongé dans une solution alcaline ou acide pour éliminer les particules qui peuvent être enchainées dans les pores. Ainsi une structure poreuse est obtenue avec des pores cylindriques de diamètre variant de 0,02  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$  avec une faible porosité [20,21].

#### **I.1.4.4. Lixiviation**

Cette technique est basée sur la lixiviation d'un composé de film constituant la membrane comme dans le cas de la préparation des membranes poreuses à partir de verre. En effet, une solution homogène de (1000°C – 1500°C) de trois composés ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ) est refroidie engendrant une séparation de phase ; une phase contenant essentiellement  $\text{SiO}_2$  (non soluble)

et une autre soluble. Cette deuxième phase est lessivée par un acide ou une base en obtenant une membrane poreuse dont le diamètre de pore est de l'ordre de 0,005 $\mu\text{m}$  [20,21].

#### **I.1.4.5. Revêtement**

La plupart de techniques sont exploitées afin de réaliser des revêtements comme dip-coating, la polymérisation à l'interface. Ce procédé sert à déposer une couche mince sur un support poreux [20 ,21].

#### **I.1.4.6. Inversion de phase**

Elle sert à transformer une solution polymérique de l'état liquide à l'état solide en changeant la température et/ou la composition de système .C'est la technique la plus utilisée pour la préparation des membranes asymétriques [5].

Elle est subdivisée en plusieurs techniques en l'occurrence l'évaporation de solvant, la précipitation par évaporation contrôlée, la précipitation à partir d'une phase vapeur et la précipitation par immersion et précipitation par élimination de chaleur « cryogénie » [22,23].

### **I.1.5.Mécanisme de formation des membranes**

Plusieurs aspects interviennent en l'occurrence au cours de la formation de membrane tel que ; l'aspect cinétique basé sur l'inter diffusion du solvant et de coagulant, où le processus de séparation nécessite pour sa description le calcul des paramètres thermodynamiques et cinétiques de système. Ces derniers permettent de prévoir la morphologie et la structure finale de la membrane. La séparation de phase peut se faire de deux manières : séparation liquide-liquide ou par gélation, vitrification ou cristallisation [5].

#### **I.1.5.1. Séparation liquide-liquide**

Deux types de séparation sont distingués dans ce processus ; une séparation liquide-liquide instantanée qui permet la formation rapide de la membrane après l'immersion dans le non solvant, et une séparation retardée où la membrane se forme après un certain temps.

La séparation instantanée permet l'obtention d'une membrane asymétrique poreuse (microfiltration, ultrafiltration), par contre une séparation de phase retardée engendre une membrane asymétrique dense, avec une couche superficielle dense (séparation des gaz, pervaporation) [5].

Durant le processus de séparation instantané, la membrane est caractérisée par une couche superficielle mince supportée par une sous couche macroporeuse. Contrairement à la séparation retardée des phases, les membranes obtenues sont caractérisées par une couche superficielle épaisse et dense [24].

### **I.1.5.2. Cristallisation**

La cristallisation ait lieu seulement si la température de la solution polymérique est au-dessous de la température de fusion de polymère. Les polymères qui sont semi-cristallins consistent en une phase amorphe (désordre de chaines polymériques) et une phase cristalline (chaine polymérique ordonnées).

La formation des régions cristalline pour un polymère donnée dépend de temps de cristallisation de la solution. En effet, dans les solutions diluées, les chaines polymériques peuvent formées des régions cristallines de types lamellaires. Cependant, à concentration moyenne et élevée des morphologies plus complexes sont observées comme les dendrites et les spherulites. En général, la formation de la membrane est un processus rapide et seulement les polymères qui se cristallisent rapidement (polyéthylène, polypropylène, polyamide aliphatique) qui peuvent avoir une quantité appréciable de cristallinité. Les autres semi-cristallins contiennent de faibles régions cristallines après la formation de la membrane [20].

### **I.1.5.3. Gélation**

La gélation est un phénomène qui peut être défini comme la formation d'un réseau tridimensionnel par liaison chimique ou physique. Il est important durant le processus de la formation de la membrane, en particulier, de la couche superficielle. La gélation physique peut être réalisée par plusieurs mécanismes selon le type de polymère et de solvant ou solvant-coagulant utilisé [5 ,20].

Une solution diluée ou visqueuse de polymère est convertie en un système de viscosité infinie, c.-à-d. un gel lors de processus de gélation. En réalité ce processus n'est pas un processus de séparation de phase de fait que ce processus peut avoir lieu dans les systèmes homogènes. L'acétate de cellulose, poly-acrylonitrile, polyméthylmethacrylate (PMMA) et le chlorure de polyvinyle (PVC) ce sont des systèmes qui représentent le comportement de la gélation [5].

#### **I.1.5.4. Vitrification**

Il y a certains polymères qui se solidifient durant le processus de séparation de phase car ils ne montrent ni la cristallisation ni la gélation. Cette solidification peut être définie comme une étape où la température de transition vitreuse a été dépassée et la mobilité des chaînes polymériques est réduite considérablement ; ou bien est une étape où les chaînes polymériques se solidifient dans un état vitreux.

On distingue quatre régions :

- une région de miscibilité
- une région de gel où le polymère forme un réseau tridimensionnel
- une région de vitrification où la température de transition vitreuse de polymère est dépassée.
- une région d'instabilité [5].

#### **I.1.6. Caractéristiques et performances des membranes**

Les membranes sont essentiellement caractérisées par leur taille de pores, leur perméabilité, leur sélectivité, ainsi que leur durée de vie.

##### **I.1.6.1 Sélectivité**

La sélectivité est une caractéristique liée à la nature même de la membrane, physique et chimique qui détermine quels composés de la solution la traversent. [25].

Il s'exprime par un taux de rétention TR ou par un facteur de sélectivité [26] :

$$TR = 1 - (C_p/C_o) \quad (I.1)$$

Avec  $C_o$  et  $C_p$  correspondent à la concentration de l'espèce à retenir dans la solution et la concentration de la même espèce dans le perméat, respectivement.

Il existe deux valeurs particulières du TR, les valeurs sont exprimées en pourcentages :

- TR = 0% signifie que le soluté n'est pas du tout retenu par la membrane.
- TR=100% c'est-à-dire le soluté est entièrement retenu par la membrane.

La sélectivité est une caractéristique difficile à quantifier et pourtant essentielle [25].

### **I.1.6.2. Perméabilité**

La perméabilité est un critère important des performances d'une membrane car elle détermine sa productivité. Dans le cas de la filtration membranaire, la perméabilité est définie comme le débit volumique de liquide passant à travers une unité de surface de membrane pour une pression transmembranaire unitaire [27].

### **I.1.6.3. Durée de vie**

Chaque membrane a une durée de vie, au-delà de laquelle la membrane ne sera pas performante (chute de rendement et de performance, dégradation de l'état, usures) [28].

### **I.1.6.4. Taille des pores**

La taille des pores varie de quelques microns en microfiltration à un nanomètre en nanofiltration. La porosité d'une membrane n'est jamais parfaitement uniforme [29].

### **I.1.6.5. Résistance**

La résistance hydraulique ( $R_m$ ) d'une membrane est définie comme étant sa résistance à l'écoulement du fluide à filtrer à travers cette membrane. La résistance d'une membrane est l'inverse de sa perméabilité [30].

$$R_m = 1/A = S \Delta p / Q \quad (I.2)$$

Avec :

**R<sub>m</sub>** : La résistance hydraulique ( $m^{-1}$ )

**A** : perméabilité hydraulique de la membrane ( $m s^{-1}$ ,  $Pa^{-1}$  ou  $L h^{-1}$ ,  $m^2 bar^{-1}$ )

**S** : Surface géométrique de la membrane ( $m^2$ )

**Q** : débit ( $m^3 s^{-1}$ )

**$\Delta P$**  : la pression transmembranaire (bar ou Pa)

### **I.1.7. Application des procédés membranaires**

- En industrie chimique pour la séparation et la récupération des différents composés organiques ou minérales.
- La diminution de la pollution environnementale.

- Séparation des gazes (Séparation du CO<sub>2</sub> et du méthane).
- Le dessalement de l'eau de mer.
- Le traitement des eaux usées.
- Le traitement des condensats des évaporateurs et la purification des eaux de procès.
- En industrie pétrochimique pour la séparation d'un mélange propylène/propane.

### **I.1.8. Avantages des procédés membranaires**

Les techniques de membranes peuvent fournir des avantages clairs et importants par rapport aux autres techniques d'extraction telle que l'extraction liquide-liquide (ELL) ou l'extraction en phase solide (EPS), en particulier ; la sélectivité, la puissance d'enrichissement et le potentiel d'automation [31].

## **I.2. Les contacteurs membranaires à extraction liquide- liquide**

Les contacteurs membranaires ont été étudiés depuis le milieu des années 1980 pour un large éventail d'applications, notamment la séparation de leucine racémique, l'élimination d'éthanol d'un bouillon de fermentation, l'extraction de l'acide mévinolinique d'un bouillon de fermentation pour l'industrie pharmaceutique, l'extraction d'ions métalliques de déchets industriels d'effluents hydro métallurgiques, la récupération de composés sulfurés des eaux usées de l'industrie alimentaire [32].

### **I.2.1. Définition**

Le contacteur à membrane est un terme utilisé pour définir un système membranaire utilisé pour mettre en contact avec deux phases. Contrairement à l'idée traditionnelle (démouleurs, purificateurs d'air, centrifugeuses, colonnes), il réalise le processus de séparation grâce à sa prévention, sa composition et ses conditions opératoires [5]. Les contacteurs membranaires n'offrent pas de sélectivité pour une espèce particulière par rapport à une autre, mais agissent simplement comme barrière entre les phases impliquées, en permettant leur contact selon une aire interfaciale bien définie [33].

### **I.2.2. Géométrie des modules**

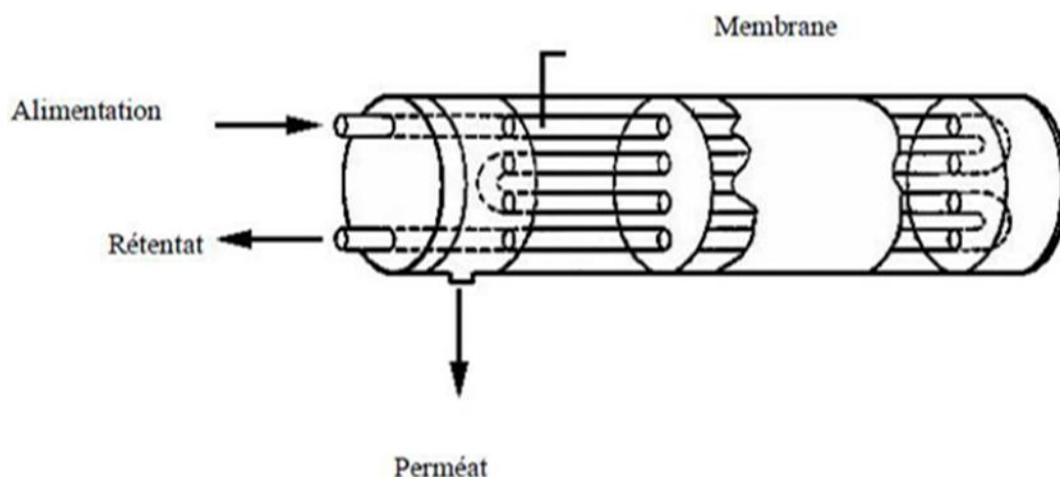
Pour l'utilisation de géométrie modulaire dans un domaine industriel ou de laboratoire, les membranes doivent être fixées dans des supports appelés modules. Les membranes se présentent sous forme de films plans (feuilles), de tubes ou de fibre creuses. Elles sont mises

en œuvre dans des modules regroupant un ou plusieurs éléments de base. Au fil du temps, différents types de modules ont été développés en termes de performances selon leur coût, leur facilité de nettoyage et leur capacité à travailler dans les conditions du processus (température, viscosité, pression, débit et pH, corrosion, résistance aux traitements de nettoyage). Les quatre types de module sont les suivants [6] :

- module à membrane plane ;
- module à fibres creuses ;
- module à membrane tubulaire ;
- module à membrane spiralée ;

### **I.2.2.1. Module tubulaire**

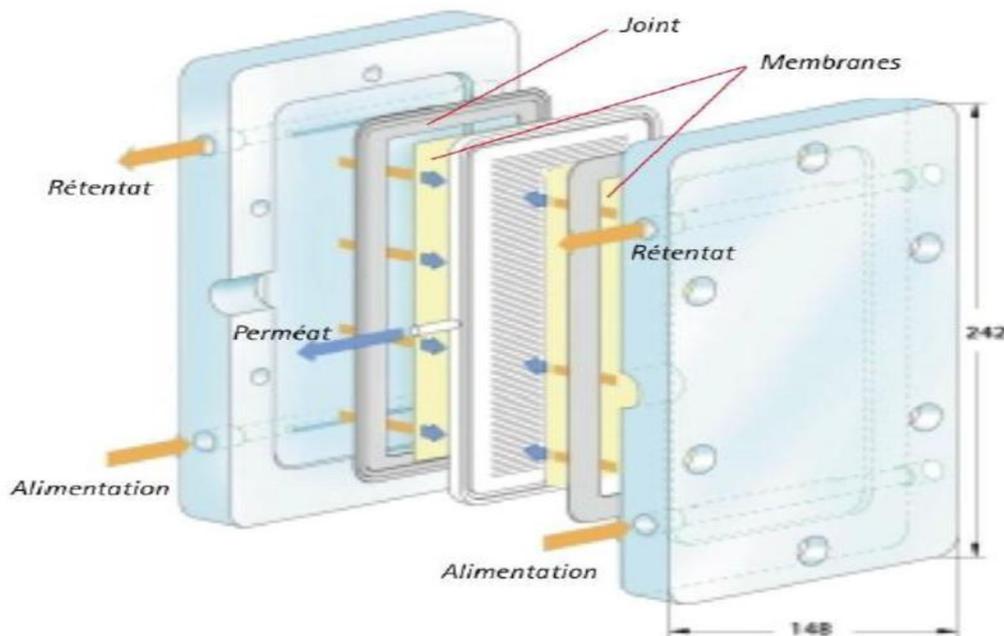
Un module tubulaire contient plusieurs tubes qui peuvent être en série ou en parallèle, ayant des diamètres internes entre 4 et 25 mm, Plusieurs tubes individuels peuvent être placés dans un module. Le module multicanaux fait d'assemblage de tubes parallèles dans une même matrice représente la forme optimisée actuelle (Figure I.6 -) [18].



**Figure I.6 : Module tubulaire [18].**

**I.2.2.2. Module plans**

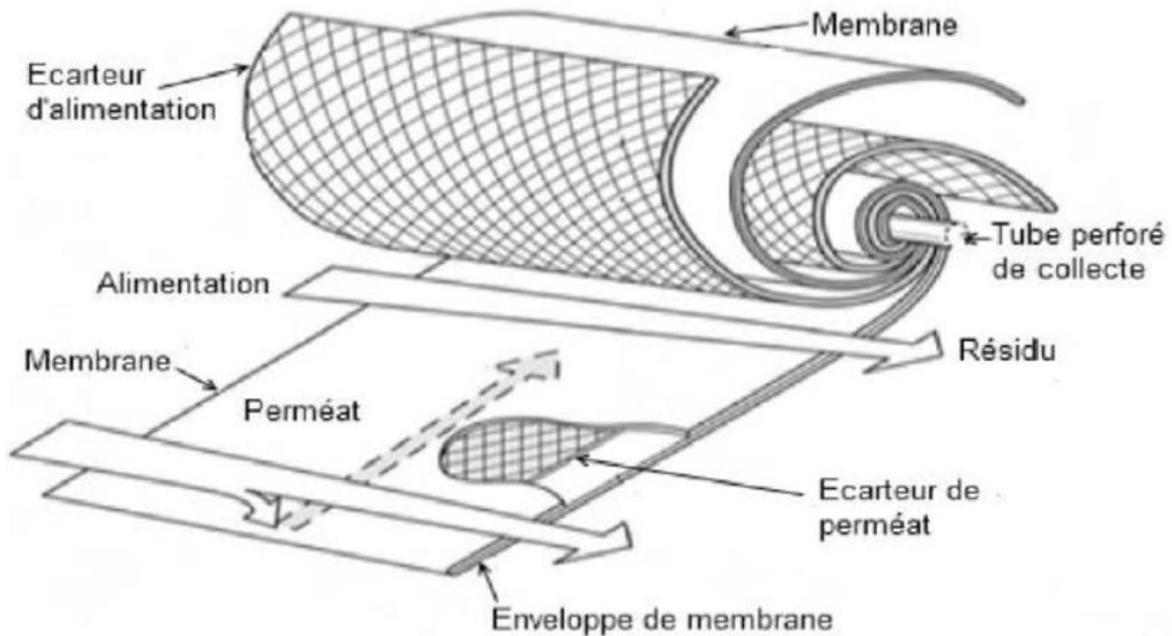
Les modules plans sont les plus anciens et les plus simples : les membranes sont empilées en mille-feuilles séparées par des cadres intermédiaires qui assurent la circulation des fluides [34]. Les membranes sont disposées parallèlement les unes aux autres et sont séparées par des grilles ou support .Le module plan est un assemblage de type filtre-presse. Dans le cas du module Ray-Flow la membrane est disposée à plat sur un support permettant l'écoulement et la collecte du perméat. L'écoulement de l'alimentation est tangentiel à la membrane et l'épaisseur de la veine liquide est assurée par l'épaisseur du joint qui rend étanche le montage (Figure I.7). Ce type de module est peu compact, mais facilement démontable pour le changement d'une ou plusieurs membranes [35].



