

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés
Laboratoire des LPMTSR

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique

Présenté par

HAMMI Souad

ABDELHAK Halima

Thème

*Extraction par solvant sans dispersion de phase du Cr [VI] par contacteur
membranaire à fibre creuse spiralée*

Soutenue le 07/07/2022

Devant le jury composé de :

M ^r . BEY Said	encadreur	univ. Bejaia
M ^r . SELLAMI Ferhat	président	univ. Bejaia
M ^{me} . BELAID Taous	examinatrice	univ. Bejaia

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciement

Avant tout, nous remercions le bon Dieu de nous avoir donné le courage, la patience et la volonté pour achever ce modeste travail.

Nos vifs remerciements et profonde gratitude s'adressent à notre promoteur Mr BEY Said, qui a accepté de nous encadrés, nous le remercions infiniment pour sa grande patience et ses conseils durant la réalisation du présent travail Ainsi nous tenons à remercier notre Copromotrice M^{elle} ZEGHOUTI Narimene d'avoir accepté de nous dirigés spécialement au niveau du laboratoire ainsi pour ses précieux conseils, ses orientations, pour tous son aide et surtout pour sa gentillesse.

Nous tenons à remercier tous l'équipe de laboratoire de recherche (LPMTSR) et exceptionnellement à l'ingénieurs de laboratoire MOKHTARI Fouzia et à la technicienne BENAMOR Kahina pour leur soutien et conseils.

Nous tenons à remercier les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous ont accordés en jugeant ce travail : Mr SELLAMI Ferhat , qui nous a fait l'honneur par sa présence en qualité de président de jury et M^{me} BALAID Taous, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous tenons à remercier vivement M^{elle} MAHTOUT Anissa et M^{elle} OUKRID Kamir pour leurs aides et encouragement.

Un chaleureux remerciement à nos parents pour leur amour inestimables, leurs Confiances, leurs soutiens, leurs sacrifices et leurs encouragements, ainsi qu'à tous ceux qui ont contribués de prés ou de loin a l'élaboration de ce travail.

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 mes frères : Khaled, Mansour et Hassen.

A mes sœurs : Wardia, Smina, Salma et Surya

A mon oncle : Mahmoud et ça famille.

A mes beaux-frères : Boussad, Said et Layachi

A mes neveux et nièces

Souad

DEDICACES

A mes chers parents qui ont tout fait pour ma réussite.

A mes sœurs Lynda et Zoulikha.

A mon frère Toufik.

A mon beau-frère Khaled.

A mes anges Alice et Adem et à toute ma famille.

*A mes copines : Zahra, Lylia, Soraya, Lamia, Anissa et
Kamir.*

A mes amis : Mouloud, Salim, Farid, Lyes, Farouk, Walid.

*A ma binôme Souad qui a été toujours présente tout au long
de notre travail.*

Halima

Liste des abréviations

ELL : Extraction liquide-liquide

MLS : Membrane liquide supportée

MLV : Membrane liquide volumique

MLE : Membrane liquide émulsionnée

COV : Composé organique volatil

HTU : Hauteur d'une unité de transfert

UV : Ultra-violet

Aliquat-336 : Tri-octylméthyl ammonium chloride

DPC : Diphenylcarbazine

iOMim D2EHP : isooctylméthylimidazolium bis-2-éthylhexylphosphate

EtOH : éthanol

PSU : Polysulfone

D2EHPA :D-2 éthylhexyl phosphorique acide

PVF-K17 : Polyvinylpyrrolidone

ANOVA : Analyse de la variance

T : Température

Liste des tableaux

tableaux	Titres	Pages
Chapitre I : Généralités sur les membranes et les contacteurs membranaire		
I.1	avantages et inconvénients des différents modules membranaires	13
Chapitre II : Plans d'expériences		
II.1	Matrice d'expériences	23
Chapitre III : matériels et méthodes		
III.1	Produits chimiques	30
III.2	Conditions de préparation de la membrane fibre creuse	32
III.3	Propriétés de la membrane fibre creuse	33
III.4	facteur et domaines d'étude	34
III.5	matrice d'expérience	34
Chapitre IV : Résultats et discussions		
IV.1	facteurs et domaine d'étude du plan factoriel a deux niveaux	37
IV.2	matrice expérimentale	38
IV.4	Résultat du test de signification des facteurs	44

Liste des figures

Figures	Titres	Pages
Chapitre I : Généralités sur les membranes et les contacteurs membranaire		
I.1	membrane sélective	4
I.2	l'osmose et l'osmose inverse	5
I.3	schéma de membranes liquide	7
I.4	Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse	8
I.5	MLS en forme plane	9
I.6	MLS en fibres creuses	9
I.7	Schéma de la structure d'une membrane en enroulement spiralé	12
I.8	les modules à fibre creuse	12
I.9	Représentation schématique d'un contacteur membranaire à fibre creuse	14
I.10	Contacteur gaz-liquide à fibres creuses	14
I.11	Principe de l'extraction liquide-liquide en fibres creuses	16
I.12	Illustration des divers types de diffusion à travers des membranes Poreuses	17
Chapitre II : Plans d'expériences		
II.1	Domaine de variation du facteur	20
II.2	points expérimentaux disposés dans le domaine d'étude	21
II.3	Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse	22
II.4	Plan de Koshal pour trois facteurs	25
Chapitre III : matériels et méthodes		
III.1	Formule développée de l'Aliquat-336	31
III.2	molécule de 1-octanol	31
III.3	molécule de kérosène	32
III.4	Etat des échantillons de la courbe d'étalonnage	33
III.5	Principe du spectromètre UV-Visible	35
III.6	l'angle de contact (polysulfone + eau)	36
Chapitre IV : Résultats et discussions		
IV.1	variation de l'extraction de Cr [VI] en fonction du temps	38

IV.2	cinétique d'extraction de Cr (VI) par les fibres creuse hydrophile de polysulfone	39
IV.3	Effet de température sur l'efficacité d'extraction de Cr [VI]	40
IV.4	effet de débit sur l'efficacité d'extraction de Cr(VI)	40
IV.5	diagramme de Pareto des effets normalisés du chrome	41
IV.6	Diagramme des effets individuels des paramètres	42
IV.7	Diagramme des effets des interactions des facteurs pour la phase réceptrice	43
IV.8	les valeurs prédites de la réponse par rapport aux valeurs expérimentales	45
IV.9	le diagramme des résidus	45
IV.10	contour de réponse	46
IV.11	La surface de réponse du taux d'extraction de Cr(VI)	47
IV.12	optimisation des réponses pour le Cr(VI)	48
IV.13	Réextraction du Cr(VI) par chlorure de sodium	48

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités sur les membranes et les contacteurs membranaires	
Partie I : Généralités sur les membranes	
I.1-Introduction	3
I.2-Définition de la membrane.....	3
I.3-Procédés membranaires.....	4
I.3.1- Osmose.....	4
I.3.2- Osmose inverse	4
I.3.3- Filtration	5
I.3.3.1-Nanofiltration.....	5
I.3.3.2-Ultrafiltration.....	6
I.3.3.3-Microfiltration.....	6
I.4- Type des membranes.....	6
I.4.1- Polymères naturels modifiés.....	6
I.4.2- Polymères synthétiques.....	6
I.4.3- Membranes minérales.....	6
I.4.4- Membranes composites.....	6
I.5- Les membranes liquides.....	7
I.5.1- Membranes liquides volumiques.....	7
I.5.2- Membranes liquides à émulsion.....	8
I.5.3- Membranes liquides supportées.....	9
I.6- Structure des membranes.....	10
I.6.1- Membrane poreuse.....	10

Sommaire

I.6.2- Membrane dense	10
I.7- Inversion de phase.....	10
I.7.1- Précipitation par évaporation du solvant	10
I.7.2- Précipitation à partir de la phase vapeur.....	10
I.7.3- Précipitation par évaporation contrôlée.....	11
I.7.4- Précipitation par immersion.....	11
I.8- Géométrie membranaire	11
I.8.1- Les modules plans de type filtre-presse	11
I.8.2- Modules spiralées.....	11
I.8.3- Les modules tubulaires.....	12
I.8.4- Les module à fibres creuses	12
Partie II : Les contacteurs membranaires	
I.9- Les contacteurs membranaires.....	13
I.9.1-Introduction	13
I.9.2-contacteurs membranaires « gaz-liquide »	14
I.9.2.1- Principe.....	14
I.9.2.2- Quelques applications des contacteurs membranaires « gaz-liquide »	15
I.9.3- Contacteurs membranaires « liquide-liquide »	15
I.9.3.1- Principe.....	15
I.9.3.2- Quelques applications des contacteurs membranaires« liquide-liquide »	16
I.9.4- Contacteurs membranaires « gaz-gaz ».....	16
I.9.4.1- Principe.....	16
I.9.5- Domaine d'applications des contacteurs membranaires	17
Chapitre II : Plans d'expériences	

Sommaire

II.1- Aperçu historique	18
II.2- Principe	18
II.3- Généralités sur les plans d'expériences.....	19
II.3.1- Variables naturelles (réelles) ou facteurs	19
II.3.2- Variables codées	19
II.3.3- Facteur.....	20
II.3.4 – Domaine d'étude	20
II.3.5- Formules de codage	21
II.3.6- Notion de surface de réponse	22
II.3.7- Matrice d'expériences	23
II.4- Classification des plans d'expériences.....	23
II.4.1- Plan factoriel complet à deux niveaux 2^k	23
II.4.2- Plan composite centré	24
II.4.3- Plan factoriel fractionnaire	24
II.4.4- Plan de mélanges	24
II.5- Autres plans à deux niveaux.....	24
II.5.1- Les plans de Koshal	24
II.5.2- Plan hybride.....	25
II.5.3- Plan de Mozzo	26
Analyse statistique.....	26
- Vérification de la signification des coefficients.....	26
- Validation du modèle	27
- Recherche de biais du modèle	27
- Test de signification de la régression	28

Sommaire

- Coefficient de détermination	28
-Analyse des résidus	29
II.6.7-Logiciels utilisés dans les plans d'expériences	29
Chapitre III: Procédés expérimentaux et methods d'analyses	
III.1- Produits utilisés	30
III.2- Aliquat-336 ou chlorure de methyl amine	31
III.3- Octanol.....	31
III.4- Kérosène.....	31
III.5- Description du contacteur membranaire fibre creuse	32
III.6- Fabrication des fibre creuse a polysulfone	32
III.7- Procédure expérimentale d'extraction de chrome	33
III.8- Logiciel d'analyse statistique Minitab 17	34
III.9- Spectrophotométrie UV-Visible	34
III.10- Procédure expérimentale de ré-extraction du chrome.....	35
III.11- Angle de contact	36
Chapitre IV: Resultants et discussions	
IV.1- Le Principe du travail.....	37
IV.2- La matrice.....	37
IV.3- Etude de l'effet de chaque paramètre	38
IV.3.1- Etude de l'effet de concentration du chrome (VI).....	38
IV.3.2- Effet de la temperature.....	40
IV.3.3- Effet du debit	40
IV.4- Analyse des resultants.....	41
IV.4.1- Diagramme de Pareto.....	41
IV.4.2- Diagramme des effets des paramètres	42
IV.4.3- Diagramme des interactions	42
IV.4.4.Le coefficient de détermination R^2 pour l'extraction du chrome.....	43

Sommaire

IV.4.5- Analyse de la variance	44
IV.4.6- Diagramme des résidus	45
IV.4.7- Contour de réponse	45
IV.4.8- Surface de réponse.....	47
IV.4.9- Optimisation	48
IV.5- Ré-extraction du chrome.....	48
Cocclusion générale.....	50

Introduction Générale

Introduction

Les métaux lourds rejetés dans l'environnement par diverses sources (naturelles ou industrielles) sont pour la plupart toxiques même à de très faibles concentrations.