**Figure I.7** : Schéma du module plan Ray-Flow X 100 (Orelis) [35].

**I.2.2.3. Module spiralée**

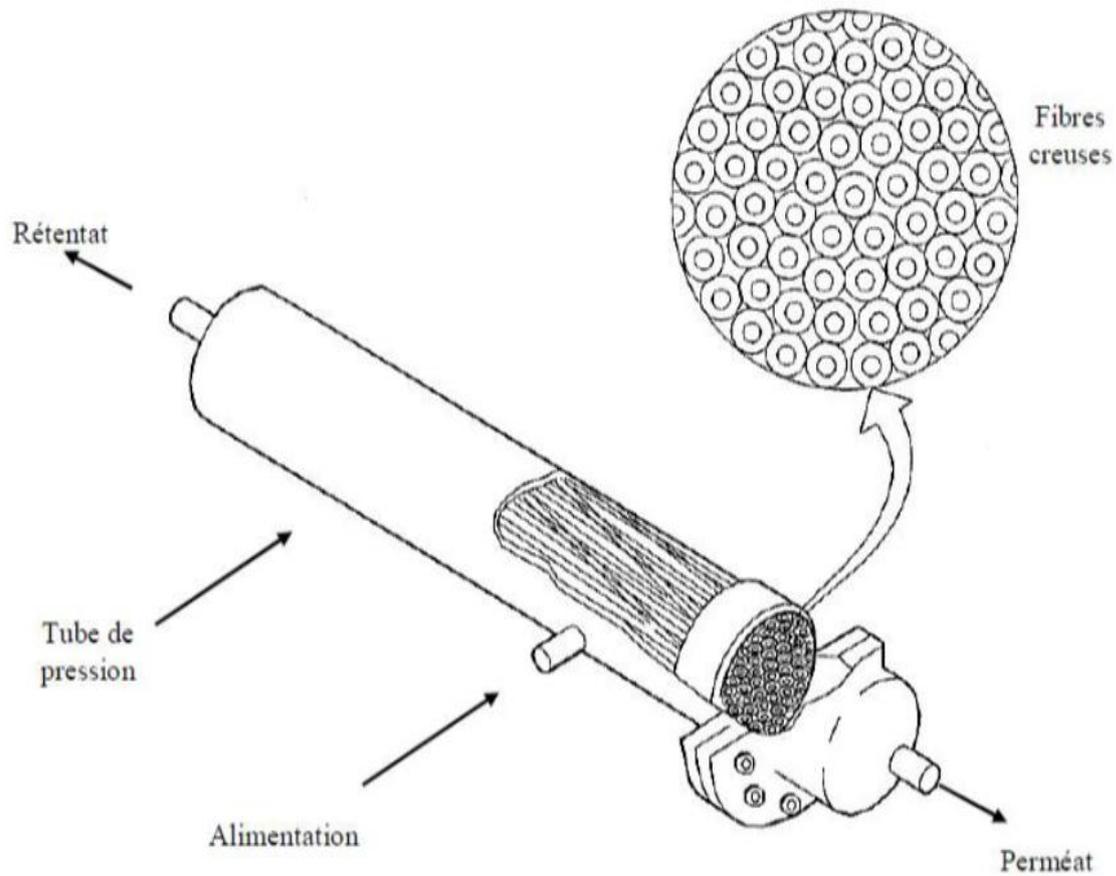
Les modules spiraux (figure I.8), très utilisés dans l'industrie pour des grandes surfaces membranaires, sont constitués d'une membrane, d'un grillage et d'une feuille en plastique imperméable enroulée autour d'un tube qui évacue le perméat, le tout situé dans un cylindre rigide pour supporter de fortes pressions. Ils sont souvent utilisés en ultrafiltration, nano filtration et osmose inverse pour le traitement d'effluents et le dessalement de l'eau de mer. [27].



**Figure I.8** : Les modules bobinés en spirale [18].

#### **I.2.2.4. Module à fibres creuses**

Ils contiennent plusieurs milliers de fibres dont le diamètre externe inférieur à environ 1 millimètre et l'absence de support mécanique (contraintes matériaux et pressions limites) (Figure I.9). Quant à la couche de filtration, elle peut tout autant se situer à l'intérieur qu'à l'extérieur de fibres. Du fait de leur configuration (plusieurs centaines de fibres par faisceau), ils possèdent la plus forte densité d'écoulement par module [36]. Les membranes sont composées de différentes couches : un support et une sous-couche poreuse qui assurent la résistance mécanique de la membrane, et à la surface une peau active qui détermine les propriétés de la membrane (flux, sélectivité). La composition de la sous-couche et la composition de la peau active peuvent être différentes [35].



**Figure I.9 :** Module fibres creuses [35].

### **I.2.3. Avantages et inconvénients des différents modules par géométries**

Les principaux avantages et inconvénients des modules adaptés aux quatre géométries de membranes énoncées ci-dessus sont regroupés dans le tableau I ci-dessous :

**Tableau. I.1:** Avantages et inconvénients des différents modules membranaires [6,18].

Géométrie	Avantages	Inconvénients
Plane	-Possibilité de récupérer le perméat produit par chaque élément membranaire.	-Nettoyage in situ assez difficile
Spirale	-Compacité, Faible coût d'investissement. -Prétraitement nécessaire.	-Nettoyage in situ très difficile.
Tubulaire	- Très peu d'exigences de prétraitement. - Nettoyage in situ facilité.	- Consommation énergétique élevée - Compacité limitée
Fibre creuse	-Compacité élevée. -Faible consommation énergétique.	- Prétraitement nécessaire en mode interne/externe, - Faible coût d'investissement

#### **I.2.4.Choix du matériau**

Le choix de polymère est très important car il conditionne le choix de système solvant/non-solvant. En effet, sa stabilité chimique, thermique, mécanique et le type de polymère (hydrophile, hydrophobe)...etc. jouent aussi un rôle important dans la structure finale de la membrane [5].

Ainsi, le polymère constituant la membrane est choisi pour :

- ✓ Sa perméabilité : sa capacité à se laisser traverser par une espèce. Cette propriété est surtout importante lorsque les membranes utilisées sont des fibres denses ou des fibres composites.
- ✓ Son inertie vis-à-vis des fluides en contact : absence de réaction chimique entre le polymère et chacune des phases.
- ✓ Sa résistance mécanique.

✓ Sa résistance au mouillage : sa capacité à limiter l'entrée du liquide dans ses pores. Cette propriété est liée à l'hydrophobicité du matériau [6,37].

### **I.2.5. Transfert de matière dans les contacteurs membranaires**

Le flux de transfert de matière d'un soluté entre la phase d'alimentation et la phase solvant dépend du coefficient de transfert de matière  $K$ , de la surface d'échange  $A$  et de la force motrice  $FM$  due à une inégalité des potentiels chimiques du soluté entre les deux liquides (gradient de concentration).

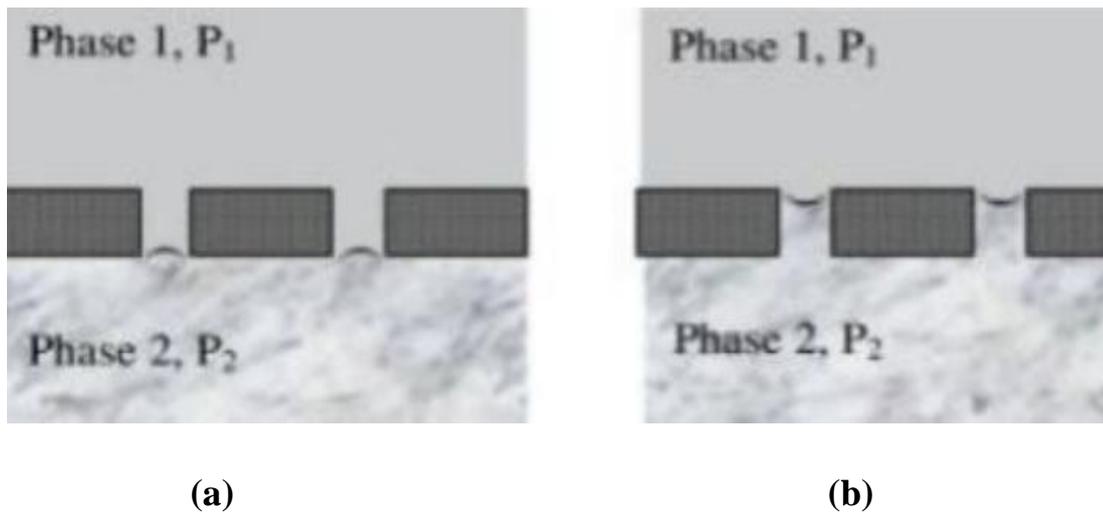
Le coefficient de transfert de matière  $K$  est une grandeur très utilisée dans la littérature pour rendre compte des performances d'une séparation et pour le dimensionnement des équipements. Contrairement au flux, ce paramètre ne dépend ni de la force motrice, ni de la surface d'échange. La géométrie du système choisi (fibres creuses ou membrane plane) ainsi que les conditions opératoires (débits, conditions hydrodynamiques) ont une forte influence sur  $K$  [38].

### **I.2.6. Propriétés hydrophobes et hydrophiles des membranes**

Généralement microporeuses et symétriques, les membranes peuvent être hydrophobes ou hydrophiles. Les deux phases étant séparées par la paroi membranaire, aucun mélange ni phénomène de dispersion ne se produisent entre elles, et les espèces sont transférées d'une phase à l'autre seulement par diffusion.

Dans le cas des matériaux hydrophobes, les pores de la membrane peuvent être remplis de gaz ou liquide, car la phase aqueuse ne peut pas pénétrer dans les pores. Il est possible, ainsi, de définir l'aire de contact par rapport à l'embouchure des pores. Afin d'éviter le mélange des deux phases, un contrôle rigoureux des pressions dans les deux compartiments s'avère impératif. Tout d'abord, la pression de la phase aqueuse doit être égale ou supérieure à la pression de la phase de mouillage. Cela permet d'écarter toute éventualité de dispersion d'une phase vers l'autre.

En outre, l'aire interfaciale ne peut être établie à l'embouchure des pores que si la pénétration de la phase aqueuse dans les pores de la membrane est évitée [6, 18,32].



**Figure I.10** : Contact entre la phase 1 et la phase 2 à travers un contacteur membranaire [6].

(a) : support hydrophile. (b) : support hydrophobe

### **I.2.7.Principe de l'extraction liquide-liquide à membrane**

Le principe de la technique est identique à celui de l'extraction liquide-liquide et présente la spécificité d'une interface stabilisée dans les pores d'une membrane. La membrane a uniquement un rôle de support permettant la stabilisation de l'interface et n'apporte pas de sélectivité. Les pores de la membrane sont remplis par l'une des deux phases (dite phase mouillante) en fonction de l'affinité entre le matériau et le liquide (figure I.11.) Afin d'éviter le passage de la phase mouillante au travers de la membrane et par conséquent l'apparition d'une émulsion dans l'autre phase, une légère surpression est appliquée côté liquide non mouillant afin de stabiliser l'interface. Les contacteurs membranaires sont particulièrement adaptés aux systèmes qui ont tendance à former des émulsions stables. Il s'agit d'un avantage considérable puisque aucune étape.

Supplémentaire de séparation des phases, par décantation ou centrifugation, n'est nécessaire [39].

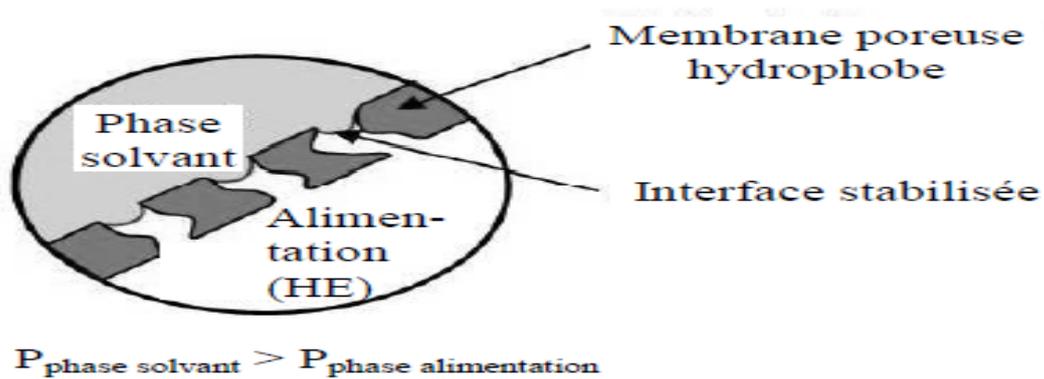


Figure I.11. : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide à membrane [6].

### I.2.8. Les avantages et inconvénients des contacteurs membranaires

Les contacteurs à base de membrane jouissent de plusieurs propriétés particulières qui les rendent plus attrayants par rapport aux procédés traditionnels, et les principaux avantages et Inconvénients les plus importants sont recensés dans le tableau I ci-dessous :

Tableau. I .2 : Avantages et inconvénients des contacteurs membranaires [18,32].

Avantage	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Aire interfaciale bien définie.</li> <li>✓ Aire interraciales spécifique importante.</li> <li>✓ Taille et poids des modules réduits.</li> <li>✓ Pas de dispersion entre phases.</li> <li>✓ Pas de débordement de message, ni d'émulsion.</li> <li>✓ Bas besoin de séparation de phases en aval du processus.</li> <li>✓ Possibilité de séparer des fluides de même densité.</li> <li>✓ Grande flexibilité et modularité.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Durée de vie limitée de la membrane.</li> <li>✓ Pression opératoire dépend de celle de percée.</li> <li>✓ Faible stabilité au solvant.</li> <li>✓ Problème de by-pass et de channe Ling.</li> <li>✓ La membrane crée une résistance.</li> <li>✓ Encrassement et risque de mouillage des pores.</li> </ul>

## **CHAPITRE II**

### **Les Plans d'expériences**

## Introduction

Dans le langage scientifique, expérience signifie, un fait attendu ou provoqué de manière à vérifier une hypothèse, une loi, un modèle et parvenir ainsi à une connaissance théorique de la façon dont se déroulent des phénomènes. Un plan d'expérience constitue une stratégie de planification d'expériences afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficaces et économique. Les plans d'expériences sont appliqués dans différents domaines des sciences. La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiées. Dans l'industrie, la connaissance de la méthode des PE apparaît aujourd'hui comme un préalable d'une part à l'amélioration de la qualité des produits et des procédés, et d'autre part à la réduction des temps de développement. La méthode des PE permet en effet d'obtenir un maximum d'informations à un coût minimal [40]. La méthodologie des plans d'expériences est basée sur le fait qu'une expérience convenablement organisée, conduira fréquemment à une analyse et à une interprétation statistique relativement simple des résultats [41].

Pour utiliser les plans d'expériences, nous devons aborder une méthodologie. Cette méthodologie s'articule selon les étapes suivantes :

- Formalisation du problème ;
- Planification ;
- Expérimentation ;
- Analyse des résultats ;
- Optimisation de la réponse ;

Rappelons l'objectif de ce travail qui est la recherche des liens qui existent entre une grandeur d'intérêt  $Y$  (ou réponse) et les variables  $X_i$  (ou facteur). Ce travail s'intéresse donc à une fonction du type de l'équation (II.1) et nous conduit directement aux plans d'expériences pour permettre d'organiser au mieux les expériences et les essais de caractérisation avec sûreté et précision.

$$Y=f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k) \quad \text{(II.1)}$$

Dans le but de répondre à des préoccupations liées à la recherche d'un modèle, différents groupes de plans sont mis en œuvre [42,43].

Après analyse statistique en utilisant certains logiciels comme : Minitab, Statistica, ... des modèles peuvent être obtenus en fonction des différents facteurs.

## II.1.Principe des plans d'expériences

La technique des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux de un ou plusieurs facteurs (qui sont des variables discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse, c'est-à-dire une grandeur utilisée comme critère et en permettant de modéliser facilement les résultats. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats [40].

L'idée essentielle qui doit mener à la démarche expérimentale de l'expérimentateur est de mettre en œuvre un plan d'expériences afin de répondre à une problématique bien précise, pour cela la méthodologie à suivre s'articule en trois étapes [44].

- ✓ La formalisation du problème expérimental c'est-à-dire les étapes préliminaires qui posent la problématique ;
- ✓ Si l'analyse du problème conduit à choisir une stratégie de construction d'un plan d'expériences alors, l'expérimentateur a accès à deux familles de plans : les plans pour l'étude des facteurs et les plans pour la modélisation des surfaces de réponse ;
- ✓ Les analyses (statistiques, mathématiques et graphiques) et les résultats (interprétations, validations, conclusions).

## II.2.Les Différents types de plans

Il existe trois grandes familles de plans d'expériences, plans de mélange, plans de criblage et plans de modélisation (surfaces de réponses). Par définition, les facteurs indépendants sont des facteurs dont on peut choisir les niveaux comme on le désire. Les facteurs dépendants sont des facteurs dont les niveaux sont liés entre eux par une relation [45].

### ➤ Plans de criblage :

L'objectif de ces plans est de découvrir les facteurs les plus influents sur une réponse donnée. Aucune relation ne précise entre les variations des facteurs et celle de la réponse n'est établie. Parmi les plans proposés : plans factoriels complets à deux niveaux, plans factoriels fractionnaires et plans de Plackett-Burman [40].

➤ **Plans de modélisation :**

Ils servent à obtenir une relation précise entre les variations des facteurs retenus et celle de la réponse. Les plans composites s'avèrent très pratiques pour maîtriser le nombre d'essais et une modélisation du second degré.

➤ **Plans de mélanges :**

Les plans de mélange sont des plans particuliers adaptés à l'étude des facteurs dépendants. Ils sont principalement utilisés pour l'étude de l'influence des proportions des constituants d'un produit sur une réponse donnée.

**II.3. Présentation des plans d'expériences**

**II.3.1. Variables naturelles (réelles) ou facteurs**

Ces facteurs étudiés sont notés  $Z_j$  ( $j = 1$  à  $k$ ,  $k$  le nombre de facteurs). Lorsque la variable naturelle  $Z_j$  prend deux niveaux dans une expérimentation, on convient de désigner par  $Z_j$  (min) son niveau inférieur et par  $Z_j$  (max) son niveau supérieur [46].

**II.3.2. Variables codées**

Le traitement des données, issues des plans d'expériences, exige l'utilisation de variables centrées, réduites et sans dimension, désignées par « variables codées », à la place des « Variables réelles ». Pour cela, on associe à chaque variable réelle  $Z_j$  une variable codée  $x_i$ , qui prend le niveau  $(- 1)$  pour le niveau  $Z_j$  (min) et le niveau  $(+ 1)$  pour le niveau  $Z_j$  (max) comme indique sur la figure (II.1) [46].

**II.3.3. Formules de codage**

L'établissement du modèle exprimant la réponse en fonction des paramètres opératoires, nécessite la transformation de ces derniers en variables codées ou variables centrées réduites. La formule permettant le passage des variables réelles aux variables codées est [47].

$$X_j = \frac{z_j - z_j^o}{\Delta z_j} \quad j = 1, 2 \dots k \quad \text{(II.2)}$$

Où :

$$Z_j^o = \frac{Z_{j\max} + Z_{j\min}}{2} \quad \text{(II.3)} \quad \text{Et} \quad \Delta Z_j = \frac{Z_{j\max} - Z_{j\min}}{2} \quad \text{(II.4)}$$

$X_1, X_2, \dots, X_k$  : Variables centrées réduites ou variables codées.

$Z_1, Z_2, \dots, Z_k$  : Facteurs contrôlables (variables réelles).

$Z_1^\circ, Z_2^\circ, \dots, Z_k^\circ$ : Variables réelles correspondantes au centre du plan ou parfois niveau fondamental.

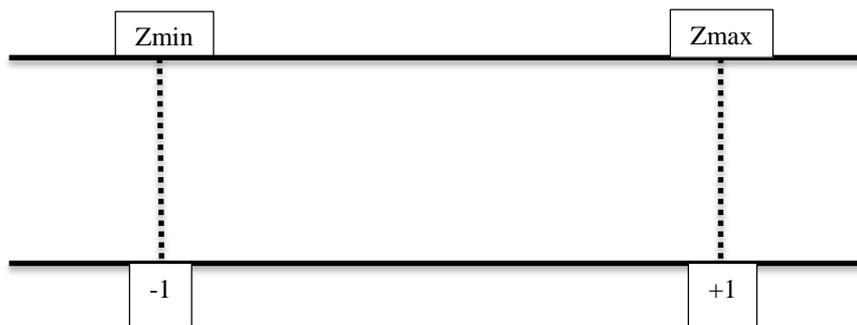
$\Delta Z_j$ : Unité ou intervalle de variation suivant l'axe des  $Z_j$

$Z_{\min}$ : Valeur minimale de la variable réelle

$Z_{\max}$ : Valeur maximale de la variable réelle

$K$ : le nombre de facteurs indépendants

Il est important de bien préciser ce que nous entendons par « variables centrées réduites » car nous donnons ici, à cette expression, un sens différent de celui qui est habituellement retenu en statistiques, où une « variable centrée réduite » est une variable de moyenne nulle et de variance unité [48].



**Figure II.1:** Variables centrées réduites [46].

#### II.4. Avantages de la méthode des plans d'expériences

Les principaux avantages de cette méthode sont les suivant [49] :

- Diminution du nombre d'essais ;
- Possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs ;
- Détection des interactions entre les facteurs ;
- Modélisation des réponses étudiées ;
- Précision optimale des résultats ;

La méthode des plans d'expériences permet une interprétation rapide et sans équivoque en fournissant un modèle expérimental précis du système étudié.

D'une manière générale, un plan d'expérience consiste à évaluer et à quantifier l'influence existant entre deux types de variables : le facteur et la réponse.

Ces plans d'expériences ont un vocabulaire et une terminologie qu'il est nécessaire de définir :

- **La réponse**

On qualifie de réponse la grandeur qui est observée pour chaque expérience réalisée. En d'autres termes, c'est le résultat mesuré d'une étude. Sachant qu'à chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. L'ensemble de ces dernières, forme la surface de réponse. La valeur d'une réponse ne peut être modifiée que de manière indirecte en faisant varier les facteurs [41].

- **Le facteur**

Un facteur peut être toute variable obligatoirement contrôlable, pouvant influencer sur la réponse observée. La différence fondamentale entre la notion de variable et celle de facteur tient donc dans le fait que tout facteur doit pouvoir être modifié sans difficulté. La valeur donnée à un facteur pour réaliser une expérience est appelée niveau, Ils existent deux types : [41].

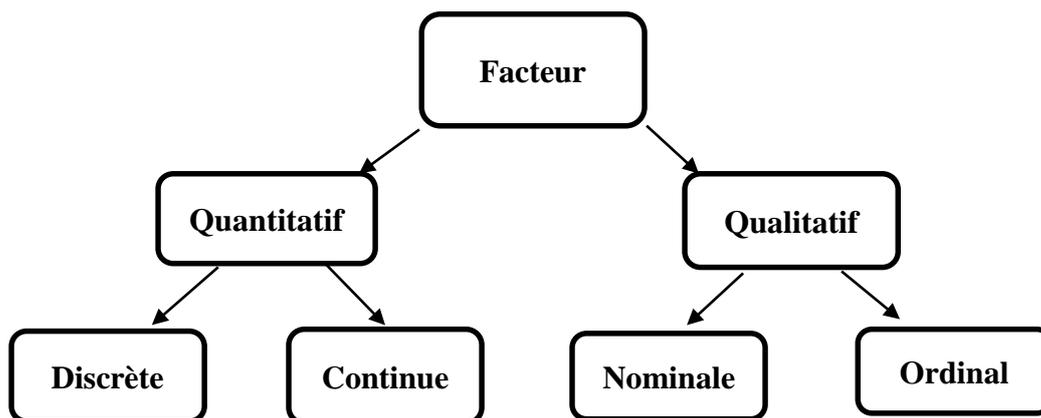


Figure II.2 : Les différents types de facteur [40].

## II.5. Modélisation par les plans d'expériences

La modélisation est l'objet même des plans d'expériences. Elle permet une fois que les facteurs influents sont identifiés, de trouver l'équation ou la fonction qui décrit au mieux les variations du phénomène étudié en fonction de ces facteurs [50,51].

Toute réponse expérimentale peut être écrite sous la forme suivante :

$$Y = f(Z_1, Z_2, \dots, Z_k) + \varepsilon \quad (\text{II.5})$$

Où :

Y : Réponse expérimentale.

$Z_1, Z_2, \dots, Z_k$  : facteurs contrôlés.

$\varepsilon$  : erreur expérimentale.

f : fonction inconnue (modèle théorique) des facteurs influents.

Pour permettre la prévision de la réponse et l'optimisation du système, la méthode des plans d'expériences de par sa conception et sa structure permet une représentation mathématique de la réponse « y » en fonction des facteurs sujets de l'étude.

Nous nous limiterons aux modèles polynomiaux linéaires en utilisant la régression linéaire multiple qui se base principalement sur la méthode des moindres carrés. On obtient donc, en traitant les données expérimentales des coefficients  $b_0, b_j, b_{uj}, b_{jj}$  dit coefficients de régression, qui constituent des évaluations des coefficients théoriques.

L'équation de régression obtenue sur la base de l'expérience s'écrit sous la forme suivante [50] :

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{\substack{u,j=1 \\ u \neq j}}^k b_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 \quad (\text{II.6})$$

$x_j$  : sont les coordonnées des facteurs  $Z_j$  exprimées en variables centrées réduites.

$\hat{y}$  : La valeur prédite par le modèle.

### II.5.1. Matrice d'expériences

Il est maintenant possible d'introduire la matrice des expériences qui traduit les niveaux à assigner à chaque facteur pour chacun des essais.

### II.5.2. Construction de plans d'expériences

#### II.5.2.1. Plans factoriels complets à deux niveaux

Les plans factoriels à 2 niveaux sont les plus simples, ils permettent de bien comprendre le principe de la méthode, et ont de nombreuses applications [51]. Ils sont formés des  $2^k$

combinaisons possibles des niveaux minimum  $Z_{\min}$  et niveau maximum  $Z_{\max}$  des  $k$  facteurs [52]. Pour un plan factoriel complet à  $k$  facteurs, il va donc falloir mener  $2^k$  expériences. Le nombre d'essais  $N$  se calcule d'après la formule suivante :  $N = 2^k$  Le principe consiste alors à répartir, de façon optimale, les essais dans le domaine expérimental. Ce sont des plans qui se basent généralement sur des modèles mathématiques linéaires de premier degré par rapport à chaque facteur [46]. L'hypothèse de base est d'assigner à chaque facteur sa valeur codée. Il est donc plus facile, à partir de cette hypothèse, de passer par une matrice d'expérience permettant de planifier les différents essais à réaliser [53].

### **II.5.2.1.1. Avantages et inconvénients des plans factoriels complets**

#### **➤ Les avantages**

Les avantages des plans factoriels complets sont nombreux et nous n'en citerons que les principaux :

- Les plans factoriels sont faciles à construire.
  - Chaque facteur ne prend que deux niveaux.
  - Les essais sont faciles à contrôler et les risques d'erreurs sont minimisés.
  - Le calcul des effets et des interactions est très simple et ne demande pas d'outils Informatiques évolués.
  - En les employant, l'expérimentateur est sûr d'avoir la procédure expérimentale optimale
- Puisque ces plans sont basés sur des matrices d'Hadamard et qu'il a été démontré que l'on ne pouvait pas faire mieux.
- L'interprétation des résultats est à la portée de tout expérimentateur et ne demande pas de connaissances approfondies en statistiques. La modélisation mathématique est immédiate.
  - Les résultats obtenus avec un premier plan peuvent être utilisés en partie ou en totalité soit, pour explorer une autre zone du domaine expérimental soit, pour établir un modèle Mathématique de degré plus élevé.

#### **➤ Les inconvénients**

Le seul inconvénient de ces plans est qu'ils obligent rapidement à faire beaucoup d'essais. Par exemple, pour étudier simplement six facteurs il faut réaliser 64 expériences. Ce qui est prohibitif. Cela est d'autant plus regrettable que l'on s'aperçoit souvent, au moment de l'interprétation, que beaucoup d'essais ont été réalisés pour rien. En effet, de nombreuses interactions sont nulles et certains facteurs sont sans influence. C'est pour pallier cet inconvénient que les plans factoriels fractionnaires ont été développés [46].

**II.5.2.2. Plans factoriels fractionnaires**

Le but des plans fractionnaires consiste à réduire le nombre d'expériences à réaliser par rapport au nombre maximum donné par le plan complet [41]. Ce plan consiste à utiliser pour l'étude de « k » facteurs la matrice d'effet d'un plan factoriel complet  $2^{k-1}, 2^{k-2}, 2^{k-3} \dots$ . Ce qui permet de réduire le nombre d'essais par 2P. Et dans un plan factoriel fractionnaire, les effets principaux sont toujours alaisés avec des interactions [40]. Plus le nombre p augmente, plus la charge expérimentale va diminuer mais au détriment d'un risque de plus en plus grand sur la qualité des informations tirées du plan. Il faudra donc évaluer les risques avant de démarrer l'expérimentation et les minimiser en construisant le plan fractionnaire adéquat. C'est le pari du plan fractionnaire [54].

**II.5.3. Calcul des coefficients du modèle**

**II.5.3.1. Analyse statistique**

❖ **Test de signification des coefficients (test de STUDENT)**

La signification des coefficients de l'équation de régression se fait par le test de Student.

**1. Dans le cas où chaque essai est répété m fois**

On détermine la moyenne des résultats des essais :

$$\bar{y} = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (II.7)$$

Puis les variances de sondage:

$$S_i^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2}{m-1} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (II.8)$$

Avec :

m : le nombre de répétitions pour chaque essai.

N : le nombre d'expériences.

Si : les variances de sondage sont homogènes, on calcule alors la variance de reproductibilité :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_i}{N} \quad (II.9)$$

Pour f=N (m-1) degrés de liberté.

**2. Dans le cas où l'essai au centre est répété n0 fois**

Dans ce cas, la variance des mesures (ou de reproductibilité) est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental.

$$Srep^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y})^2}{n_0 - 1} \quad (II.10)$$

Avec  $f = n_0 - 1$  degré de liberté et  $\bar{y}_0$  étant la moyenne sur les mesures au centre

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \quad (II.11)$$

Dans les deux cas, la variance de reproductibilité est indispensable pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression par le test de Student.

$$t_j = \frac{|a_j|}{s_{bj}} \quad (II.12)$$

Où :

$t_j$  : suit une loi normale.

$a_j$  : est le  $j$  ième coefficient de l'équation de régression

$S_{bj}$  : son écart quadratique moyen donné par :

$$S_{bj}^2 = \frac{Srep^2}{N} \quad (II.13)$$

Si la valeur  $t_j$  de Student est plus grande que la valeur tabulée  $t(f)$  pour le niveau de Signification  $\alpha$  choisie, et le nombre de degrés de liberté  $f$ , alors le coefficient  $a_j$  est significativement différent de zéro. Les coefficients non significatifs sont exclus de l'équation du modèle [55].

#### II.5.4. Validation du modèle (test de FISHER)

##### a- Recherche de biais

La variance résiduelle estimée par :

$$Srés^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-1} \quad (II.14)$$

Avec :

$N-1$  : nombre de degrés de liberté

$l$  : est le nombre de coefficients significatifs de l'équation de régression

$\hat{y}_i$  : résultat calculé à partir du modèle.

$y_i$  : résultat expérimentaux est comparée à la variance de reproductibilité.

Le modèle est considéré sans biais si l'inégalité suivante est vérifiée :

$$F = \frac{srés^2}{srep^2} < F(0.95, N-1, m-1) \quad (II.15)$$

##### b- Validation de l'équation de régression

Le test de validité de l'équation de régression est basé sur la statistique de Fisher.

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{(\bar{y} - \hat{y})^2}{(l-1)}}{\sum_{i=1}^N \frac{(y_i - \hat{y})^2}{(N-l)}} \quad (\text{II.16})$$

Où  $\bar{y}$  est la grandeur moyenne sur toutes les mesures:

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \bar{y}_i \quad (\text{II.17})$$

$\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2$  : C'est la somme des carrés des écarts résiduels.

$\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2$  : C'est la somme des carrés dus à la régression.

La somme des écarts résiduels et des carrés dus à la régression donne la somme des carrés des écarts totaux.

$$\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 + \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (\text{II.18})$$

$\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2$  : La somme des carrés des écarts totaux.