Afin de préserver l'environnement, des efforts doivent être entrepris dans l'ensemble des secteurs d'activité et en particulier dans le monde industriel qui est la principale source de la pollution. Généralement, les métaux lourds sont présents dans les effluents liquides sous leur forme cationique et/ou anionique très mobile. Les procédés classiques appliqués à leur séparation et à leur récupération ne permettent pas de restaurer les matières premières et les réactifs utilisés. Pour que la récupération soit efficace, il faudrait chercher à développer des procédés de régénération des effluents industriels performants et fiables [1].

L'élimination de ces métaux toxiques des effluents industriels est une préoccupation majeure. Le chrome hexavalent fait l'objet d'une attention particulière en raison de sa forte toxicité et de ses nombreuses applications industrielles (galvanoplastie, finition des métaux et inhibition de la corrosion) [2]. Parmi les procédés actuels les plus adéquats, les techniques à membranes telles que l'osmose, l'électrodialyse, l'ultrafiltration, la microfiltration ou la nanofiltration, sont des méthodes de choix pour traiter un effluent chargé en ions métalliques, elles sont connues par leurs sélectivité et perméabilité [3] dans l'extraction de chrome (VI).

Depuis près de 20 ans Les contacteurs membranaires remplacent les colonnes, les tours de désaération ou autres extracteurs. On les trouve dans l'industrie microélectronique, pharmaceutique et alimentaire [4], ils ont remplacé l'extraction classique à fin de pallier aux difficultés de cette dernière qui présente beaucoup d'inconvénients tels que consommation de volume important de solvant, durée d'extraction très longue et difficultés d'extraire les molécules très polaires.

Le but de cette étude est l'extraction par solvant du chrome (VI) par un contacteur membranaire fibre creuse spiralé. L'optimisation et la modélisation de quelques paramètres tels que : la concentration du chrome (VI), la température et le débit ont été réalisées, en se référant à un plan factoriel complet à deux niveaux.

Le travail présenté dans ce mémoire comporte 4 chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous avons présenté, quelques généralités sur les membranes et les contacteurs membranaires.
- Le deuxième chapitre est consacré au plan d'expériences.
- Le troisième chapitre matériels et méthodes pour la réalisation de ce travail.

Enfin, dans le quatrième chapitre, nous présentons les différents résultats obtenus et leurs discussions, et nous terminons par une conclusion générale qui résume l'ensemble de ces résultats.

Chapitre I

Généralités sur les membranes et les contacteurs membranaires

I.1 Introduction

La séparation membranaire a pris son essor dans les années 70, grâce au développement des membranes plus performantes. Cette méthode fait partie de l'ensemble des techniques de séparation : Purification, recyclage et concentration dans l'industrie agro-alimentaire, pharmaceutique, production d'eau potable, protection de l'environnement... [5].

Son intérêt réside dans un ensemble d'avantages spécifiques : Absence de la dégradation thermique grâce au traitement à température ambiante, économique et modulable [6]. Elle permet d'accéder à des seuils de séparations inaccessibles par d'autres techniques (rétention totale des molécules organiques, virus et bactéries) ainsi elle fonctionne en systèmes fermés réduisant les risques de contamination sans oublier qu'elle est parfaitement modulable (pas de taille critique pour les installations) et permet de travailler dans des procédés en continu.

La technologie membranaire est devenue une véritable technologie de séparation lors de la dernière décennie. La force principale de la technologie membranaire est le fait que cela fonctionne sans ajout de produits chimiques, avec une consommation d'énergie relativement faible et une conduction de process facile et bien arrangée.

I.2. Définition de la membrane

La membrane est définie comme une barrière séparant deux compartiments et permettant le passage préférentiel d'au moins une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert chimique (concentration ...) ou physique (pression). En général, les constituants qui sont plus petits que les pores de la membrane sont capables de passer à travers la membrane sous l'effet d'une pression appliquée tandis que les substances et les molécules de taille plus importante sont retenues, Le résultat d'une opération membranaire est la séparation du fluide à traiter en deux parties de concentrations différentes :

- ✓ Le Retentât qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane.
- ✓ Le Perméat qui contient les molécules qui traversent la membrane [7].

-Le terme membrane inclut de ce fait une grande variété de matériaux et de structure [8].

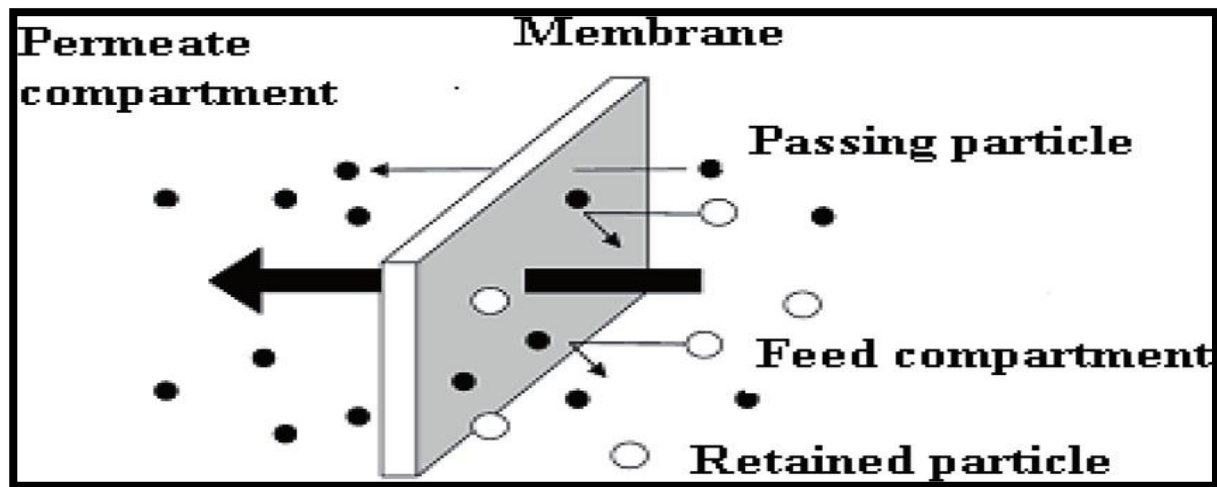


Figure I.1 : Membrane sélective.

I.3.Procédés membranaires

Les méthodes de séparation membranaire sont un procédé de séparation de fluide utilisent comme agent séparant une membrane synthétique qui est une couche mince de matière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur. Elle permet l'arrêt ou le passage sélectif de certaines substances dissoutes ou non dans un mélange entre les deux milieux qu'elle sépare. La partie du mélange retenue par la membrane est appelée retentât alors que celle qui traverse cette dernière est appelée perméat. Les caractéristiques des membranes sont déterminées par deux paramètres : la perméabilité et la sélectivité [3].

I.3.1.Osmose

L'osmose est un phénomène de diffusion des molécules de solvant à travers une membrane semi-perméable qui sépare deux solutions dont les concentrations en produits dissous sont différentes. La différence de concentration provoque une différence de pression osmotique qui engendre un déplacement du solvant à travers la membrane. Le solvant passe de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée pour équilibrer les concentrations [9,10]. Cette différence de concentration joue le rôle de force motrice de transport.

I.3.2.Osmose inverse

L'osmose est le transfert de solvant à travers une membrane sous l'effet d'un gradient de concentration. Si on dépasse la valeur de la pression osmotique, on observe un flux d'eau dirigé en sens inverse du flux osmotique : c'est le phénomène de l'osmose inverse [11].

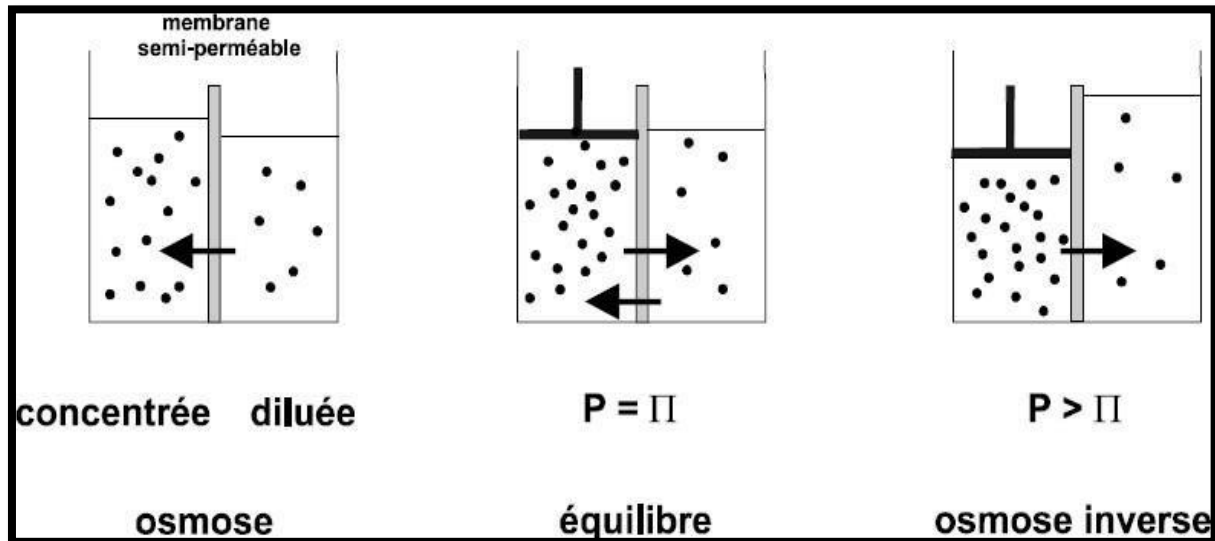


Figure I.2 : L'osmose et l'osmose inverse.