Si F est supérieur à la valeur tabulée du test de Fisher  $F_{\alpha}(f_1, f_2)$  pour le niveau de signification  $\alpha$  et les nombres de degrés de liberté  $f_1=l-1$  et  $f_2=N-l$ , dans ce cas, les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur y et l'équation est adéquate [48].

### II.5.5. Coefficient de détermination

Appelé aussi coefficient de corrélation, il est défini par :

$$R^2 = \frac{\text{variation due à la régression}}{\text{variation totale}}$$

Où d'une façon plus explicite :

$$R^2 = \frac{\sum_i^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_i^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{II.19})$$

Lorsque l'échantillon est d'étendue assez faible, il est nécessaire d'apporter une correction pour l'erreur systématique. L'estimation de la force de la liaison par le coefficient de corrélation multiple est d'autant plus exagérée que le nombre de degrés de liberté de l'échantillon  $f = N-l$ .

La formule de correction est :

$$\bar{R}^2 = 1 - (1 - R^2) \frac{N-1}{N-l} \quad (\text{II.20})$$

Où  $\bar{R}^2$  est la valeur corrigée du coefficient de régression multiple [48,56].

### II.5.6. Analyse des résidus

Un résidu est la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculée. L'analyse des résidus consiste à porter ces derniers en fonction des réponses prédites ou en fonction d'autres grandeurs. On peut ainsi détecter s'il existe une relation entre les résidus et la grandeur portée

en abscisse. On doit arriver à des diagrammes ne laissant apparaître aucune relation ou tendance entre les grandeurs étudiées [48].

## II.6. Plans composites centrés

Les plans composites se prêtent bien au déroulement séquentiel d'une étude. La première partie de l'étude est un plan factoriel complet  $2^k$  par un plan en « étoile ». Si les tests de validation sont positifs, c'est-à-dire, la réponse mesurée statistiquement est différente de celle calculée au même point et s'il semble que le centre de l'expérience soit proche de l'optimum, on ajoutera d'autres essais pour établir un modèle du 2eme degré [45]. Les essais supplémentaires sont représentés par des points d'expériences situés sur les axes de coordonnées et par de nouveaux points centraux. Le nombre total  $n$  d'essais à réaliser est la somme des essais du plan factoriel ( $n_f$ ), des essais du plan en étoile ( $n_\alpha$ ) et des essais au centre ( $n_0$ ). Le nombre  $n$  des essais d'un plan composite est donné par la relation : [40].

$$n = n_f + n_\alpha + n_0$$

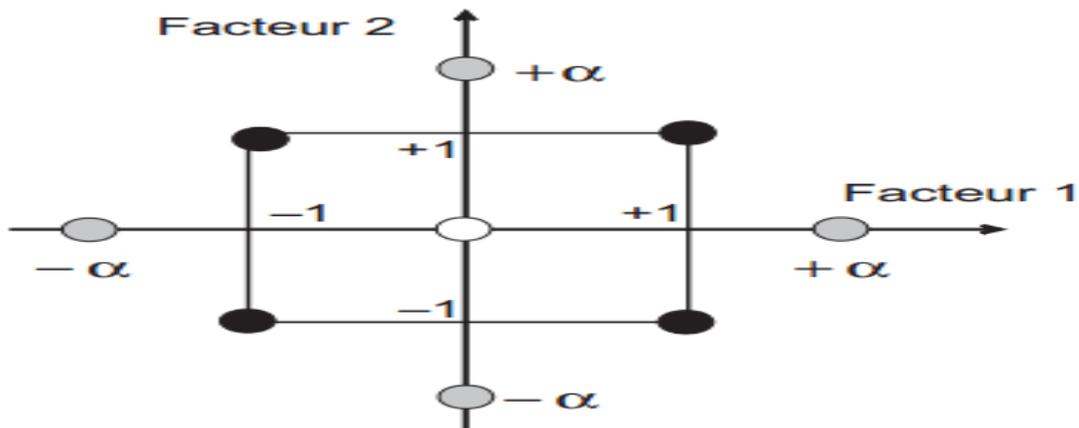


Figure II. 3 : plan composite centré [40].

### II.6.1. Propriétés des plans composites

#### a- Modèle mathématique postulé

Le modèle mathématique construit à l'aide des plans composites est un polynôme du second degré avec interactions. On ne conserve, en général, que les interactions d'ordre deux [48].

Ainsi pour deux facteurs ( $k = 2$ ), l'équation de régression s'écrit :

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + \varepsilon \quad (\text{II.21})$$

#### b - Critères d'optimalité

##### ➤ Plan iso variant par rotation

Les coordonnées des points en étoiles dépendent du critère d'optimalité recherché (disposition optimale des points expérimentaux) lesquels dépend des caractéristiques de l'étude et des objectifs à atteindre. En générale, les critères de « presque orthogonalité » ou « d'isovariance par rotation » sont retenus. Cette propriété consiste à avoir une même précision dans l'estimation de la variable dépendante y à l'aide de l'équation de surface de réponse, en tous les points situés à une même distance de l'origine, quel que soit la direction. Cela s'obtient pour

$$\alpha = Nf^{1/4} \tag{II.22}$$

➤ **Plan presque orthogonal**

Le plan composite satisfasse le critère de presque-orthogonalité si  $\alpha$  choisi égale

$$\alpha = \left(\frac{Nf(\sqrt{N}-\sqrt{Nf})^2}{4}\right)^{1/4} \quad \text{Avec } N_0 \geq 1 \tag{II.23}$$

➤ **Plan précision uniforme**

Critère de précision uniforme est obtenus quand la variance de la réponse prédite est constante a l'intérieure du domaine le tableau III.1 regroupé les valeurs de  $\alpha$  et n0 en fonction de différentes critères d'optimalité.

**Tableau II.1** : Valeurs de  $\alpha$  et N0 selon la propriété recherchée pour le plan composite centré

Nombre de facteurs k		2	3	4	5	5	6	6
					$2^5$	$(2^{5-1})$	$(2^6)$	$(2^{6-1})$
N <sub>0</sub>	Iso variance par rotation	≥1	≥1	≥1	≥1	≥1	≥1	≥1
	Précision uniforme	5	5	5	5	5	5	5
	Quasi-orthogonalité	8	8	8	8	8	8	8
	$\alpha$	1.410	1.680	2.000	2.380	2.000	2.380	2.380
N	Orthogonalité	16	16	16	16	16	16	16
	Précision uniforme	13	13	13	13	13	13	13

L'utilisation des plans d'expériences conduit à établir un plan, comportant le maximum de précision dans les résultats avec un minimum d'expériences.

## **CHAPITRE III**

### **Techniques et mise en œuvre expérimentale**

Dans ce chapitre, nous présentons les produits chimiques, le matériel ainsi que la méthode d'analyse et la procédure expérimentale utilisées au cours de ce travail sur l'extraction liquide-liquide du Chrome sans dispersion de phase.

### III.1. Présentation des produits chimiques, matériels et appareillage.

#### III.1.1. Produits chimiques

Tableau III. Produit chimiques utilisés

Produits	Propriétés
<b>Aliquat- 336</b>	Formule chimique $C_{25}H_{54}ClN$ (Sigma Aldrich) Nom UICPA Chlorure de N-méthyl-N, N, N-trioctylammonium Mass molaire $404,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Densité $0,884 \text{ g/cm}^3$ Point d'ébullition $225 \text{ }^\circ\text{C}$ Apparence chimique Liquide visqueux sans couleur Solubilité Insoluble dans l'eau mais soluble dans les solvants organiques
<b>Kérosène</b>	Formule chimique : $C_{10}H_{22}$ à $C_{14}H_{30}$ Densité $0,79 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ . Viscosité $1,24 \text{ (Pa/s)}$ . Surface de tension $25,3 \text{ (N/m)}$ . Solubilité Insoluble dans l'eau
<b>Diphényl-1,5-carbazide</b>	Formule chimique : $C_{13}H_{14}N_4O$ Masse molaire : $242,28 \text{ g/mol}$
<b>Dichromate de potassium</b>	Formule chimique $K_2Cr_2O_7$ Masse molaire $294,18 \text{ g/mol}$ Pureté $98\%$
<b>Acide Sulfurique</b>	Formule chimique $H_2SO_4$ Masse molaire $98,079 \text{ g/mol}$ Miscibilité Miscible avec l'eau et l'alcool Apparence Liquide hygroscopique huileux, inodore et incolore Pka $-3$ et $1,9$
<b>n- octanol</b>	Formule chimique $C_8H_{18}O$ Nom UICPA Octan-1-ol Masse molaire $130 \text{ g/mol}$ Apparence Liquide incolore, d'odeur caractéristique

<b>Acétone</b>	Formule chimique	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$
	Masse molaire	58,08 g/mol
	Point de fusion	-94,6
	Point d'ébullition	56,05 °C (760 mm Hg)
	Densité	791.00 kg/m <sup>3</sup>
	Aspect	Liquide non visqueux d'odeur caractéristique sans couleur
	Pka	20
<b>Diméthylesulfoxyde</b>	Formule chimique	$\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$
	Mass molaire	78.133g/mol
	Point de fusion	18.5°C
	Point d'ébullition	190.85°C
	Masse volumique	1.1 g cm <sup>-3</sup>

## III.2. Mode opératoire et méthode d'analyse

### III.2.1 Préparation de la membrane PES

Tout d'abord, les solutions de polymère ont été préparées, en ajoutant la poudre de polymère sec (PES) dans le solvant Diméthylesulfoxyde (DMSO). Ces solutions de polymère ont été agitées mécaniquement à 40°C, jusqu'à avoir une solution homogène. Après les solutions homogènes ont été dégazées pendant deux heures, puis coulées sur une plaque de verre à l'aide d'un coteau de 250µm d'écartement pour le PES à température ambiante, puis immédiatement immergées dans un bain de coagulation contenant de l'eau bidistillé pour induire l'inversion de phase. Les membranes produites ont été déplacées dans un autre bain d'eau pour achever leur formation et lavées trois fois avec de l'eau à 60°C. Les membranes sont restées dans le bain-marie pendant 24h pour extraire les solvants restants des membranes. Ensuite, les membranes ont été séchées à l'air atmosphérique pendant 24h. Enfin, ils ont elle transférée à l'étuve à 50°C pendant 24h pour terminer le processus de séchage.

Le plastifiant utilisé est le NPOE (2-nitrophenyloctylether) 1%

### III.2.2.Procédure d'extraction

Les expériences d'extraction liquide - liquide avec membranes plans sont réalisées en faisant circuler les deux phases aqueuses et organiques à contrecourant respectivement et leur circulation est régulée par une pompe.

Pour maintenir l'interface phase aqueuse –phase organique stable le travail s'effectue sous un débit constant de 0.26 ml/s.

Avant de lancer l'expérience, le PH de la phase aqueuse doit être mesuré (PH=4.5). L'eau distillée est introduit en premier lieu suivie de la phase organique, puis il est remplacé par la phase aqueuse contenant le Cr(VI).

Le premier prélèvement est fait à  $t=0$  dès la sortie de la phase aqueuse puis les autres prélèvements sont faits à différentes intervalles de temps jusqu'à 6h d'extraction.

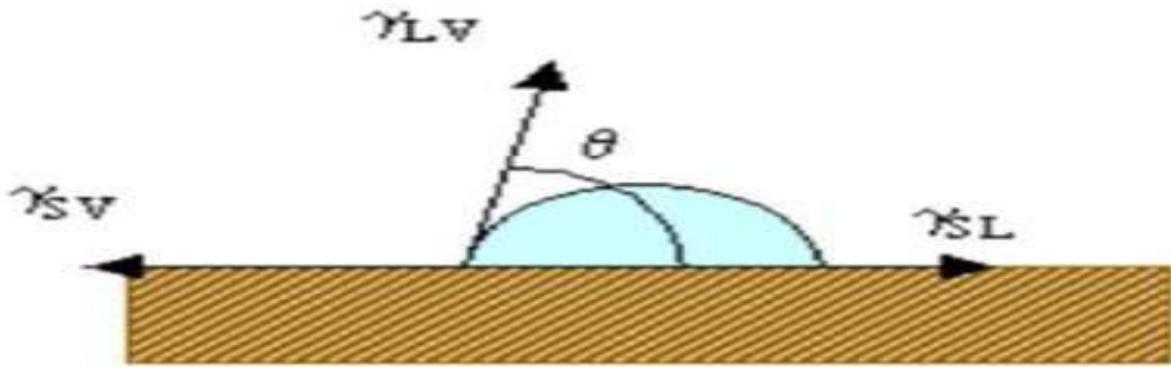
### **III.2.3 Analyse de chrome**

Pour l'analyse du Cr(VI) contenu dans la phase aqueuse par la spectrophotométrie UV-VISIBLE, les échantillons prélevés dans les fioles de 25(ml), ont été mélangés avec 1ml de l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  (0.1M) et 1 ml diphénylcarbazine (DPC) .Ensuite, nous ajoutons de l'eau distillé jusqu'à trait de jauge. Puis analysés par spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde correspondant au maximum d'absorbance du complexe (542nm).

### **III.2.4. Mesure de l'angle de contact**

La mesure de l'angle de contact met en évidence l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. Elle consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. Elle permet la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface. Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact ( $\theta$ ). La mesure de cet angle nous donne trois types d'information [3] :

- 1) le caractère hydrophobe en utilisant l'eau comme liquide (grand angle, faible énergie de surface) ou hydrophile (petit angle, grande énergie de surface) de la surface.
- 2) l'énergie libre de la surface selon le modèle de Good Van Oss ou celui d'Owens Wendt, (à partir de plusieurs liquides de référence différents).
- 3) la non homogénéité physique (rugosité) ou chimique de la surface, en mesurant l'hystérésis entre l'angle à l'avancée de la goutte et au retrait de la goutte.



**Figure .III.1** .Schéma du principe de détermination de l'angle de contact.

**Chapitre IV**  
**Résultats et discussions**

L'objectif de ce travail est l'extraction au solvant sans dispersion de phase du Chrome hexavalent (Cr(VI)) en utilisant un contacteur à membrane plane. Il s'agit dans la première partie d'étudier certains paramètres influençant l'extraction du chrome tels que : la température, la concentration de l'Aliquat336, la concentration du chrome et le débit. Dans la deuxième partie, un plan d'expérience factoriel complet est appliqué utilisant le logiciel MINITAB 17 pour évaluer l'effet des paramètres et leurs interactions, et déterminer la valeur optimale pour chaque paramètre.

### **IV.1. caractérisation de la membrane**

La caractérisation des membranes après préparation est une étape cruciale, car les procédés membranaires, auxquelles sont destinées, dépendent de leurs caractéristiques [5].

Avant d'effectuer cette étude, toutes les membranes asymétriques à base de PES et PSF qui ont été préparées par immersion-précipitation dans différentes concentrations du polymère. Le tableau IV.1 récapitule l'étude de stabilité des membranes.

Des résultats obtenus, montrent que la membrane de polyéther sulfone qui est préparée à base d'une poudre de polymère sec ajoutée dans le solvant (DMSO), avec l'ajoute du plastifiant 2NPOE (PES 13%+1%PL), assure la non dispersion de phase. Par contre des dispersions de phase ont été remarquées dans la membrane à base de PES sans l'ajoute de plastifiant et dans la membrane polysulfone (PSF) à différentes concentrations, ces dernières sont préparées par la méthode d'inversion de phase sachant que le PSF est un polymère polaire. Ces résultats peuvent être expliqués en raison que le système n'est pas stable, et les membranes sont très sensibles au compactage d'extraction, ainsi que l'encrassement de la membrane qui est causé par les constituants influents, ce qui obstrue les pores de la membrane et crée une couche d'encrassement au-dessus de sa surface. Donc nous avons choisi la membrane (PES13%+1%PL) car elle assure la stabilité du système.

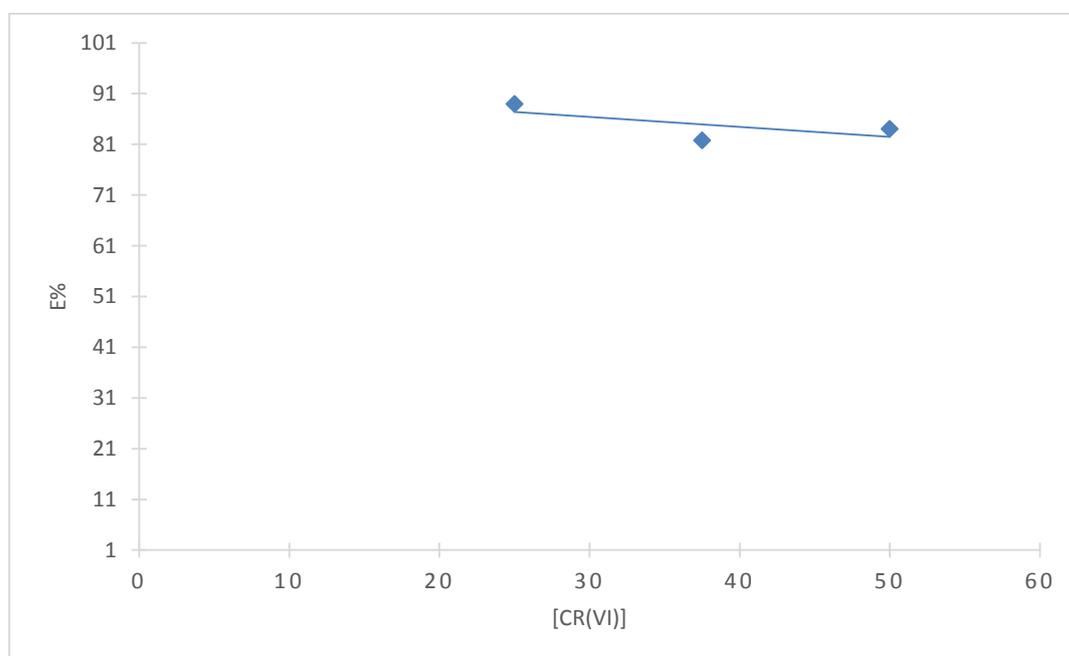
Tableau.IV.1.Etude de stabilité des membranes

	Membrane	Observation (*)
<b>A</b>	PES (13W%)	-
<b>B</b>	13%PES+1%PL	+
<b>C</b>	10%PSF+1%PL	-
<b>D</b>	13%PSF	-
<b>E</b>	13%PSF+1PL	-
<b>F</b>	15%PSF	-
<b>G</b>	15%PSF+1%PL	-

(\*) + : pas dispersion ; - : dispersion

## IV.2. Etude d'effet de chaque paramètre :

### IV.2.1. Effet de la concentration du chrome (VI)

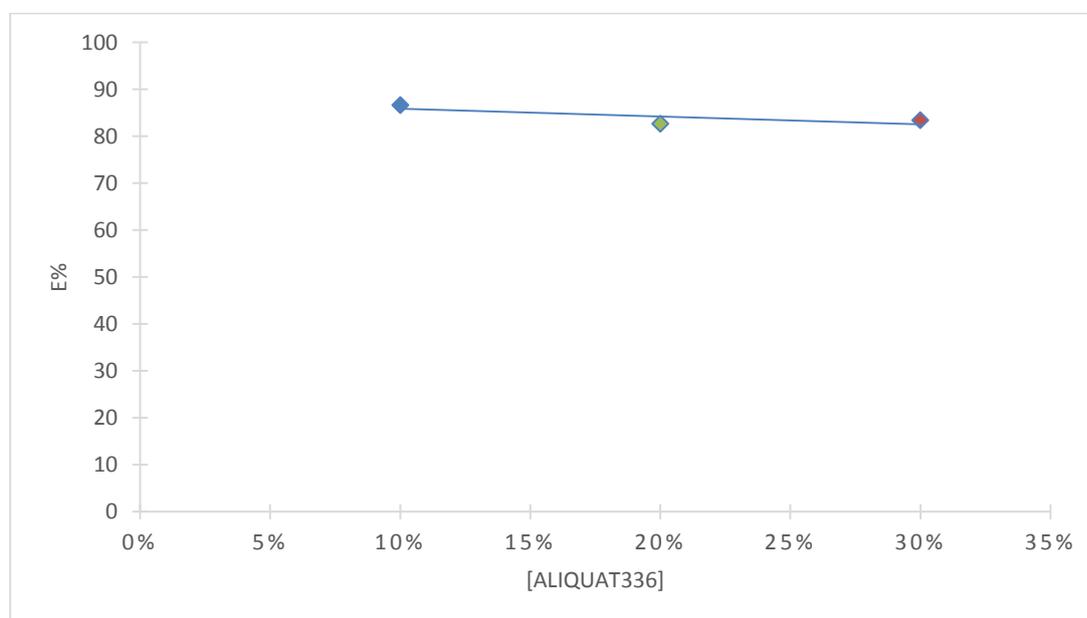


**Figure IV. 1 :** Effet de la concentration du chrome (VI) sur l'efficacité d'extraction

A Q=0,26 ; T= 25°C ; [Aliquat336] =10%

La courbe de la (figure IV.1) représente l'effet de la concentration de Chrome (VI) sur l'efficacité d'extraction. Nous remarquons que le taux d'extraction le plus élevé est obtenue avec une concentration d'alimentation de 25 ppm, atteignant (environ 90 %) après 6 h, tandis qu'à 50ppm et 37.5ppm, une extraction de (80 % et 72 %) est atteint, respectivement, la variation de l'efficacité du système n'était pas significative probablement en raison de la saturation des pores de la membrane par les complexes formés à l'interface. Cela ralentit la diffusion des espèces, affectant le renouvellement de l'interface par la phase organique fraîche [57].

#### IV.2.2 Effet de la concentration de l'aliquat-336



**Figure IV.2 :** Effet de la concentration de l'Aliquat336 sur l'efficacité d'extraction

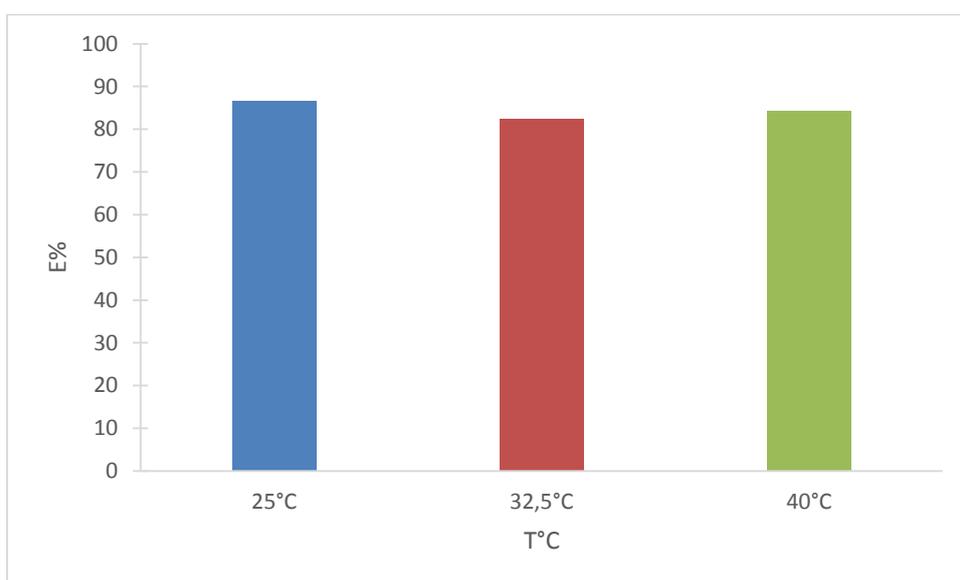
À [Cr]=50ppm ; T=25C° ; Q=0.26ml/s.

La courbe de la (figure IV.2) représente l'effet de la concentration de l'Aliquat336 sur le taux d'extraction du Cr(VI). Nous remarquons que la plus grande efficacité du système (environ 86 %) est atteinte après 6 heures pour les concentrations d'aliquat336 (10% et 30%), tandis qu'à 20 %, une extraction (environ 84 %) est obtenue. En effet, l'accroissement de la concentration de transporteur assure un meilleur apport en transporteur libre et par conséquent le renouvellement de l'interface phase aqueuse-phase organique, où une quantité en extractant libre est disponible, engendrant une meilleure efficacité d'extraction. Cependant,

l'augmentation de la concentration de phase organique en transporteur engendre l'augmentation de sa viscosité réduisant ainsi la diffusion des complexes formés [58].

#### IV.2.3 Effet de la température :

La figure IV.3 représente les résultats de l'effet de la température sur l'efficacité d'extraction, on constate que le rendement d'extraction diminue pour les deux températures à 32,5°C et 40°C. En effet, l'augmentation de la température diminue la viscosité de la phase organique ce qui facilite le renouvellement de l'interface phase aqueuse-phase organique [58].

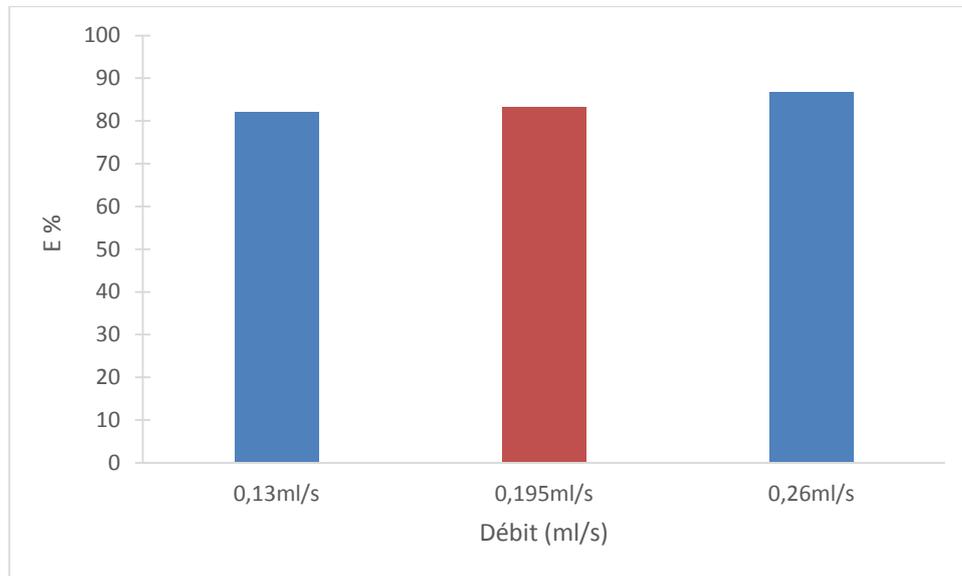


**Figure IV.3 :** Effet de la température sur l'efficacité d'extraction de Cr(VI).

À  $Q = 0,26$  ;  $[Aliq] = 10\%$  ;  $[Cr] = 50\text{ppm}$ .

#### IV.2.4 Effet du débit

La (figure IV.4) représente l'effet du débit sur l'efficacité d'extraction de chrome(VI). Elle montre que la plus grande extraction est obtenue avec un débit de 0.26ml/s atteignant environ 86 % par contre à faible débit le rendement d'extraction diminue. En effet, l'augmentation du débit d'alimentation jusqu'à un certain point conduit à une meilleure extraction des ions ; cependant, avec une augmentation supplémentaire du débit, engendre un phénomène de dispersion des phases en écrasant la membrane [59].



**Figure IV.4 :** Effet de Débit sur l'efficacité d'extraction de Cr(VI).

À  $Q = 0,26$  ;  $[Aliq] = 10\%$  ;  $[Cr] = 50\text{ppm}$

### IV.3. Etude de l'effet et des interactions des paramètres par plan d'expérience :

#### IV.3.1. Modélisation

L'élimination du chrome (VI) par extraction liquide - liquide sans dispersion de phase a été réalisée en utilisant la méthodologie des plans d'expérience avec MINITAB 17. L'objectif de cette étude est d'évaluer les effets des différents paramètres ainsi que les interactions éventuelles pouvant exister entre ces paramètres opératoires.

Un plan factoriel complet a d'abord été créé afin de visualiser les effets des paramètres et leurs interactions sur l'efficacité d'extraction, un facteur de conception complète de type  $n^k$  a été utilisé, où  $n$  = nombre de niveaux et  $k$  = nombre de facteurs en cours de vérification (ici  $n = 2$  et  $k = 4$ ). Ainsi, le nombre total d'expériences nécessaires à cette étude est de 16.

#### IV.3.1.1. Plan d'expérimentations :

Le domaine expérimental défini pour les quatre facteurs retenus pour cette étude est présenté dans le tableau IV.2. Ceci permet d'établir un plan factoriel complet. Les différents domaines d'expériences ont été choisis selon une étude bibliographique.

Ce plan d'expérience est constitué par un total de seize expériences où les différents facteurs sont représentés par des variables codées.

**Tableau IV.2:** Facteurs et domaine d'étude

Valeurs Réels	Variable centrées Réduites	Niveau bas	Niveau haut
<b>Z1 : Concentration [Cr(VI)] (ppm)</b>	X <sub>1</sub>	25	50
<b>Z2: Température (°C)</b>	X <sub>2</sub>	25	40
<b>Z3 : concentration [Aliquat336] (%)</b>	X <sub>3</sub>	10	30
<b>Z4 : Débit (ml/s)</b>	X <sub>4</sub>	0.13	0.26

Les variables centrées réduites X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub> correspondent respectivement aux variables réelles Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub>, Z<sub>4</sub>.

En introduisant les différents paramètres et leurs valeurs minimales et maximales sur MINITAB 17 celui-ci nous fournit la matrice des essais suivante (Tableau IV.3).

• Les niveaux des facteurs sont exprimés en valeurs centrées réduites :

-1 et 1 : sont respectivement les niveaux bas et haut du plan factoriel.

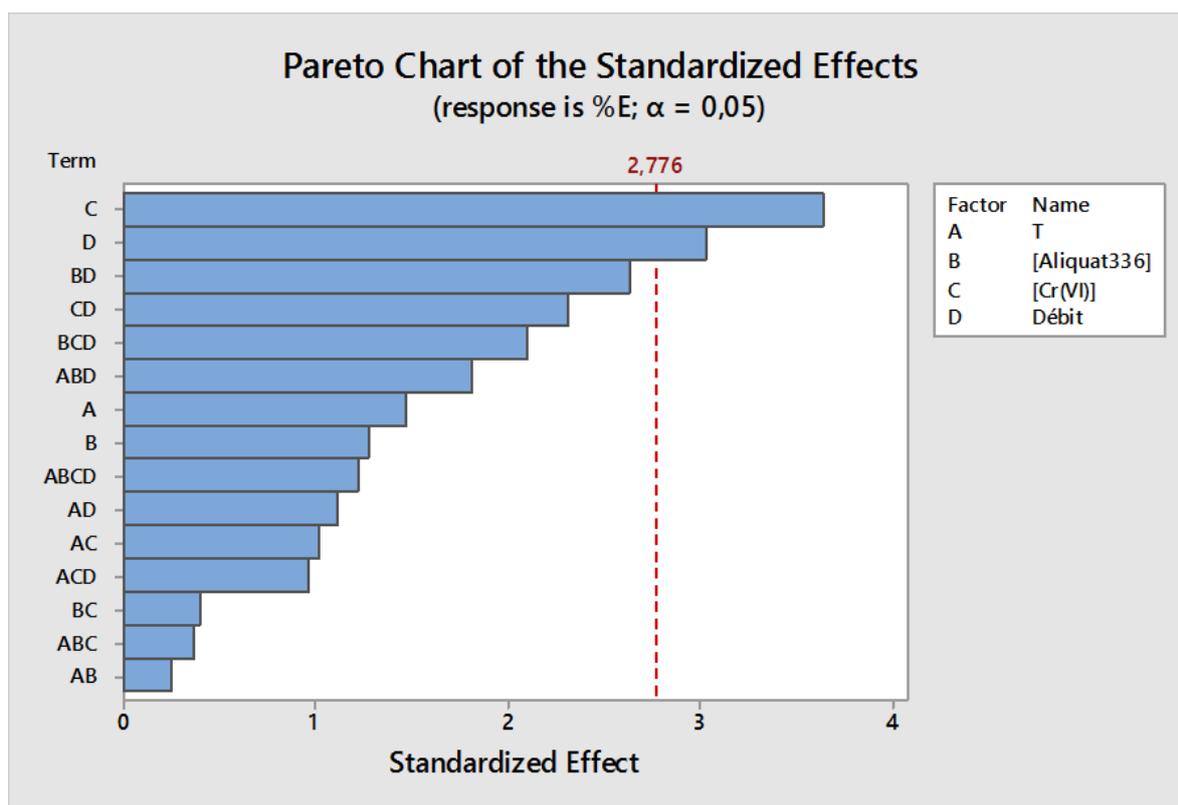
Tableau IV.3 : Matrice des expériences.