La sélectivité de ce type de transport, dépend de la nature et de la structure de la membrane et de la différence de pression transmembranaire.

L'osmose inverse permet de filtrer des particules de diamètres très faibles (1 à 0,1 nm) et est surtout appliquée au dessalement de l'eau de mer, dans l'industrie alimentaire et le traitement des effluents.

I.3.3.Filtration

La filtration est un procédé de séparation permettant de séparer les constituants d'un mélange qui possède une phase liquide et une phase solide au travers d'un milieu poreux.

Il existe deux techniques principales de filtration :

- La filtration frontale, la plus connue, consiste à faire passer le fluide à filtrer perpendiculairement à la surface du filtre.
 - La filtration tangentielle, consiste à faire passer le fluide tangentiellement à la surface du filtre.
- Suivant la taille filtre des pores du filtre on peut nommer différemment la filtration :

I.3.3.1.Nano filtration

C'est une méthode de séparation membranaire qui permet l'arrêt sélectif des molécules dont la taille varie entre 10^0 et $10^{-0.5}$ nanomètre (nm). Les pores d'une membrane de nano filtration sont inférieurs à 2 nm, ils sont appelés micropores [12].

I.3.3.2.Ultrafiltration

L'ultrafiltration est une filtration où le liquide traverse une membrane semi-perméable grâce à une différence de pression. Elle utilise des membranes dont les diamètres des pores sont compris entre 1 et 100 nm. Ce processus de séparation est utilisé dans l'industrie pour purifier et/ou concentrer des solutions de macromolécules (103-106g/mol) notamment les protéines.

I.3.3.3.Microfiltration

C'est un procédé de séparation solide-liquide à travers des membranes poreuses dont le diamètre des pores est compris entre 0,1 et 10 μm . Elle utilise une différence de pression comme force motrice et permet la rétention des bactéries et des particules en suspension [13].

I. 4. Type des membranes

I.4.1.Polymères naturels modifiés

Ils sont généralement des dérivés de la cellulose (acétate de cellulose, acétobutyrate de cellulose, cellulose régénérée...). Et leurs inconvénients majeurs leur faible résistance :

- Thermique (température maximale d'utilisation voisine de 50°C),
- Chimique (plage de pH limitée, faible tenue aux agents oxydants) et
- Biologique (contamination par des micro-organismes) [14].

I.4.2.Polymères synthétiques

Ils sont fabriqués à partir de polymères de synthèse (polyamide, polybenzimidazole, polysulfone, polyfurane, acétate de polyvinyle, chlorure de polyvinyle). Ces membranes organiques résistent mieux aux températures élevées (70-80°C) et ont une plus grande plage d'utilisation de pH (2 à 12) mais elles résistent mal aux désinfectants chlorés.

I.4.3.Membranes minérales

Ils sont à base de polyélectrolytes complexes de silice, de carbone, d'oxyde de graphite, de métaux frittés. Ces matériaux possèdent une grande résistance physicochimique, mécanique et thermique.

I.4.4.Membranes composites

Elles sont composées d'un support déposé sur une membrane, elles sont caractérisées par une structure asymétrique dont la couche active 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 peuvent être organiques, organo-minérales ou minérales [15].

I.5.les membranes liquides

C'est une phase organique non miscible à l'eau, séparant deux milieux aqueux [16]. Elles se comportent comme une barrière semi-perméable permettant la migration d'un ou plusieurs solutés contenus dans la phase aqueuse source (phase1) vers la phase aqueuse réceptrice (phase2) [17].

Deux possibilités pour obtenir une membrane liquide, voir la figure I.3.

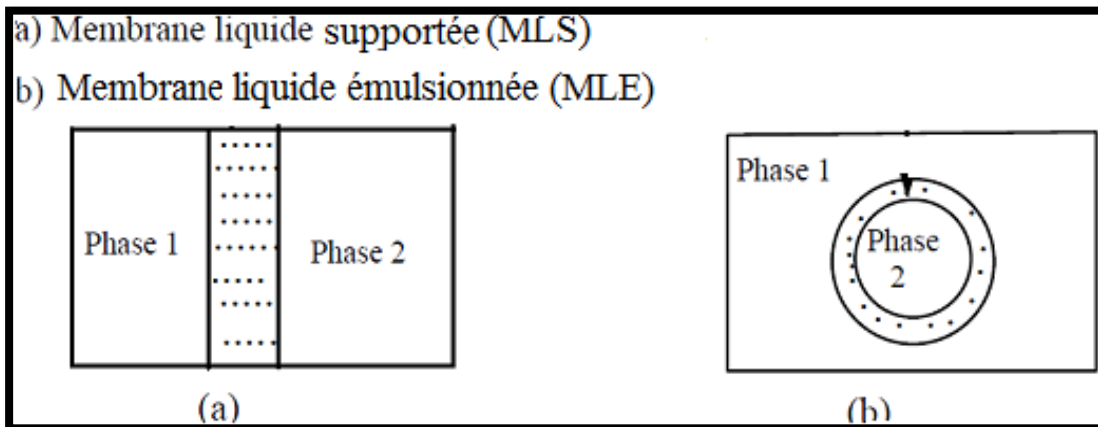


Figure I.3 : schéma de membranes liquide.

Selon la méthode utilisée pour stabiliser une phase liquide organique entre deux phases aqueuse son distingue trois types de membranes liquides [18] :

I.5.1.Membranes liquides volumiques (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, Elles consistent en un volume d'une phase liquide organique homogène mise en contact avec deux solutions aqueuses. Selon que la phase organique est plus ou moins dense que la phase aqueuse on distingue deux montages représentés respectivement par la figure I.4 :

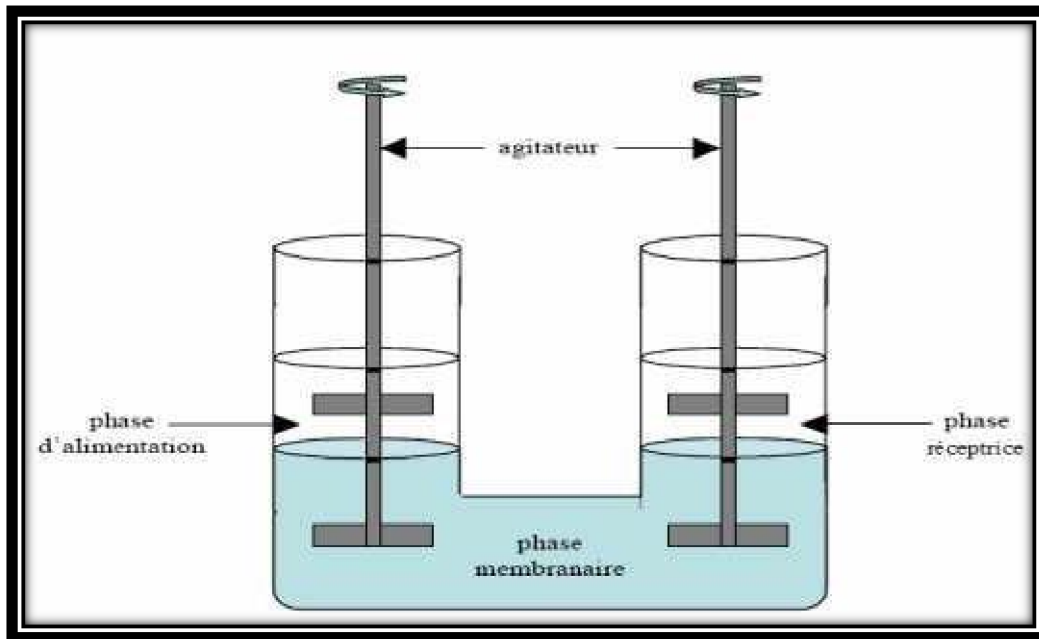


Figure I.4 : Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse
(La phase organique plus dense que la phase aqueuse).

I.5.2. Membranes liquides à émulsion

Ce type de membranes a été développé en 1968 et parmi les travaux réalisés, nous pouvons citer la récupération des métaux comme le zinc, le nickel, le palladium et le cuivre, la séparation du cobalt et le nickel par le D2EHPA, l'acide laurique, l'acide caprylique, le LIX70, le kelex100 comme extractants [19].

Elles sont élaborées en mettant en contact une première phase aqueuse (phase réceptrice) avec une solution organique constituée d'un solvant dans lequel sont dissous un tensioactif et un extractant. Le tensioactif est utilisé pour obtenir une émulsion qui assure l'encapsulation de la phase aqueuse dans la phase organique. L'émulsion ainsi obtenue est mise en contact avec une deuxième phase aqueuse (phase d'alimentation). Le transfert des constituants se fait de l'extérieur de l'émulsion vers l'intérieur [20].

Les membranes liquides émulsionnées présentent plusieurs avantages tels que :

- Vitesse de transport élevée à travers la couche organique (membrane) ;
- Grande surface de contact ;
- Flux élevés (la diffusivité est grande dans les liquides que dans les polymères) ;
- Possibilité d'une récupération totale ;

- Aptitude au traitement de différents éléments et composés dans un arrangement industriel à grandes vitesses et efficacités.
- Pas de production de boue (technologie environnementale)

I.5.3. Membranes liquides supportées (MLS)

Les MLS sont constituées d'un support polymère microporeux inerte ou les pores sont imprégnés par un solvant organique non miscible à l'eau contenant des agents complexants.

La stabilité provient des forces capillaires et du caractère généralement non miscible de la phase liquide organique interne avec les phases adjacentes aqueuses. Elles existent le plus souvent sous forme plane ou sous forme de fibres creuses.