RunOrder	Center Pt	[Cr(VI)]	[Aliquat336]	T	Débit	%E	Prédite	Résidus
1	1	1	-1	-1	-1	82.0428	81.4630	1.96169
2	1	1	-1	1	1	85.3427	84.7630	1.96169
3	1	-1	-1	1	-1	90.2111	89.6314	1.96169
4	1	-1	1	1	1	91.5252	90.9454	1.96169
5	1	0	0	0	0	85.0759	86.8371	-0.68359
6	1	-1	-1	1	1	92.4093	91.8296	1.96169
7	1	0	0	0	0	83.7603	86.8371	-1.19423
8	1	0	0	0	0	84.8965	86.8371	-0.75323
9	1	-1	1	1	-1	86.3436	85.7638	1.96169
10	1	1	-1	-1	1	86.6426	86.0628	1.96169
11	1	1	-1	1	-1	88.3344	87.7546	1.96169
12	1	1	1	1	1	95.2500	94.6702	1.96169
13	1	1	1	-1	1	86.9531	86.3733	1.96169
14	1	-1	-1	-1	-1	91.4231	90.8434	1.96169
15	1	1	1	1	-1	77.6947	77.1150	1.96169
16	1	1	1	-1	-1	77.8048	77.2251	1.96169
17	1	-1	1	-1	-1	89.4364	88.8567	1.96169
18	1	0	0	0	0	84.3398	86.8371	-0.96930
19	1	-1	-1	-1	1	89.6969	89.1172	1.96169
20	1	-1	1	-1	1	87.5593	86.9795	1.96169

#### IV.3.1.2 Analyse des résultats

##### a) le diagramme de Pareto

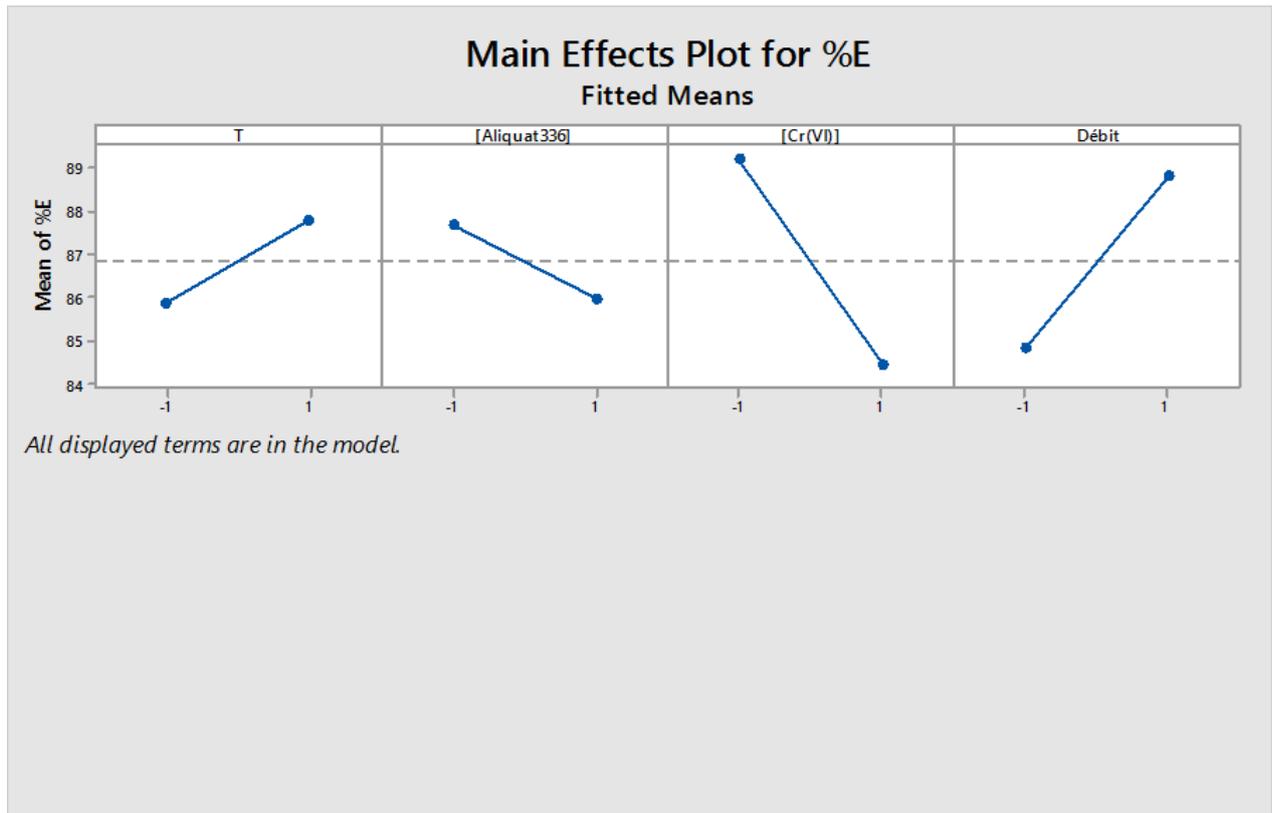
Le diagramme d'effets de Pareto est un champ utile pour identifier les facteurs les plus importants. De la figure IV. 5, nous pouvons voir que les facteurs les plus importants sont la concentration du chrome (VI) et le débit. Tandis que la température et la concentration de l'Aliquat 336 n'ont pas d'effet significatif sur l'efficacité d'extraction.



**Figure IV.5 :** Diagramme d'effet de Pareto.

### b) Effet des paramètres

La figure IV.6 représente les effets individuels des différents facteurs étudiés. De cette figure on peut voir que la température et le débit ont des effets positifs sur le rendement d'extraction du Cr(VI), tandis que la concentration du Cr(VI) et de l'Aliquat 336 ont des effets négatifs sur l'efficacité d'extraction.



**Figure IV.6 :** Les effets individuels des paramètres.

**c) Effets des interactions :**

La figure IV.7 représente l'effet d'interaction entre les différents paramètres à deux niveaux 1 et -1 par deux lignes rouge et bleu respectivement. Leur disposition montre que les interactions suivantes : T\*[Aliquat336], T\*[Cr(VI)], [Aliquat336]\*[Cr(VI)], T\*Débit n'ont pas d'effet d'interaction significatif dans le domaine de notre étude .d'autre part les interactions [aliquat336]\*Débit et [Cr(VI)]\*Débit ont un effet significatif.

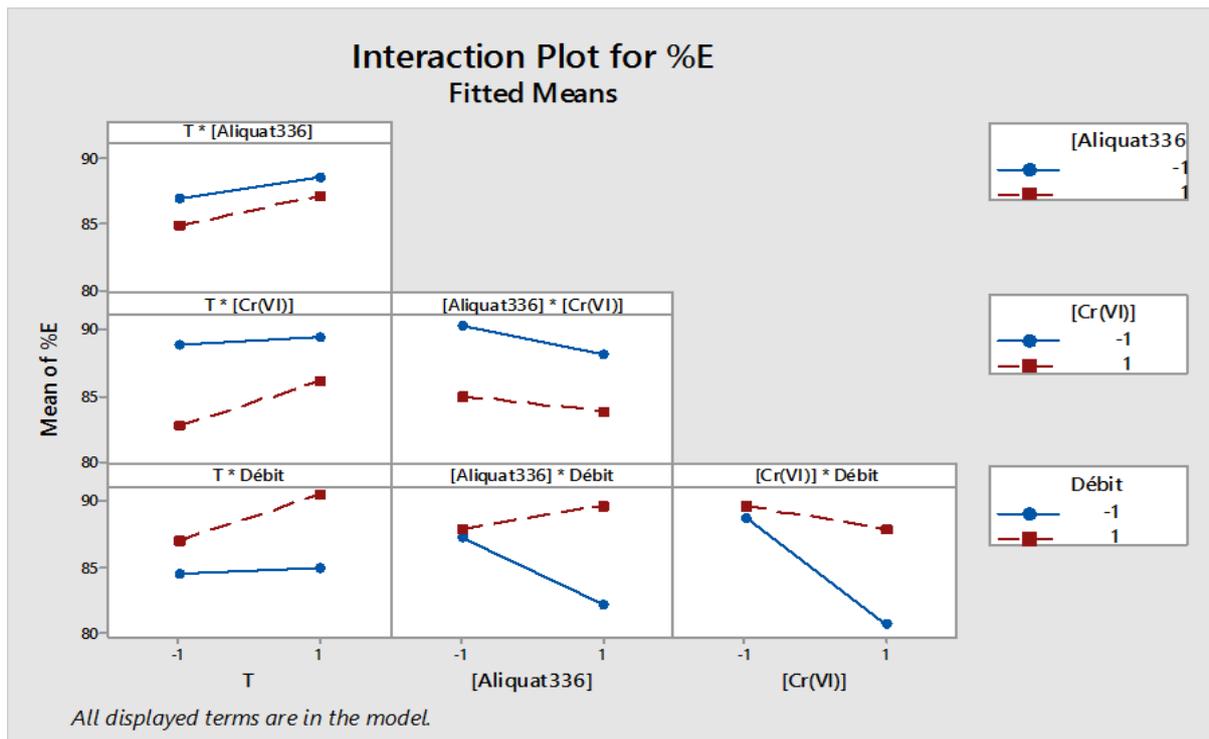


Figure IV.7 : Représentation de l'interaction entre les différents paramètres

### IV.3. 2 Elaboration du modèle mathématique et analyse de la variance

#### Le modèle mathématique

Le modèle mathématique associé au plan factoriel complet  $2^4$  s'écrit sous la forme suivante :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 + b_{123}X_1X_2X_3 + b_{124}X_1X_2X_4 + b_{134}X_1X_3X_4 + b_{234}X_2X_3X_4 + b_{1234}X_1X_2X_3X_4$$

Avec:

Y: Variable de réponse.

X1, X2, X3, X4 : Variables centrées réduites.

b0, b1, b2, b3, b4: Coefficients linéaires.

b12, b13, b14, b23, b24, b34 : Termes d'interaction de deuxième ordre.

b123, b124, b134, b234 : Termes d'interaction de troisième ordre.

b1234 : terme d'interaction de quatrième ordre.

D'après le logiciel MINITAB on a obtenu l'équation de régression suivante :

$$E = 86,837 + 0,972 T - 0,846 [\text{Aliquat336}] - 2,409 [\text{Cr(VI)}] + 2,006 \text{ Débit} + 0,160 T* [\text{Aliquat336}] + 0,675 T*[\text{Cr(VI)}] + 0,737 T*\text{Débit} + 0,264 [\text{Aliquat336}]*[\text{Cr(VI)}] + 1,745 [\text{Aliquat336}]*\text{Débit} + 1,533 [\text{Cr(VI)}]*\text{Débit} + 0,239 T*[\text{Aliquat336}]*[\text{Cr(VI)}] + 1,196 T*[\text{Aliquat336}]*\text{Débit} - 0,635 T*[\text{Cr(VI)}]*\text{Débit} + 1,391 [\text{Aliquat336}]* [\text{Cr(VI)}]*\text{Débit} + 0,804 T*[\text{Aliquat336}]*[\text{Cr(VI)}]*\text{Débit}$$

- Les effets individuels, les effets d'interaction et les coefficients du modèle sont présentés dans le tableau IV. 4 :

**Tableau IV. 4 :** Les effets des paramètres et leurs coefficients

Terme	Effet	Coefficient
Constant		86.837
T	1.944	0.972
[Aliquat336]	-1.692	-0.846
[Cr(VI)]	-4.817	-2.409
Débit	4.011	2.006
T*[Aliquat336]	0.321	0.160
T*[Cr(VI)]	1.351	0.675
T*Débit	1.475	0.737
[Aliquat336]*[Cr(VI)]	0.527	0.264
[Aliquat336]*Débit	3.491	1.745
[Cr(VI)]*Débit	3.067	1.533
T*[Aliquat336]*[Cr(VI)]	0.478	0.239
T*[Aliquat336]*Débit	0.392	1.196
T*[Cr(VI)]*Débit	-1.271	-0.635
[Aliquat336]*[Cr(VI)]*Débit	2.783	1.391
T*[Aliquat366]*[Cr(VI)]*Débit	1.608	0.804

**📊 Analyse de la variance**

Les résultats de l'expérience seront traités statistiquement en utilisant l'analyse de la variance (ANOVA) qui est menée à un niveau de signification  $\alpha=5\%$  (niveau de confiance égal à 95%). Cette analyse montre si les effets des paramètres sont significatifs ou pas. Si la valeur p-value est inférieure à 0,05 alors l'effet est significatif.

D'après le tableau IV. 5, les résultats révèlent que les facteurs [Cr(VI)] et le débit sont les paramètres significatifs alors que tous les autres facteurs [Aliquat336], T et les interactions T\*[Aliquat336], T\*[Cr(VI)], T\*débit, [Aliquat336]\*[Cr(VI)], [Aliquat336]\*Débit, [Cr(VI)]\*Débit, T\*[Aliquat336]\*[Cr(VI)], T\*[Aliquat336]\*Débit, T\*[Cr(VI)]\*Débit, [Aliquat336]\*[Cr(VI)]\*Débit, T\*[Aliquat336]\*[Cr(VI)]\*Débit sont non significatifs.

**Tableau.IV.5 :** Analyse de la variance.

Source	DF	AdjSS	AdjMS	F-value	P-value
Régression	15	359.219	23.9479	3.43	0.000
T	1	15.117	15.1165	2.16	0.215
[Aliquat336]	1	11.451	11.4511	1.64	0.270
[Cr(VI)]	1	92.832	92.8323	13.29	0.022
Débit	1	64.353	64.3533	9.21	0.039
T*[Aliquat336]	1	0.412	0.4121	0.06	0.820
T*[Cr(VI)]	1	7.297	7.2968	1.04	0.365
T*débit	1	8.700	8.7004	1.25	0.327
[Aliquat336]*[Cr(VI)]	1	1.111	1.1109	0.16	0.710
[Aliquat336]*Débit	1	48.748	48.7483	6.98	0.057
[Cr(VI)]*Débit	1	37.624	37.6235	5.38	0.081
T*[Aliquat336]*[Cr(VI)]	1	0.913	0.9132	0.13	0.736
T*[Aliquat336]*Débit	1	22.879	22.8790	3.27	0.145
T*[Cr(VI)]*Débit	1	6.461	6.4613	0.92	0.391
[Aliquat336]*[Cr(VI)]*Débit	1	30.978	30.9776	4.43	0.103
T*[Aliquat336]*[Cr(VI)]*Débit	1	10.343	10.3430	1.48	0.291

Après l'analyse de la variance et en éliminant les facteurs non significatifs, le modèle mathématique devient :

$$E = 86.837 - 2.409 [\text{Cr(VI)}] + 2.006 \text{ Débit.}$$

#### D) Comparaison entre les résultats prédites et expérimentaux

La figure.IV.8 représente la comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux prédits. On remarque que la majorité des points sont alignés et tombent presque sur la ligne droite, cela permet de conclure que tous les points ont une distribution normale et que l'écart entre les résultats expérimentaux et ceux prédits est négligeable. Cette comparaison révèle une bonne corrélation avec un coefficient de détermination  $R^2 = 92.7\%$ , ce qui nous permet de dire que le modèle mathématique représentant ces expériences est validé.

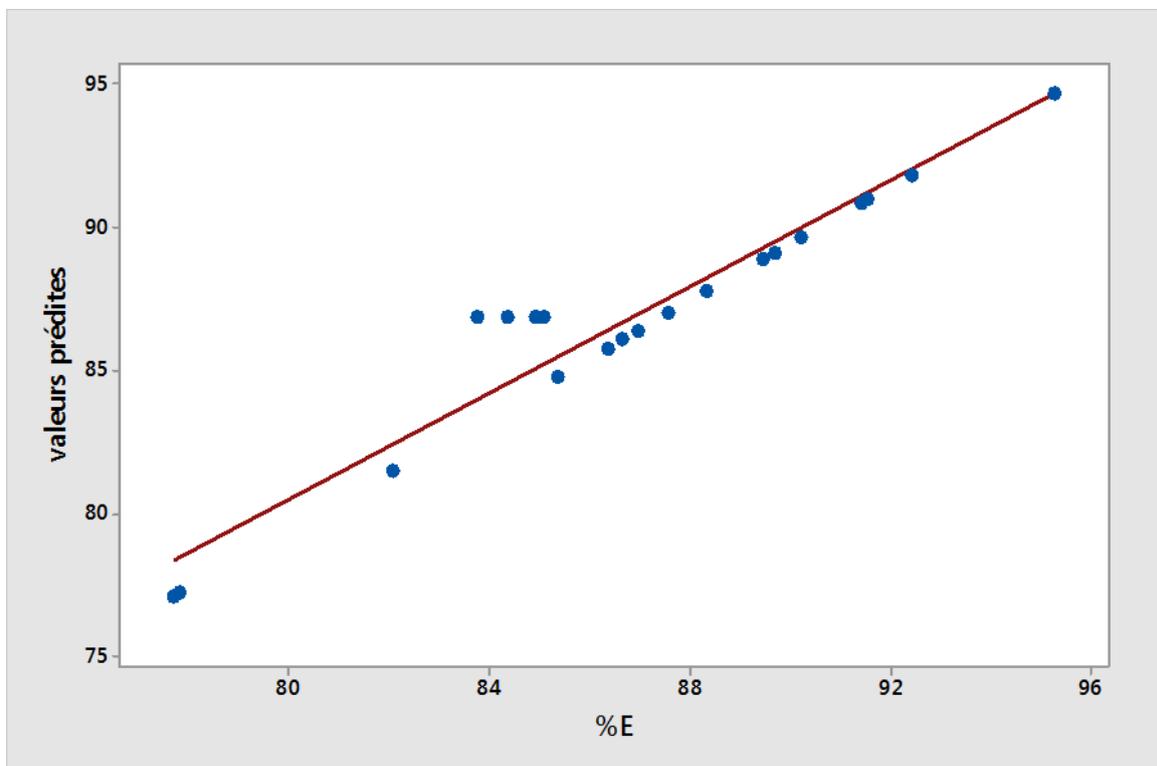


Figure.IV.8 : Comparaison entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales

#### E) Contour de réponse

La figure.IV.9. Représente les courbes d'iso-réponse. Dans toutes les figures (A B C D E F), l'effet combiné de deux facteurs est étudié sur la réponse.