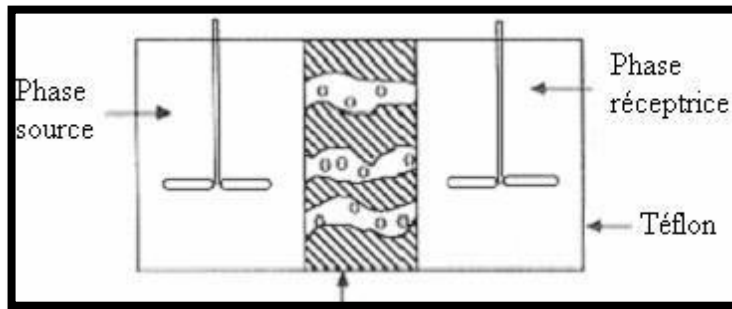


Figure I.5 : MLS en forme plane.

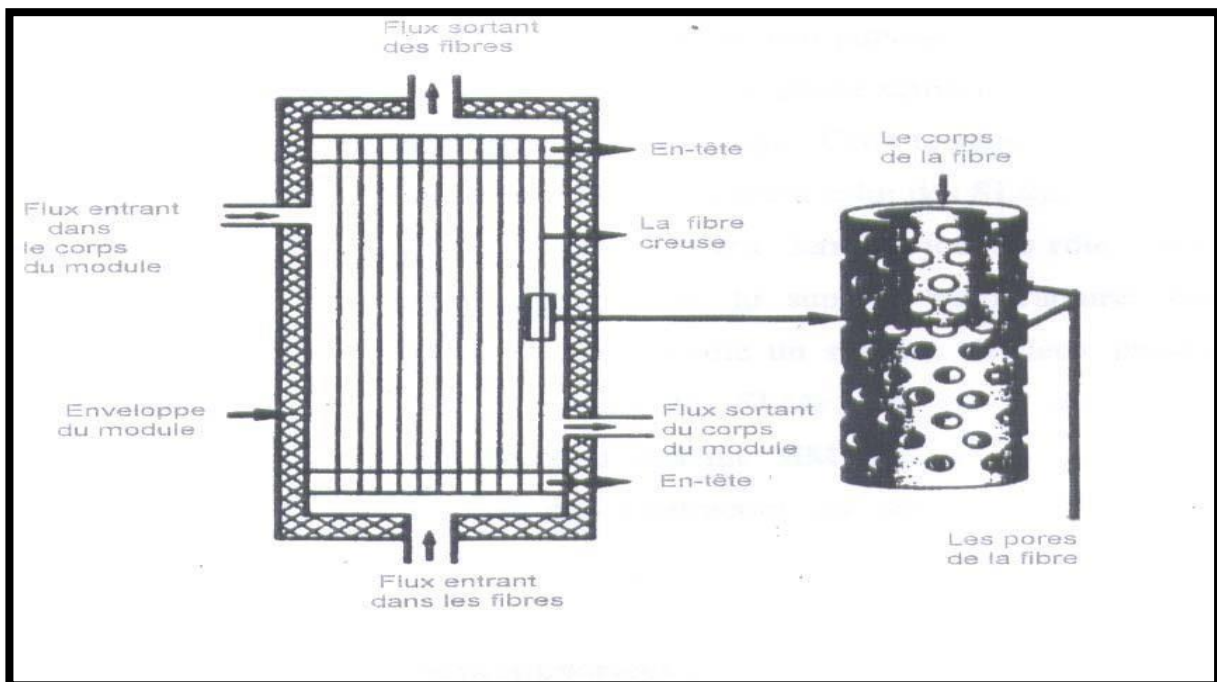


Figure I.6 : MLS en fibres creuses.

I.6. Structure des membranes

I.6.1. Membrane poreuse

Les membranes poreuses s'apparentent aux filtres courants, les pores étant cependant plus petits. La séparation des molécules en solution se fait donc en fonction de leur taille et de distribution de taille des pores si la membrane est asymétrique [21].

Généralement, les membranes poreuses sont confectionnées de façon à comporter une distribution des diamètres des pores centrés autour d'une seule valeur :

- ✓ < 2nm pour micropores ;
- ✓ 2 à 50 nm pour mésopores ;
- ✓ 50 nm pour macropores.

I.6.2. Membrane denses

Ces membranes ne présentent aucune porosité [22]. Elles consistent en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, de concentration ou d'une force de pression, si la solubilité (concentration dans la membrane) diffère, les membranes denses peuvent séparer des composés de taille voisine [23].

I.7. Techniques de préparation des membranes

Est un phénomène chimique utilisé dans la fabrication de membranes synthétique. Elle fonctionne par le retrait d'un solvant d'un mélange solvant-polymère engendrant la formation d'une membrane solide et poreuse. Cette technique est subdivisée en plusieurs techniques en l'occurrence l'évaporation de solvant, la précipitation par évaporation contrôlée, la précipitation thermique, la précipitation à partir d'une phase vapeur et la précipitation par immersion [24,25].

I.7.1. Précipitation par évaporation du solvant

Elle consiste à dissoudre un polymère dans un solvant et l'étaler sur un support approprié.

Le solvant est évaporé dans un milieu inerte (azote gazeux) pour éviter la vapeur d'eau (humidité de l'air) permettant d'obtenir des membranes homogènes et denses [2].

I.7.2. Précipitation à partir de la phase vapeur

La technique est basée sur l'absorption de film polymérique (polymère + solvant), étalé sur un support approprié, de la vapeur de non-solvant se trouvant dans l'air. La séparation de phase est provoquée par la pénétration de non-solvant dans le film polymérique permettant d'obtenir une structure poreuse sans couche superficielle [2,26].

I.7.3. Précipitation par évaporation contrôlée

Pour cette méthode, le polymère est dissous dans un mélange qui contient un solvant et un non-solvant (Le mélange agit comme solvant pour le polymère). Comme le solvant est plus volatil que le non-solvant, son évaporation provoque une augmentation de la concentration en non-solvant et en polymère dans le film, ce qui conduit éventuellement à la précipitation du polymère et à la formation de la membrane [27].

I.7.4. Précipitation par immersion

Cette technique consiste en l'immersion de la solution polymérique, étalée sur un support approprié, dans un bain contenant le non solvant (coagulant). La séparation de phase (formation de membrane) est due à l'échange diffusif entre le solvant et le non solvant. La structure de la membrane dépend de la vitesse d'échange (transfert de masse) et de la séparation de phase [27,28], de plus la précipitation du polymère est importante et plus la structure est poreuse [2,29].

I.8. Géométrie membranaire

Les membranes peuvent se présenter sous forme de feuilles (membranes organiques), de plaque (membranes céramiques), de tube (membranes organiques et céramiques), selon leur géométrie, elles sont mises en œuvre dans les modules suivantes :

I.8.1. Les modules plans de type filtre-pressé : Ce sont les plus anciens et les plus simple, les membranes sont empilées en mille-feuilles séparées par des cadres intermédiaires qui assurent la circulation des fluides [30].

I.8.2. Modules spiralés : Les membranes planes peuvent être enroulées afin d'améliorer leur compacité, elles sont alors appelées membranes à enroulement spiralé. La Figure I.2 montre la composition d'une membrane spiralée avant et après son enroulement sur l'axe de la spirale [31].

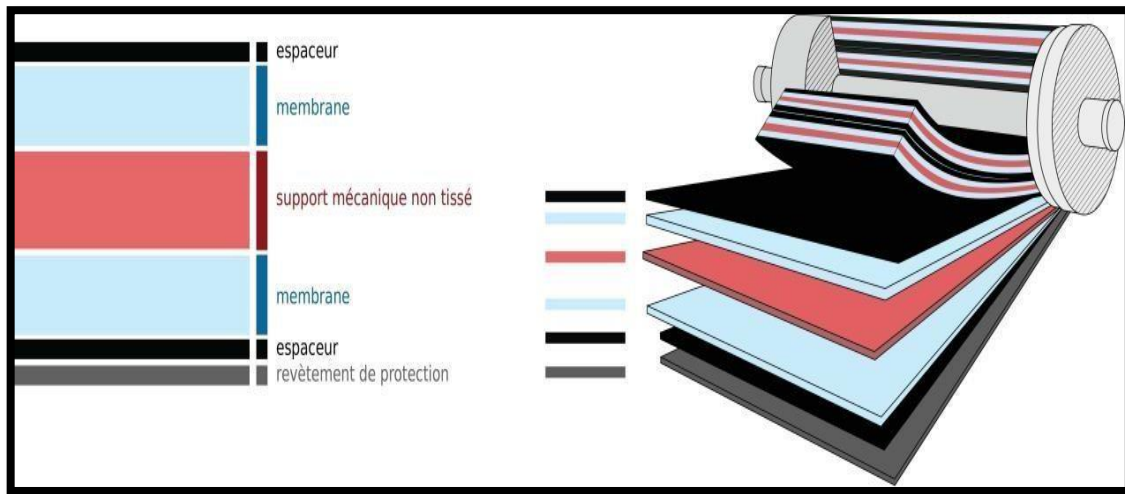


Figure I.7 : Schéma de la structure d'une membrane en enroulement spiralé [32].

I.8.3. Les modules tubulaires : Ils sont constitués par des faisceaux de tubes de 4 à 25mm de diamètres intérieur, ils sont basé sur une technologie simple, facile d'utilisation et de nettoyage, mais ils sont grand consommateurs d'énergie pour un très faibles surface d'échange par unité de volume (compacité réduite).

I.8.4. Les modules à fibres creuses : peuvent contenir des dizaines de milliers de fibres creuses cylindriques obtenues par filage. Leur diamètre externe varie de 500 à 2000 microns tandis que leur diamètre interne varie de 350 à 1000 microns [33]. Les membrane fibres creuses sont auto-supportées et possèdent une surface active importante par unité de volume. La géométrie fibre creuse représente un choix idéal pour les applications industrielles [34]. Elles sont généralement composées d'un seul matériau, même s'il existe également des fibres composites.

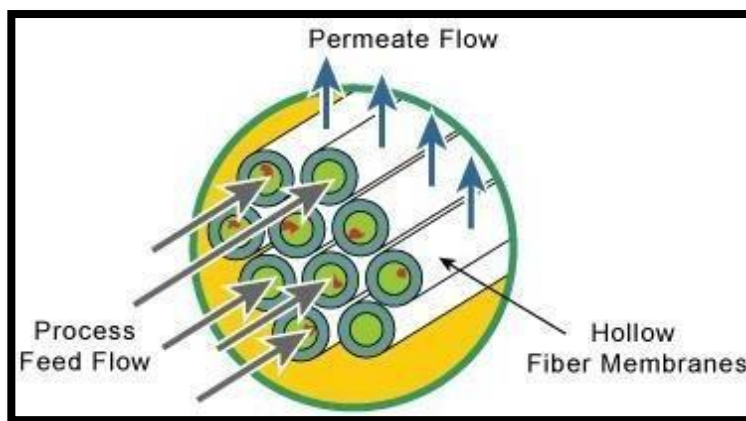


Figure I.8 : les modules à fibre creuses.

Les principaux avantages et inconvénients des modules adaptés aux quatre géométries des membranes énoncées ci-dessus sont regroupés dans le tableau I.1 :

Tableau I.1 : Avantages et inconvénients des différents modules membranaires [35].

Géométrie	Avantages	Inconvénients
Plane	- Possibilité de récupérer le perméat produit par chaque élément membranaire	- Nettoyage in situ assez difficile
Spirale	- Compacité - Faible cout d'investissement	- Pré-traitement nécessaire - Nettoyage in situ très difficile
Tubulaire	- Très peu d'exigence de pré-traitement - Nettoyage in situ facilité	- Consommation énergétique élevée - Compacité limitée
Fibrecreuse	- Compacité élevée - Faible consommation énergétique - Faible cout d'investissement	- Pré-traitement nécessaire en mode interne/externe

I.9. Les contacteurs membranaires

I.9.1. Introduction

Un contacteur membranaire est un dispositif qui réalise un transfert de masse gaz/liquide, liquide/liquide et gaz-gaz sans dispersion d'une phase dans une autre. Ceci est accompli en faisant passer les fluides sur les côtés opposés d'une membrane microporeuse. Par un contrôle minutieux de la différence de pression entre les fluides, l'un des fluides est immobilisé dans les pores de la membrane de sorte que l'interface fluide/fluide se situe à l'embouchure de chaque pore. Cette approche offre un certain nombre d'avantages importants par rapport aux contacteurs à phase dispersée conventionnels, notamment l'absence d'émulsions, aucune fuite à des débits élevés, aucune décharge à de faibles débits, aucune différence de densité entre les fluides requis et une surface interfaciale élevée. En effet, les contacteurs à membrane offrent généralement 30 fois plus de surface que ce qui est réalisable dans les absorbeurs de gaz et 500 fois ce qui est réalisable dans les colonnes d'extraction liquide/liquide, ce qui conduit à des valeurs HTU remarquablement basses [36].

Toutefois, les membranes commerciales les plus courantes sont les fibres creuses microporeuses de petit diamètre (ou capillaires) avec de fins pores qui vont de la surface intérieure à la surface extérieure de la paroi de la fibre (Figure I) [37].

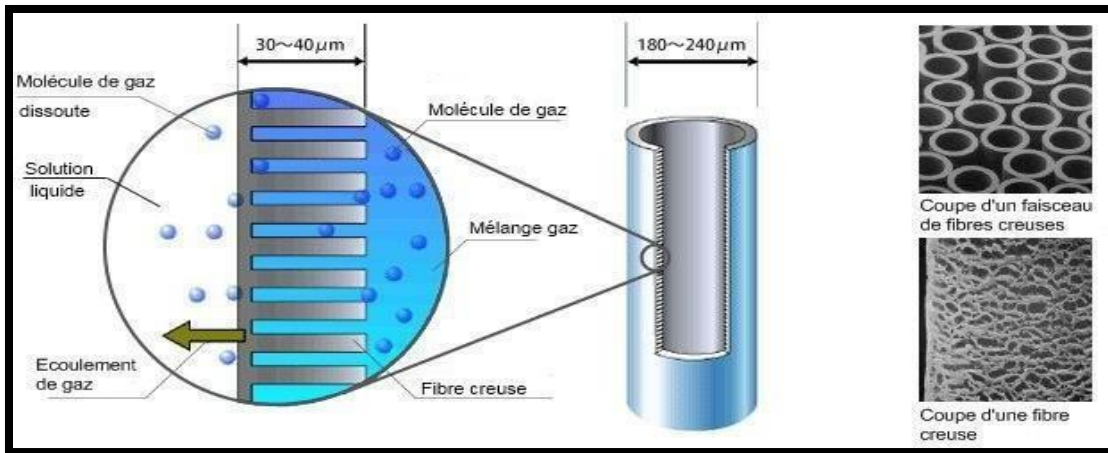


Figure I.9 : Représentation schématique d'un contacteur membranaire à fibre creuse.

I.9.2. Contacteurs membranaires « gaz-liquide »

I.9.2.1. Principe

Dans un contacteur membranaire gaz-liquide, la membrane fonctionne comme une barrière entre la phase gazeuse et la phase liquide permettant ainsi une séparation physique : il n'y a pas de mélange des fluides qui peuvent donc être contrôlés de manière indépendante. Par ailleurs, une séparation de gaz peut avoir lieu car un (ou plusieurs) composé(s) de la phase gazeuse sont susceptibles de passer d'un fluide à l'autre sous l'effet d'un gradient de pression partielle à travers une aire interfaciale bien précise. Les membranes polymères microporeuses (dont les pores sont remplis de gaz) sont souvent employées car cette structure permet d'obtenir des flux de transfert de matière très importants. Néanmoins un contrôle précis des pressions est nécessaire pour maintenir une interface gaz/liquide stable à l'entrée des liquides [38].

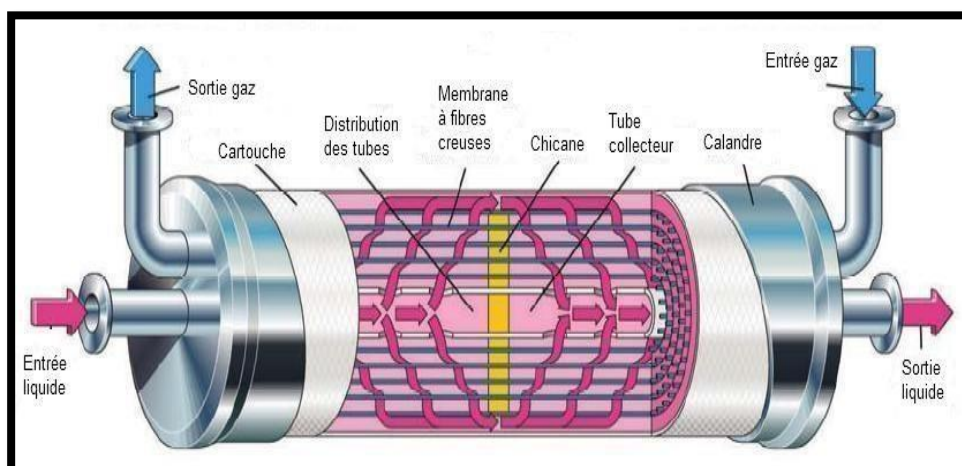


Figure I.10 : Contacteur gaz-liquide à fibres creuses [39].

I.9.2.2. Quelques applications des contacteurs membranaires « gaz-liquide »

- ❖ Rodriguez-Alegre et al. [40] ont démontré une technologie intégrée en utilisant des contacteurs à membrane pour la capture du dioxyde de carbone dans les eaux usées.
- ❖ Frappa et al. [41] ont développé un condenseur à membrane comme nouvelle opération des contacteurs membranaires qui a été utilisé pour la valorisation des flux gazeux des déchets industriels. Ce contacteur a été appliqué pour la récupération de l'eau ainsi que l'élimination des microparticules des flux gazeux. Des tests expérimentaux ont montré que les microparticules n'affectaient pas les performances du condenseur à membrane, ni en termes de récupération d'eau ni en termes d'encrassement. En outre, les tests effectués sont également révélés que la rétention complète des particules ne peut être obtenue que par un choix approprié de la membrane, avec une taille de pore inférieure au diamètre des particules.

I.9.3. Contacteurs membranaires « liquide-liquide »

I.9.3.1. Principe

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. Afin d'éviter le passage de la phase mouillante à 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 déstabiliser 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 des séparations des phases, par décantation ou centrifugation n'est nécessaire [37].

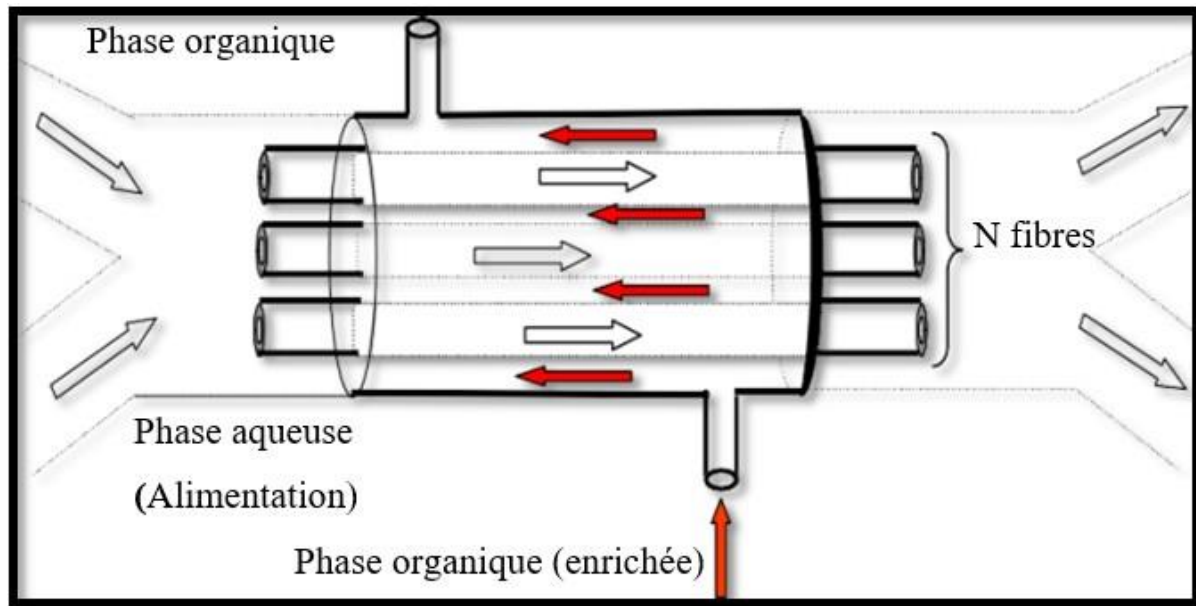


Figure I.11 : Principe de l'extraction liquide-liquide en fibres creuses [42].