D'après cette figure on constate que :

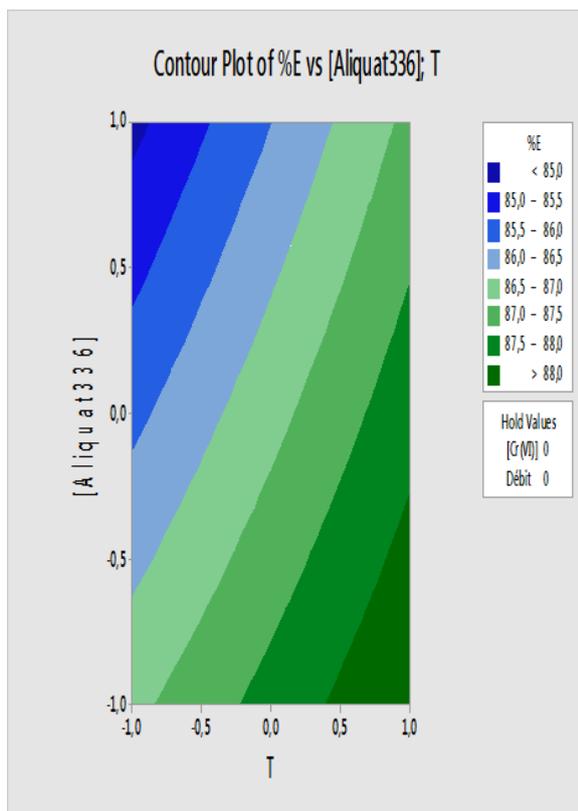
-Les figures.IV.9. A et B montrent que les rendements d'extraction est plus de 88% et 89% respectivement, sachant que les paramètres de chaque plan est faibles mais la température augmente.

-la figure.IV.9.C montre que le rendement d'extraction du Cr(VI) est >90% quand la température et le débit atteignent leurs valeurs maximales.

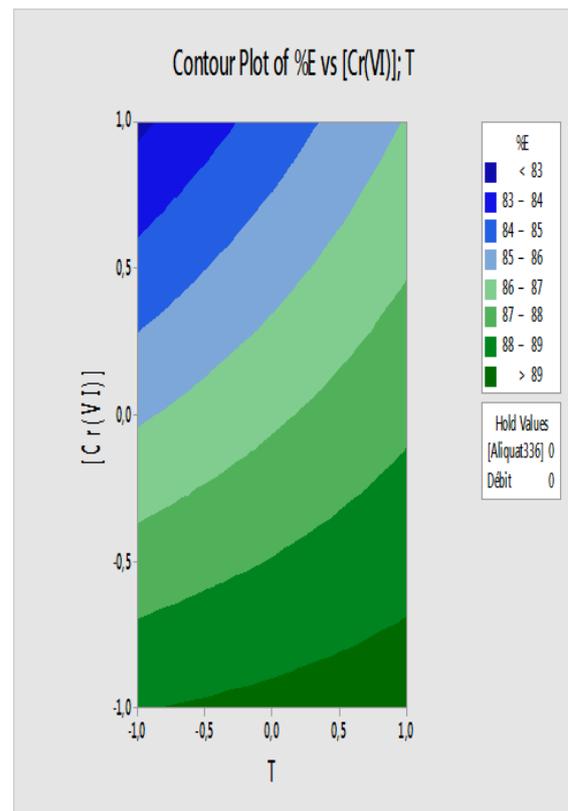
-la figure.IV.9.D montre que l'efficacité d'extraction est élevée>89% quand la concentration de l'aliquat336 diminue et le débit augmente.

-la figure.IV.9.E montre que l'extraction est meilleure plus de 90% quand la concentration du Cr(VI) est faible et la concentration de l'aliquat336 est à sa valeur minimale.

La figure.IV.9.F montre que l'efficacité d'extraction du Cr(VI) est >88% quand la concentration du [Cr(VI)] diminue et le débit est élevé.



A



B

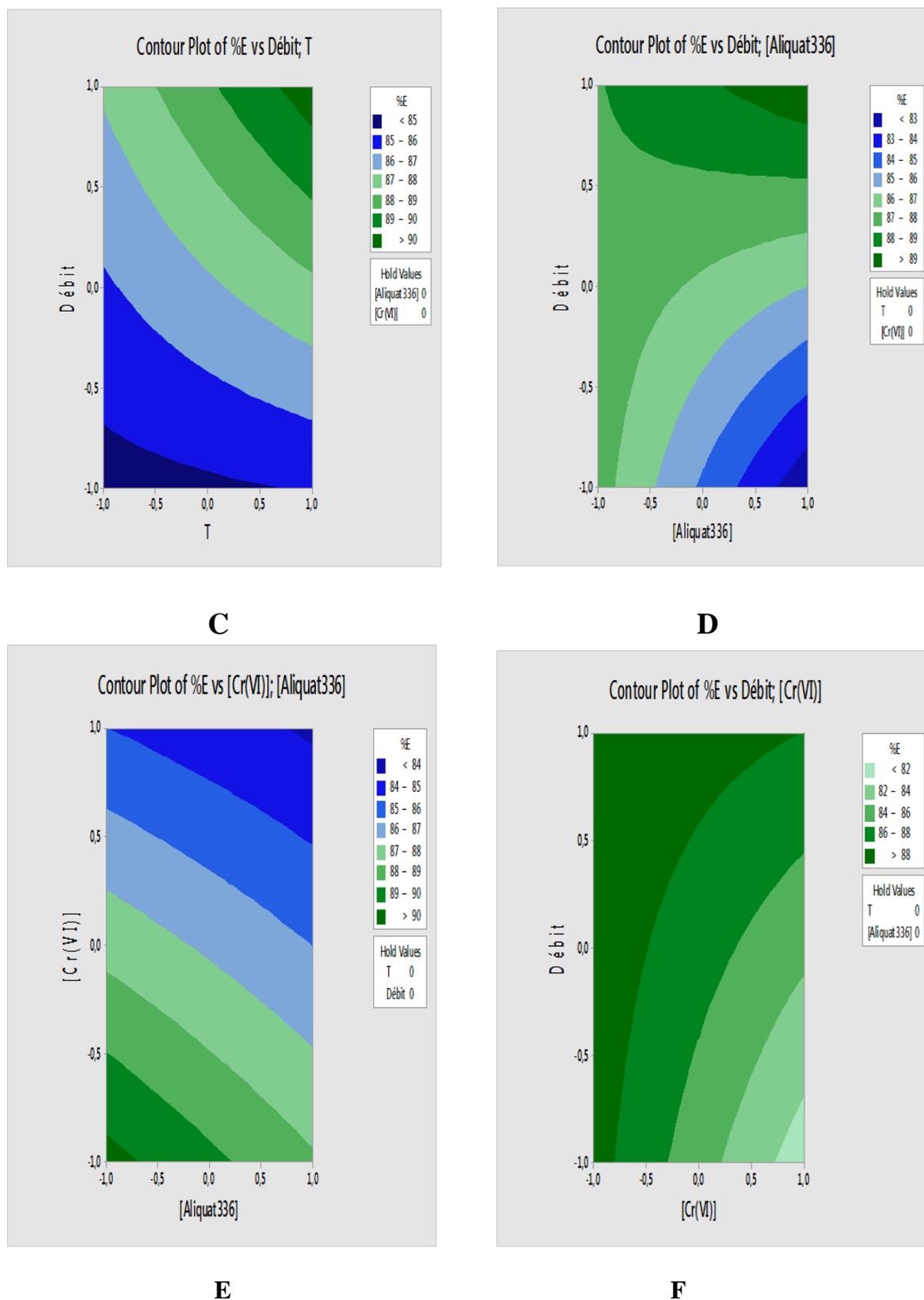


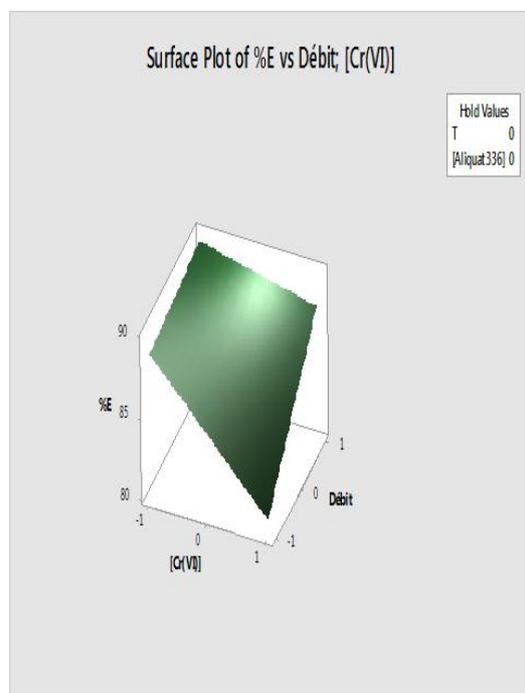
Figure IV.9 : Surface de découpe du rendement d'extraction du Cr(VI).

### F) surface de réponse

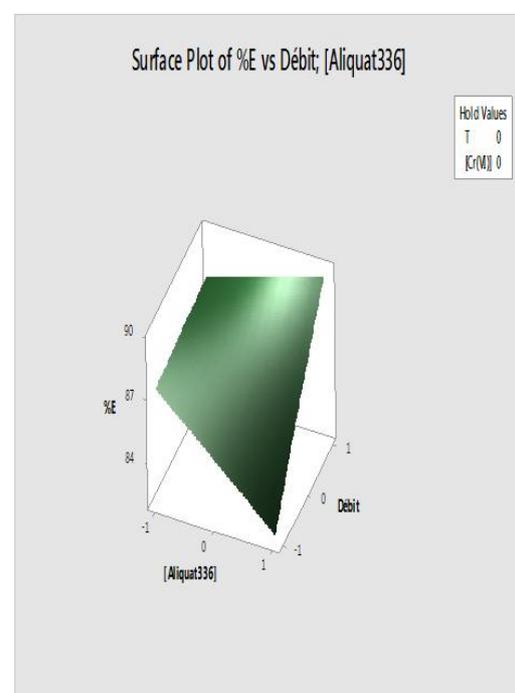
Du modèle mathématique employé pour tracer les surfaces de réponse, il convient de noter que le but est d'atteindre le rendement d'extraction maximal dans le domaine d'études.

La figure.IV.10.Représente la surface de réponse du rendement d'extraction du Cr(VI) en fonction des paramètres :

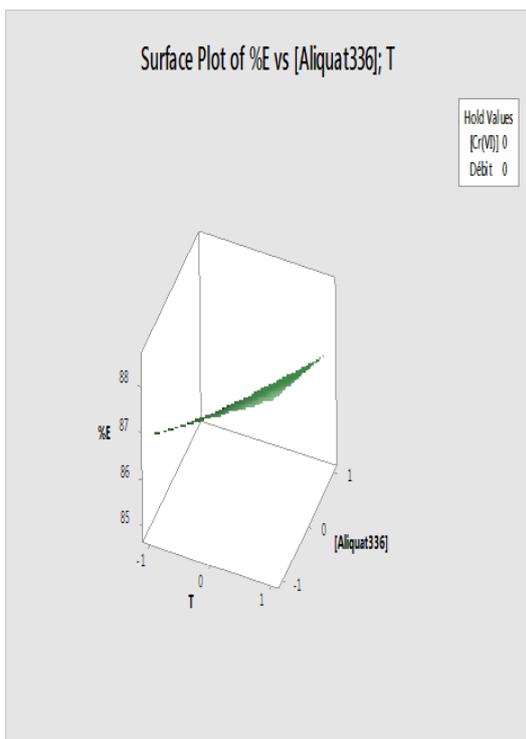
- Du plans [Cr(VI)] -Débit (A) et [aliquat336] – Débit (B) avec un rendement d'extraction maximal de 88% et 87% respectivement, quand le débit, [Cr(VI)] et l'Aliquat336 atteignent leurs bornes maximales.
- Du plan T- [Aliquat336] (C) la surface de réponse à une forme convexe avec un rendement de 87% quand la température est élevée et quelque soit la valeur de l'aliquat336, par contre le plan T-[Cr(VI)] (D) a une forme concave avec un rendement de 86%.
- Un rendement maximal dans le plan T-débit (E) quelque soit les deux bornes minimale et maximale de la température et le débit.
- Du plan [Aliquat336]-[Cr(VI)] (F) la surface de réponse à une forme convexe correspond à un rendement d'extraction de 90%.



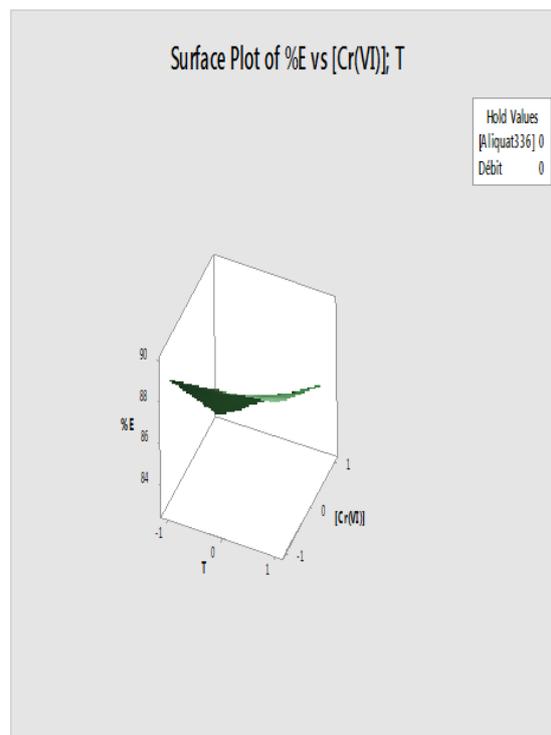
A



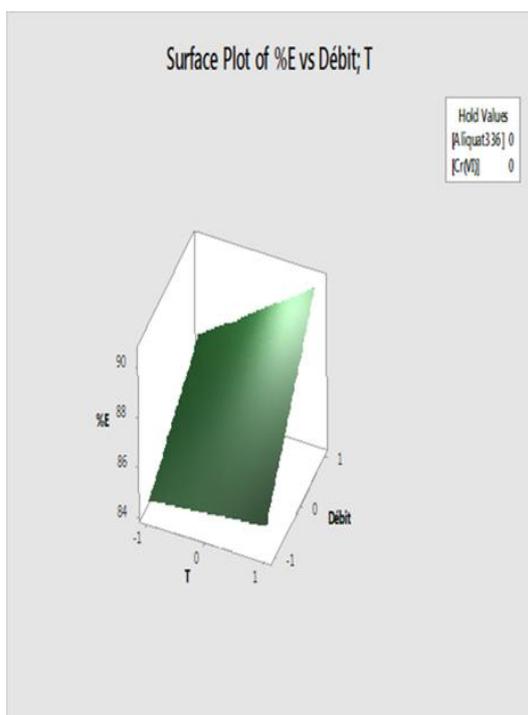
B



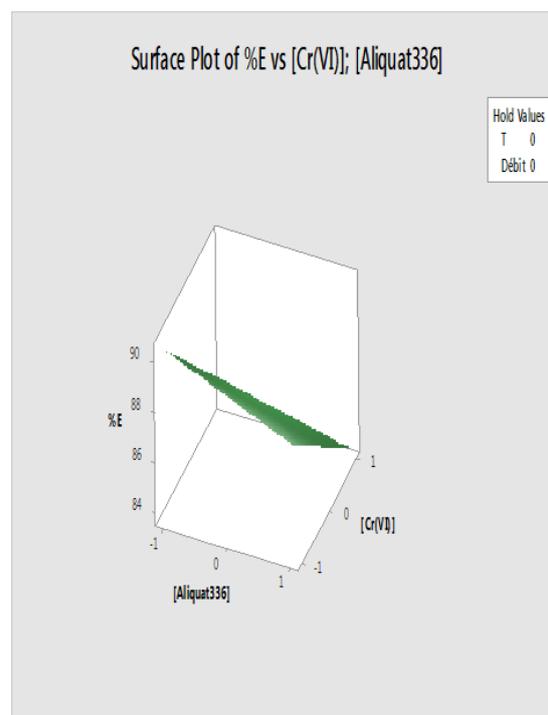
C



D



E



F

Figure IV.10. La surface de réponse du rendement d'extraction Cr(VI)

### IV.2.3.Optimisation

L'objectif principal de cette étude est de trouver les valeurs optimales pour chaque facteur auxquelles on obtient un meilleur rendement d'extraction.