I.9.3.2. Quelques applications des contacteurs membranaires « liquide-liquide »

- ❖ Sancho et al. [43] ont utilisé une colonne de zéolithe naturelle pour éliminer l'ammonium des effluents d'eaux usées domestiques et l'ont récupéré sous forme de nitrate d'ammonium et de phosphate de diammonium à l'aide de contacteurs à membrane à fibres creuses liquide-liquide.
- ❖ Jean et col. [44] ont réalisés l'extraction du Cd (II), Hg (II) et Cr (III) à partir de milieu acide par iOMim D2EHP (isooctylméthylimidazolium bis-2-éthylhexylphosphate), ce dernier est synthétisé sous micro-ondes caractérisé par sa masse volumique et sa viscosité et sa stabilité thermique en utilisant les membranes liquides supportés (MLS) où les ions Hg(II) sont réduits à 32% et celle des ions Cd(II) est de 26% et Cr est de 58%. C'est ce qui confirme que les ions métalliques dans un mélange sont en compétition d'où l'ordre d'extraction était donc : Cd (II) > Hg (II) > Cr (III). Le transport des ions a été étudié dans différentes conditions de fonctions à savoir la concentration et le pH et la quantité du support dans le SLM et la température.

I.9.4. Contacteurs membranaires « gaz-gaz »

I.9.4.1. Principe

Les types de membranes les plus communs utilisés présentement dans l'absorption de gaz sont encore les matériaux polymères denses où le transport prend place selon un mécanisme de solution-diffusion dont le flux est basé sur la loi de Fick. Pour les

membranes microporeuses (inorganiques ou hybrides), les mécanismes de transport peuvent être conformes à l'un des mécanismes suivants ou à leur combinaison : la solution-diffusion, la diffusion de Knudsen, ou le tamisage moléculaire.

La taille moyenne des pores et leur distribution sont importantes puisqu'ils permettent de prédire le mécanisme de transport qui prévaut dans la séparation d'un mélange de gaz donné dans un matériau défini tout en tenant compte des conditions opératoires du processus.

La loi de Fick permet de calculer le flux de matière à travers une surface perpendiculaire à la direction de l'écoulement [39] :

$$J_i = D_{ij} \frac{\delta C_i}{\delta x}$$

Ou ;

J_i : est le flux du composant i en (mol/ (m²s)).

D_{ij} : est le coefficient de diffusion (m²/s).

$\delta C_i/\delta x$: est le gradient de concentration pour la composante i sur la longueur x en (mol/m³ m).

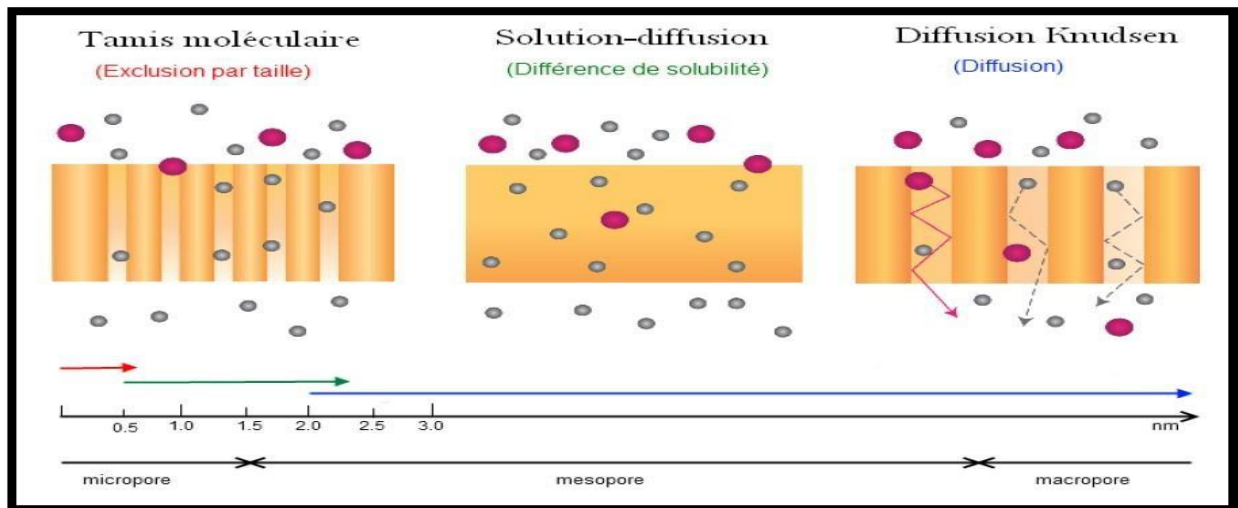


Figure I.12 : Illustration des divers types de diffusion à travers des membranes poreuses.

I.9.5. Domaine d'applications des contacteurs membranaires

La technologie des contacteurs à membrane a été démontrée dans une gamme d'applications liquide/liquide, gaz/liquide et gaz/gaz dans la fermentation, les produits pharmaceutiques, le traitement des eaux usées, les séparations chirales, la fabrication de semi-conducteurs, la carbonatation des boissons, l'extraction des ions métalliques, l'extraction des protéines, l'élimination des COV des gaz résiduels et distillation osmotique [36].

Chapitre II

Plans d'expériences

II.1. Aperçu historique

Les plans d'expériences sont issus de méthodes mathématiques et statistiques appliquées à l'expérimentation. Les premiers scientifiques à s'être posé le problème de l'organisation des essais sont des agronomes. Ils avaient en effet beaucoup de paramètres à étudier et ils n'avaient pas la possibilité de multiplier le nombre d'expériences [45].

- En 1925 Fisher pour la première fois proposa une méthode qui permet d'étudier plusieurs facteurs à la fois.
- Dans le secteur industriel, cette technique restée confidentielle jusqu'après la deuxième guerre mondiale, développement au Japon entre les années 1950 et 1960 grâce notamment à **TAGUCHI**, ses travaux sont diffusés aux Etats Unis et appliqués à grande échelle vers les années 1970.
- En Europe, les grandes entreprises industrielles utilisent les plans d'expériences à partir des années 1980. Actuellement cette méthode d'expérimentation est utilisée par l'ensemble des industriels petits et grands, la méthode est maintenant considérée comme un **outil** indispensable [46].

II.2. Principe

La méthode des plans d'expériences est basée sur des règles mathématiques strictes servant à optimiser l'organisation des essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles.

Son principe consiste à faire varier simultanément les niveaux de un ou plusieurs facteurs à chaque essai. Ceci va permettre d'une part de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés et d'autre part, à détecter les interactions entre les facteurs et la détermination du réglage dit optimal de ces facteurs par rapport à une réponse.

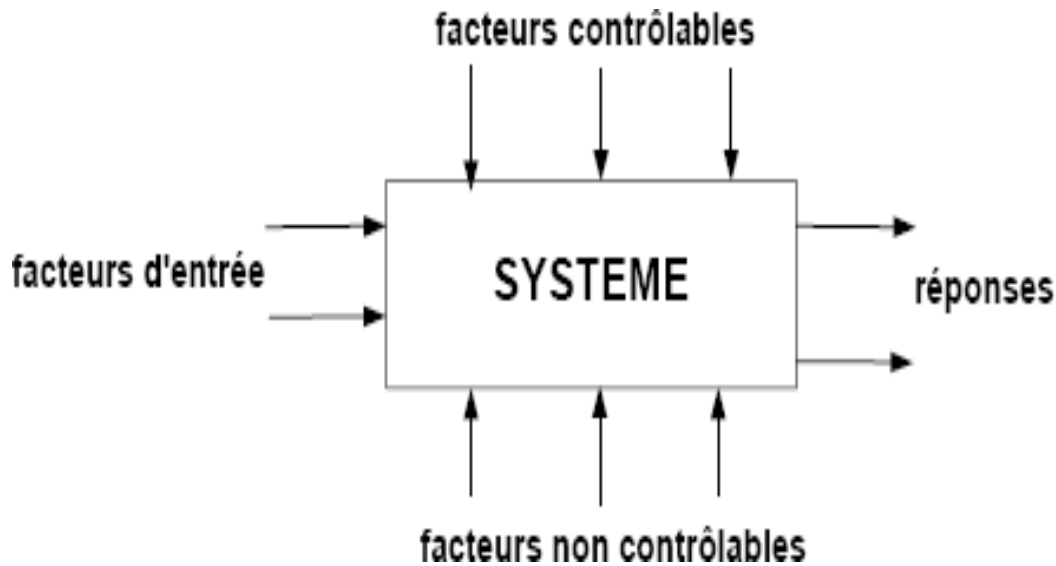
L'utilisation des plans d'expériences sera alors de minimiser le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats.

On peut diviser les plans d'expériences en deux grandes catégories :

- Les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres.
- Les plans pour déterminer les paramètres afin d'atteindre un optimum.

Les plans d'expériences permettent de trouver la relation existant entre une grandeur d'intérêt « Y » caractérisant les résultats d'une expérience et les variables d'entrées « Xi ».

$$y = f(X_i)$$



- ❖ Les facteurs contrôlables qui dépendent directement du choix du technicien (pression, température, matériau...)
- ❖ Les facteurs non contrôlables qui varient indépendamment du choix du technicien (conditions climatiques, environnement d'utilisation...)
- ❖ Les facteurs d'entrée dont on cherche à analyser une influence (matière première, vitesse d'agitation, température, rendement... [45]).

II.3. Généralités sur les 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 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.

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_j , qui prend le niveau (-1) pour le niveau Z_j (min) et le niveau (+1) pour le niveau Z_j (max).

II.3.3.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 [47].

Les facteurs peuvent être : Quantitatifs, Qualitatifs, Contrôlables, Incontrôlables, Continus

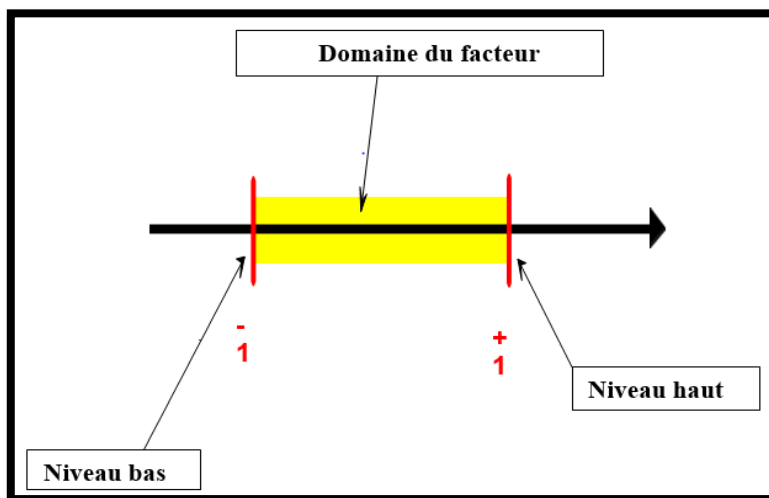


Figure II.1 : Domaine de variation du facteur [48].

II.3.4.Domaine d'étude

Le regroupement des domaines des facteurs définit le «**domaine d'étude**». Ce domaine d'étude est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais. Une étude, c'est-à-dire plusieurs expériences bien définies, est représentée par des points répartis dans le domaine d'étude.

Cette façon de représenter une expérimentation par des points dans un espace cartésien est une représentation géométrique de l'étude [49].

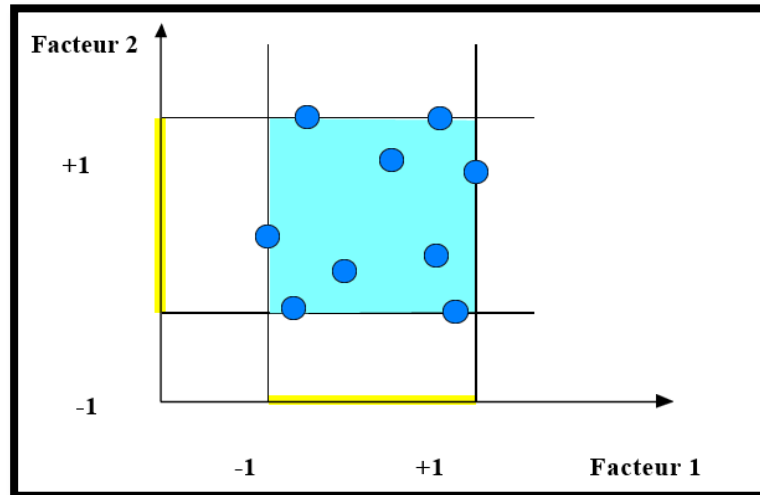


Figure II.2 : points expérimentaux disposés dans le domaine d'étude.

II.3.5. Formules de codage

L'établissement du modèle exprimant la réponse en fonction des paramètres opératoires nécessite la transformation de ses derniers en variables codées ou variables centrées réduites.

La formule permettant le passage des variables réelles aux variables codées est :

$$X_j = \frac{Z_j - Z^{\circ j}}{\Delta Z_j}; j=1,2,\dots$$

$$Z^{\circ j} = \frac{Z_j^{\max} + Z_j^{\min}}{2},$$

$$\Delta Z_j = \frac{Z_j^{\max} - Z_j^{\min}}{2},$$

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

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

$Z^{\circ 1}, Z^{\circ 2}, \dots, Z^{\circ k}$: Variables réelles correspondantes au centre du plan ou parfois niveau fondamental

ΔZ_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

II.3.6. Notion de surface de réponse

Niveaux x_i représentent les coordonnées d'un point expérimental et y est la valeur de la réponse en ce point. On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les facteurs.

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. L'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse.

Le nombre et l'emplacement des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences.

Facteur 2

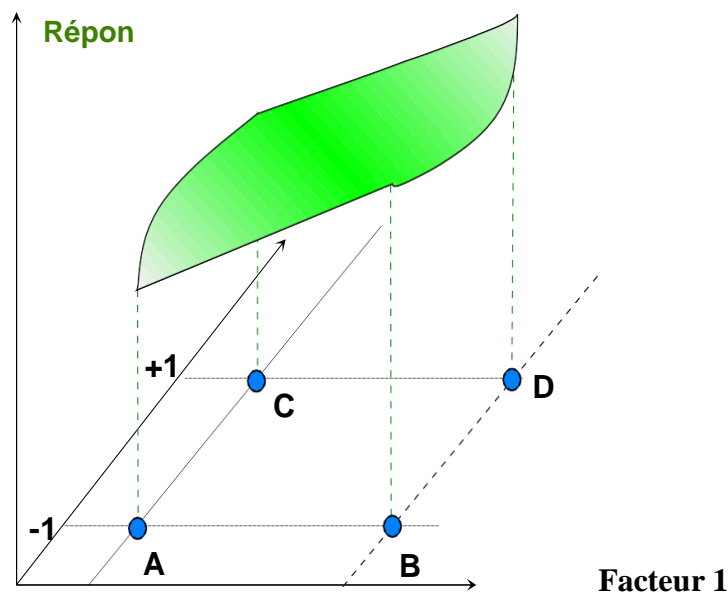


Figure II.3 : Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse.

II.3.7. Matrice d'expériences

Il est possible d'introduire la matrice des expériences qui traduit les niveaux à assigner à chaque facteur pour chacun des essais. Le tableau suivant présente une matrice d'expériences pour trois facteurs à deux niveaux.

Tableau II.1: Matrice d'expériences.

	Facteur r A	Facteur r B	Facteur r C	Réponses
N° Essais	x1	x2	x3	y
1	-1	-1	-1	y1
2	1	-1	-1	y2
3	-1	1	-1	y3
4	1	1	-1	y4
5	-1	-1	1	y5
6	1	-1	1	y6
7	-1	1	1	y7
8	1	1	1	y8

A, B, C, sont les facteurs qui correspondent respectivement aux variables centrées réduites x_1, x_2, x_3 .

y est la réponse étudiée.

II.4. Classification des plans d'expériences

II.4.1. Plan factoriel complet à deux niveaux 2^k

Ces plans sont les plus utilisés. Ils permettent d'étudier k facteurs à raison de 2 niveaux par facteur. Ils sont formés des 2^k combinaisons possibles des niveaux minimum z min et niveau maximum z max des k facteurs.

L'hypothèse de base est d'assigner à chaque facteur sa valeur codée. Il est donc plus aisé, à partir de cette hypothèse de passer par une matrice d'expérience permettant de planifier les différents essais à réaliser [50].

II.4.2. Plan composite centré

Le plan composite centré s'avère très intéressant d'un point de vue expérimental car celui-ci est basé sur un plan factoriel (2^k) complété par un plan en « étoile » où chaque facteur varie un par un à une distance $\pm \alpha$ du centre (les autres facteurs sont au centre du domaine). Il permet aussi à partir d'un plan factoriel d'évoluer progressivement vers un plan en surface de réponse [51].

II.4.3. Plan factoriel fractionnaire

Les plans fractionnaires sont très utiles et mettent en évidence l'intérêt primordial de la méthode des plans d'expériences, qui permettent de diminuer considérablement le nombre d'expérience nécessaire à la construction d'un modèle [52]. Ces plans utilisent les matrices des effets des plans complets. Leurs matrices des effets ont donc également toutes les qualités des matrices d'Hadamard.

On parlera de plan 2^{k-1} pour indiquer un plan fractionnaire issu du plan complet 2^k avec k facteurs à 2 niveaux.

II.4.4. Plan de mélanges

Les facteurs d'étude des plans de mélanges sont les proportions des constituants du mélange [53]. Or, ces constituants ne sont pas indépendants les uns des autres. La somme des proportions d'un mélange est toujours égale à 100%. Le pourcentage du dernier constituant est imposé par la somme des pourcentages des premiers composés. C'est la raison pour laquelle les plans de mélange sont traités à part.

Les plans de mélanges sont aussi caractérisés par de nombreuses contraintes qui peuvent peser sur le choix des proportions des constituants. Par exemple, la concentration d'un produit doit être au moins de x pour-cent ou cette concentration ne peut excéder une valeur donnée. En fonction de ces contraintes la planification de l'étude est modifiée et elle doit être adaptée à chaque cas.

II.5. Autres plans à deux niveaux

II.5.1. Les plans de Koshal

Les plans de Koshal [54] sont des plans qui permettent de déterminer uniquement les effets principaux des facteurs. On ne peut pas évaluer les interactions. Le modèle mathématique est :

$$y = a_0 + \sum a_i X_i$$

Ces plans, peu connus, sont très pratique pour dégrossir un problème. Ils offrent l'avantage de donner directement l'effet des facteurs. Ils forment le début d'un plan factoriel qu'il est toujours loisible de compléter pour obtenir un plan complet ou fractionnaire. La Figure illustre un plan de Koshal pour 3 facteurs.

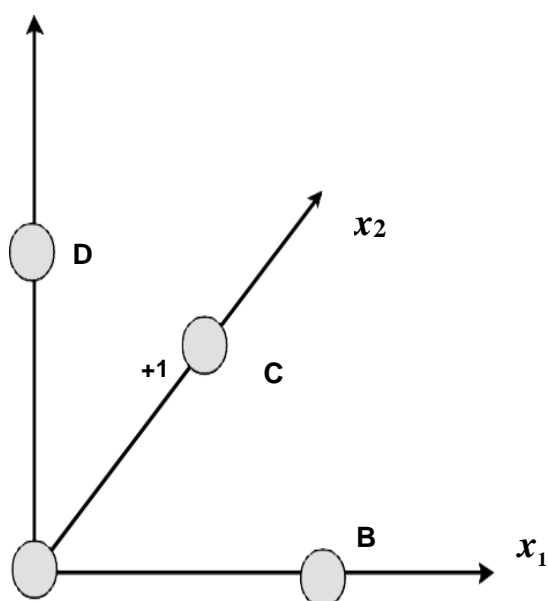


Figure II.4 : Plan de Koshal pour trois facteurs.

II.5.2. Plan hybride

Les plans hybrides [55] ont été mis au point par Roquemore [Brereton R, 2006]. Leur objectif est d'essayer d'approcher deux critères d'optimalité, celui d'orthogonalité et celui d'iso variance par rotation, L'orthogonalité garantie la meilleure précision possible sur les coefficients du modèle et l'iso-variance par rotation conduit à des erreurs de prévisions identiques à une même distance du centre du domaine. Si l'expérimentateur recherche ces deux propriétés, il doit penser à utiliser un plan hybride. la manière de plan hybrides : on indique le nombre de facteurs, puis le nombre de points expérimentaux dont un seul point central, enfin une lettre pour distinguer deux plans ayant le même nombre de facteurs et le même nombre de points expérimentaux.

II.5.3. Plan de Mozzo

Les plans de Mozzo [56] présentent deux avantages : Ils sont séquentiels et le nombre de niveaux d'étude est restreint. On peut commencer par étudier deux facteurs en trois essais. Puis, si l'on désire étudier un troisième facteur, il suffit de réaliser trois essais supplémentaires. Douze essais permettent d'étudier quatre facteurs.

Les plans de Mozzo ne permettent pas tous d'établir un modèle du second degré. Il faut alors avoir recours aux plans quadratiques gigognes de Mozzo.