De la (figure IV.11) on constate que le rendement d'extraction pourrait être obtenu avec une valeur de 94.6702% quand les valeurs optimales des quatre paramètres soit comme suit :

- La température doit être fixée à 40°C.
- La concentration de l'Aliquat336 à 30%.
- La concentration du chrome(VI) doit être à 50ppm.
- Le débit à sa valeur maximale de 0.26ml/s.

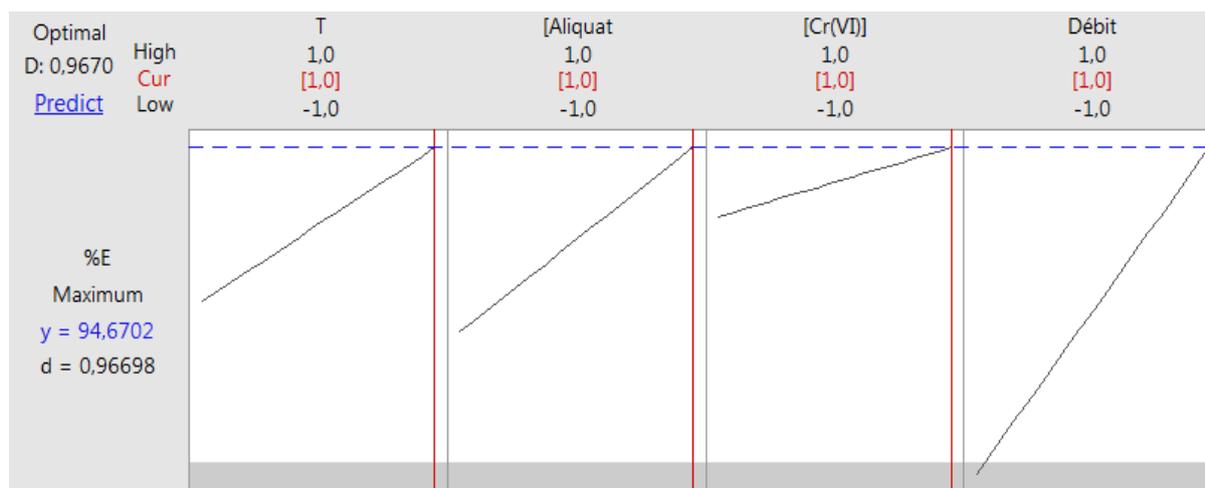


Figure IV.11:Optimisation des paramètres expérimentaux.

## **Conclusion Générale**

L'objectif de ce travail est l'élimination du chrome (VI) par un contacteur à membranes planes asymétriques à base de polyéther sulfone, mis en œuvre selon un montage simple alimenté par une pompe péristaltique à contre-courant et en continue, en utilisant le système d'extraction liquide-liquide sans dispersion de phase. Une optimisation des différents paramètres qui influencent les performances de l'extraction du Cr(VI) par la méthodologie des plans d'expériences a été réalisée.

L'étude des différents paramètres influant le rendement d'extraction du Cr(VI) en utilisant un plan factoriel complet à deux niveaux. Les quatre paramètres choisis selon une étude bibliographique sont : la concentration du chrome et de l'Aliquat336, le débit et la température.

- Le paramètre le plus influant est la concentration de chrome [Cr(VI)].

-La température et le débit ont des effets positifs sur le rendement d'extraction du Cr(VI) par contre la concentration de l'Aliquat-336 et du chrome Cr(VI) ont un effet négatif sur la performance d'extraction.

-Les interactions [Aliquat336]\*débit et [Cr]\*débit ont un effet significatif, tandis que les  $T^*$ [aliquat336],  $T^*$ [Cr],  $T^*$ débit et  $[Cr]^*$ [aliquat336] ont un effet d'interaction non significatif sur le rendement d'extraction.

-L'analyse de la variance (ANOVA) présente que les facteurs T, [Aliquat336] et les interactions  $T^*$ [Aliquat336],  $T^*$ [Cr(VI)],  $T^*$ débit et  $[Aliquat336]^*$ [Cr(VI)] ont des effets non-significatifs sur la réponse qui est le rendement d'extraction du Cr(VI), par contre la [Cr(VI)] et débit ont des effets significatifs et sont ceux qui représente le modèle mathématique obtenu.

$E = 86.837 - 2.409 [Cr(VI)] + 2.006 \text{ Débit}$ .

-Le modèle révèle un coefficient de détermination  $R^2 = 92,7\%$  d'où on peut conclure que notre modèle mathématique est validé.

-Pour une valeur optimale d'efficacité d'extraction du Cr(VI) de 94,6702% dans le module conçu, les valeurs optimisées des paramètres sont les suivants :

La concentration [aliquat-336]=30%

La concentration du [Cr(VI)]=50ppm

Le débit =0.26ml/s

La température=40°C

## **Références bibliographiques**

**Références bibliographiques**

- [1] B.J. Alloway, ed. Heavy Metals in Soils, Springer Netherlands, Dordrecht, 2013.
- [2] A. Hamouche, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, thèse de doctorat Université M'hamed Bougara de Boumerdès, 2013.
- [3] F. Salami, Elaboration et caractérisation de nouvelles membranes réactives destinées à la récupération et à la séparation d'ions métalliques toxiques –cas du Cr(VI) .Thèse de doctorat, Université A.MIRA, 2019.
- [4] J. Haddaoui, 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 de Strasbourg, (2004).
- [5] S. Bey, Préparation et caractérisation des membranes polymériques modifiées. Etude et application. Thèse doctorat. Université A. Mira-Bejaia. 2011
- [6] S. Adouane, L. Abidi, Les contacteurs membranaires à extraction liquide-liquide. Mémoire de master, Université A.MIRA.BEJAIA. 2020
- [7] T. Eljaddi, L. Lebrun, M. Hlaibi. Review on Mechanism of Facilitated Transport on Liquid Membranes. Journal of Membrane Science and Research 3 (2017) 199-208.
- [8] J. Mallevialle. P.E. Odendaal. M.R. Wiesner. The emergence of in water and wastewater treatment, In : Water treatment Membranes Process. Chapitre 1. Mcgrawhill. 1996. P10.
- [9] N. Benyahia, Séparation de Bi(III) et Pb(II) par membrane liquide émulsionnée. Optimisation et modélisation du procédé, thèse du doctorat en chimie, université Abou Beker Belkaid, Tlemcen, (2015).
- [10] H. El Khabbaze, traitement des solutions modèles du lait par des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse, thèse de doctorat en chimie, Université Mohammed-Agdal, (2008).

- [11] M.L.Hamlaoui, R.Kherrat, M. Marrakchi, N. Jaffrezic-Renault and A. Walcarius, Development of an ammonium ISFET sensor with a polymeric membrane including zeolite, *Mater.Sci. Engin* 21 ,25-28, (2002).
- [12] A.Kadous, Extraction de l'ion uranyle par procédés d'extractions solides-liquide & membrane liquide supportée, thèse de doctorat en chimie, Universités Abou Beker Belkaid, Tlemcen (2011).
- [13] L.Mansouri. Extraction du cadmium(II) par membranes polymères à inclusion à base de triacétate de cellulose. Mémoire de magister. Université A. Mira-Bejaia. 2007.
- [14] K. Annane. Extraction et transport des ions de cadmium (II) par membranes d'affinité dans des dispositifs micro fluidiques. Thèse de doctorat. Université de mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. 2015.
- [15] J. M. Berland. C. Juery. Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau. Office International de l'eau(SNIDE). France. 2002.
- [16] Membrane et santé : Membrane et eau : Membrane et industrie 18-20-Novembre 2006, Alger. Algérie.
- [17] B. Galan, D. Castaneda, I. Ortiz. Removal and recovery of Cr(VI) from polluted ground Waters : A comparative study of ion-exchange technologies. *Water Research* 39 (2005) 4317-4324.
- [18] W. Brahmi ,S. Hachemi , Extraction de Cr(VI) par des membranes polymériques à inclusion à base de PVC/Aliquat336, Mémoire de master , Université A.MIRA.BEJAIA.2018
- [19] E.Chabanon, Contacteurs à membranes composites et contacteurs micropore pour procédés gaz-liquide intensifiés de captage du CO<sub>2</sub> en post combustion: Expérimentation et Modélisation, Thèse de doctorat, paris, 2011.
- [20] M. Mulder. Basic Principles of Membrane Technology. Center of Membrane Science and Technology University of Twente. The Netherlands, Holland (1991).
- [21] W.Richard. Baker. Membrane Technology and Applications. McGraw-Hill, New York, (2000).

- [22] M. Sossna, M Hollas, J.Schaper, T. Scheper, Structural development of asymmetric cellulose acetate microfiltration membranes prepared by a single-layer dry-casting method, *Journal of Membrane Science*, 289 (2007) 7-14.
- [23] Y. Yip, A.J.Mc Hugh, Modeling and simulation of nonsolvent vapour-induced phase separation, *Journal of membrane Science*, 271 (2006) 163-176.
- [24] R.Prasad, K.K. Sirkar. *Membrane Handbook. Membrane-Based Solvent Extraction (Chapter 41)*. Van Nostrand Reinhold, New York , USA (1992).
- [25] M. Michaud. *Contacteur membranaire innovant pour la cristallisation : application aux systèmes de type diffusion / réaction*, thèse de doctorat, Université de Lyon, France, 2019.
- [26] A.Arzate, Ph.D, *Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire*, Revue de Littérature, Centre de recherche, de développement et de transfert technologique acéricole inc, Québec, 2008.
- [27] N.Benatsi.K.Ferdji. *Extraction du Chrome (VI) par membranes polymère à inclusion*. Mémoire de master. Université A. Mira-Bejaia.2020.
- [28] M. Metaiche, *Technologie Membranaire*, Université de Bouira. Algérie (2014).
- [29] R. Kieffer. *Contacteurs à Membrane pour la Précipitation du BaSO<sub>4</sub> : simulations numériques et résultats expérimentaux*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2008.
- [30] G. Mauviel, J. Berthiaud, C. Vallieres, D. Roizard, and E. Favre. Dense membrane permeation: From the limitations of the permeability concept back to the solution-diffusion model. *Journal of Membrane Science*, 266 62–67, (2005).
- [31] Z. Ykene. *Transport facilité des cations Zn<sup>+2</sup> et Cd<sup>+2</sup> à travers une membrane liquide supportées(MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP)*. Thèse de magister. Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou. 2011.
- [32] N.Boucif, *Modélisation et simulation de contacteurs membranaires pour les procédés d'absorption de gaz acides par solvant chimique*, thèse de doctorat, Université De Lorraine, 2012.

- [33] E.Drioli, A.Criscuoli, et E.Curcio, Membrane contactors: fundamentals, Applications and potentialities, 1 vol. Amsterdam, Elsevier, 2006
- [34] J.M.Berland, C.Juery, Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Office International de l'eau(SNIDE), France, 2002
- [35] A.Abidi, étude de mécanismes de transfert des orthophosphates à travers une membrane de nanofiltration en mode batch. Effet de la matrice expérimentale sur la sélectivité et modélisation phénoménologique, Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider – Biskra, 2014.
- [36] L.Adjed, L. Benanoune, Etude de Colmatage des Membranes d'Osmose Inverse du Complexe de cevital-Bejaia, Mémoire de master, Université A. mira – bejaia, 2018
- [37] K.K. Sirkar. "Other new membrane processes". In membrane mandbook. Ho. W.S.W. And k.k. Sirkar. Eds. Chapman and Hall. New York. 904-909. 1992
- [38] S. Benhamla, S. Benlatreche Extraction des ions du chrome (VI) par les contacteurs membranaires à extraction liquide-liquide Mémoire de master, Université A.MIRA.BEJAIA.2017
- [39] K. Kamalesh . Sirkar. Advanced Membrane Technology and Applications. Membrane Contactors (Chapter 26). John Wiley, Hoboken New Jersey. 2008
- [40] A. Belgharbi, S. Abib, Utilisation des plans expérience pour la formulation des pates cimentaires auto-plaçants Mémoire de master, Université Bouira.2016
- [41] T. Belkadi, L.Makked, traitement des margines d'olives par co-precipitation en utilisant les plans d'expériences, Mémoire de master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. 2016
- [42] J.Goupy, plans d'expériences pour la surface de réponses, Ed Dunod, paris, Pp404, 1999.
- [43] J.Goupy, introduction aux plans des expériences 3èmeEd : Dunod, paris, Pp324, 2006
- [44] S.Krama, Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt, thèse de doctorat, université de limages, 2004

- [45] J.Faucher, Les Plans d'expériences pour le Réglage de Commandes à base de Logique Floue, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.
- [46] A.Dupuy, Stabilisation de l'interface liquide-liquide dans un contacteur membranaire : Application à l'extraction sélective de terpènes oxygénés d'huiles essentielles d'agrumes, L'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'environnement (AgroParisTech), 2010
- [47] V.Kafarov, Méthodes cybernétique et technologie chimique, Ed. MIR Moscou, Russie, 1974
- [48] P.Ozil, J.P.Caire, Introduction aux plans d'expériences, Exposes théoriques, Cours, Ed- INPG, 2002.
- [49] J.Goury, les plans d'expérience, Revue MODUDAD, 2006
- [50] G.sado et M.C.Sado, les plans d'expérience et l'expérimentation à l'assurance qualité, Edition AFNOR, (2000).
- [51] F.Gillon, Modilisation et optimisation par les plans d'expériences d'un moteur à commutation électroniques, Thèse de doctorat, université de Lille, 1997.
- [52] W.Tinson, plan d'expérience : constructuins et analyses statistiques, softcover XV 532, 2010.
- [53] I. Yahiaoui, Etude cinétique et modélisation du plan de cimentation l'argent (Ag<sup>+</sup>) dans un réacteur a lit fixe, Mémoire de magister, Université de Bejaia, 2007.
- [54] J.Demonsant, Comprendre et mener des plans d'expériences, Afnor, Paris Pp 175, 1996.
- [55] Y.Bounouri, contribution à l'étude de l'adsorption d'un colorant textile basique par un complexe argile-oxyde métallique, modélisation par la méthode des plans d'expériences, Mémoire de magister université de Bejaia, 2008.
- [56] J. Goupy. Introduction aux Plans d'expériences. 2eme Edition Dunod. Paris. 2001.
- [57] S. Bey, A. Criscuoli , A. Figoli , A.Leopold , S. Simone , M. Benamor , E. Drioli . Removal of As(V) by PVDF hollow fibers membrane contactors using Aliquat-336 as extractant. journal homepage: [www.elsevier.com/locate/desal](http://www.elsevier.com/locate/desal). 264 (2010) 193–200.

- [58] S. Bey , A. Criscuoli , S. Simone , A. Figoli , M. Benamor , E. Drioli . Hydrophilic PEEK-WC hollow fibre membrane contactors for chromium (Vi) removal. journal homepage: [www.elsevier.com/locate/desal](http://www.elsevier.com/locate/desal). xxx (2011) xxx–xxx.
- [59] M. Amini, A. Rahbar-Kelishami \*, M. Alipour, O. Vahidi. Supported Liquid Membrane in Metal Ion Separation: An Overview. *Journal of Membrane Science and Research* 4 (2018) 121-135.

## **Résumé**

Dans le présent travail, une étude d'extraction du Cr(VI) par les contacteurs membranaires à extraction liquide-liquide a été réalisée. Des membranes asymétriques à base de polyethersulfone ont été utilisées et l'Aliquat-336 comme extractant. Afin d'optimiser les paramètres de système étudié, un plan factoriel complet à deux niveau a été appliquée. Les résultats ont révélé que pour une efficacité de 94,67 %, les conditions optimales de systèmes sont : une concentration du Cr(VI) de 50 ppm, une concentration d'Aliquat-336 de 30 %, un débit de 0,26 ml/s et une température de 40 °C.

## **Abstract**

In the present work, a study of Cr (VI) extraction by membrane contactors with liquid-liquid extraction was carried out. Asymmetric polyethersulfone membranes were used and Aliquat-336 as an extractant. In order to optimize the parameters of the studied system, a full two-level factorial design was applied. The results revealed that for an efficiency of 94.67%, the optimum system conditions are: a Cr (VI) concentration of 50 ppm, an Aliquat-336 concentration of 30%, a flow rate of 0.26 ml / s and a temperature of 40 ° C.