II.6. Analyse statistique

II.6.1. Vérification de la signification des coefficients

- Dans le cas où chaque essai est répété m fois.

On détermine la moyenne des résultats des essais parallèles [57,58] :

$$\bar{Y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m}, \quad i=1,2,\dots,N$$

Puis les variances de sondage :

$$S^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{Y}_i)^2}{m-1}, \quad i=1,2,\dots,N$$

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 :

$$S_{\text{rep}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N}$$

- Cas où l'essai au centre est répété n_0 fois.

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

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{Y}_0)^2}{n_0 - 1}$$

Avec $f = (n_0 - 1)$ degrés de liberté et \bar{Y}_0 la moyenne sur les mesures au centre:

$$\bar{Y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0}$$

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 :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}}$$

t_j : suit une loi de student

b_j : j ème coefficient de l'équation de régression

S_{b_j} : écart quadratique moyen qui est défini par:

- $S_{b_j}^2 = \frac{S_{rep}^2}{N}$ (pour un modèle de premier degree)
- $s_{b_j}^2 = C_{jj} S_{rep}^2$ (pour un modèle de second degree)

Pour un niveau de signification α et un nombre de degrés de liberté f ($n_0 - 1$), la table de Student (**Annexe I**) permet d'accéder à la valeur de t_α ($f = n_0 - 1$). Ainsi, si t_j calculé est plus grand que la valeur tabulée t_α (f), le coefficient b_j correspondant est significativement différent de zéro. De ce fait, les coefficients non significatifs sont exclus de l'équation de régression [59].

II.6.2. Validation du modèle

Avant d'accepter le modèle postulé, nous devons vérifier l'absence de biais, le modèle doit décrire correctement les variations de la réponse en fonction des facteurs.

II.6.3. Recherche de biais du modèle

Le test de Fisher Snedecor consiste à comparer la variance résiduelle $S_{rés}^2$ à la variance de reproductibilité S_{rep}^2 ; la variance résiduelle est calculée par :

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 1}$$

Avec:

\hat{y}_i : resultants calculés à partir du modèle.

(N-1) : Degrés de liberté, (l) : le nombre de coefficients significatifs.

Si la valeur calculée ($F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2}$) est inférieure à la valeur F (0.95, N-1, n₀₋₁) déterminée à partir de la table de Fisher (**Annexe II**) Le modèle est considéré alors sans biais, ce qui revient à dire que la part des variations de y expliquée par le modèle est aléatoire [60,61].

II.6.4. Test de signification de la régression

Lorsque le modèle est sans biais, nous pouvons donc vérifier la signification de la régression via l'équation suivante :

$$F = \frac{(\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{Y})^2 / l - 1)}{(\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / N - l)}$$

Avec:

$$\bar{Y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N}$$

N: le nombre d'expériences

Si la valeur calculée du test de Fisher est supérieure à celle tabulée $F_{\alpha}(f_1, f_2)$ pour le niveau de signification α et les nombres de degrés de liberté $f_1 = l - 1$ et $f_2 = N - l$ (**Annexe II**), alors les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur la réponse (y) et l'équation est donc adéquate.

II.6.5. Coefficient de détermination

Le coefficient de détermination appelé aussi coefficient de corrélation R^2 est défini par :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{Y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{Y})^2}$$

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

La formule de correction est la suivante [62, 63].

$$\bar{R} = R^2 - (1 - R^2) \frac{l - 1}{N - l}$$

Plus le coefficient de détermination est proche de 1, plus le modèle est représentatif c'est-à-dire meilleur.

II.6.6. 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 aussi 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 [64].

II.6.7. Logiciels utilisés dans les plans d'expériences

L'outil informatique est nécessaire à la réalisation rapide et précise d'une étude basée sur les plans d'expérience. Ceci peut être utile tout d'abord pour bénéficier d'une assistance à la création d'un plan d'expérience, ensuite pour réaliser tous les calculs fastidieux et enfin pour obtenir les modèles recherchés présentons ici brièvement diverses solutions logicielles [65].

- Logiciels non - spécialisés : Excel, Pascal, Matlab.
- Logiciels spécialisés en statistique : SAS, SPSS.
- Logiciels spécialisés en plans d'expérience : Minitab, Statistica, JMP

Chapitre III

Procédés expérimentaux et méthodes d'analyses

Dans ce chapitre, on décrit le matériel et la méthode utilisés. Un plan factoriel complet à deux niveaux a été utilisé pour l'extraction sans dispersion de phase du chrome (VI) par un nouveau contacteur membranaire fibre creuse spiralé. Différents paramètres ont été étudiés tels que la concentration du chrome (VI), la température et le débit.

III.1. Produits utilisés

Tableau III.1. Produits chimiques.

Produits	Propriétés	Unité de fabrication	Pays
Aliquat-336	- Formule chimique : $C_{25}H_{54}ClN$ - Masse molaire : 404,16 g/mol - Densité : 0,884 - Aspect : liquide visqueux sans couleur	Sigma aldrich	USA
Acétone	- Formule chimique : CH_3COCH_3 - Masse molaire : 58,08g/mol - Densité : 791,00	biochem	France
Diphényl-1.5-carbazide	- Formule chimique : $C_{13}H_{14}N_4O$ - Masse molaire : 242,28g/mol	Sigma aldrich	USA
Acide sulfurique	- Formule chimique : H_2SO_4 - Masse molaire : 98,079 g/mole - Pureté : 96-98% - Densité : 1,98	biochem	France
Chlorure de sodium	- Formule chimique : $NaCl$ - Masse molaire : 58,44g/mole - Densité : 2,16 - Pureté : 99,5%	biochem	France
Dichromate de potassium	- Formule chimique : $K_2Cr_2O_7$ - Masse molaire : 294,185g/mol - Densité : 2,68 - Apparence : cristaux orange à rouge	prolabo	France
Kérosène	- Formule chimique : $C_{14}H_{30}$ - Densité: 800 à 15 °C.	Sigma aldrich	USA
1-octanol	- Formule chimique $C_8H_{18}O$ - Masse molaire : 130,23g/mol Densité : 824	Sigma aldrich	USA

III.2. Aliquat-336 ou chlorure de methyl amine

Aliquat-336, fournit par SIGMA ALDRICH, est utilisé comme extractant dans ce travail. Aussi appelé le catalyseur de Starks, c'est un sel d'ammonium quaternaire utilisé comme un réactif dans l'extraction des métaux et comme catalyseur dans les processus de transfert de phase. Il contient un mélange des chaînes C₈ (octyle) et C₁₀ (decyl) avec C₈ prédominant.

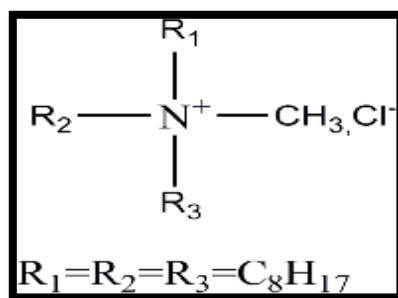


Figure III.1 : Formule développée de l'Aliquat-336

III.3. Octanol

C'est un alcool linéaire de formule brute C₈H₁₈O, il est produit à partir de l'éthanol. Dans notre travail, il est utilisé comme modificateur pour éviter la ségrégation de phase.

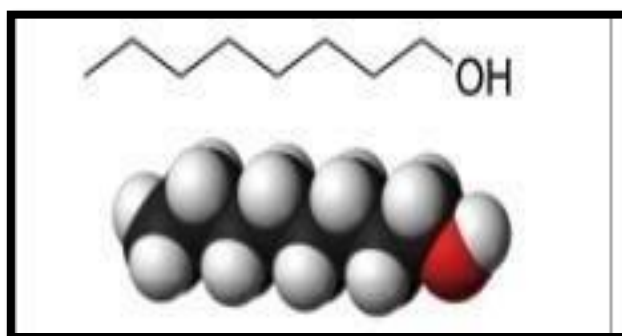


Figure III.2 : molécule de 1-octanol.

III.4. Kérosène

C'est un mélange d'hydrocarbure contenant des alcanes de formule chimique allant de C₁₀ H₂₂ et C₁₄ H₃₀. On l'a utilisé comme solvant dans la phase organique

Masse volumique : 800 kg m⁻³ à 15 °C.

Température de fusion : -48 à -26°C

Température d'ébullition : 150 à 300°C

Solubilité : pratiquement insoluble dans l'eau.

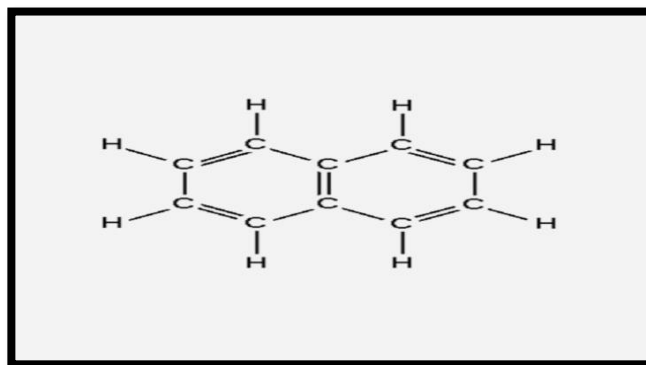


Figure III.3 : molécule de kérosène.

III.5. Description du contacteur membranaire fibre creuse

Dans notre étude, un contacteur membranaire fibre creuse spiralé a été utilisé pour l'extraction liquide-liquide sans dispersion de phase du chrome (VI). La forme géométrique du module est cylindrique de volume 673cm^3 , composé d'une membrane fibre creuse à base de polysulfone d'une surface de contact membranaire de 58.08Cm^2 , enroulée autour du module pour obtenir une forme spiralée. Les tableaux 2 et 3 ci-dessous résument les conditions et propriétés des membranes fibres creuses.

III.6. Fabrication des fibres creuses à polysulfone

La solution polymérique est préparée en dissolvant 25% de polysulfone, et le polyvinylpyrolidone (PVP) dans le diméthyl acetamide, cette solution polymérique est mélangée à l'aide d'un mélangeur mécanique et chauffée à 85°C afin d'avoir une solution homogène.

La solution polymérique est laissée toute la nuit pour le dégazage, ensuite la solution est transférée dans un réservoir de forme conique, pressurisée avec de l'azote gazeux relié à la filière. Le fluide de forage est introduit dans l'axe central de la filière.

La fibre est récupérée dans un bain rotatifs rempli d'eau distillée à 20°C , ensuite rincée à l'eau distillée à 50°C et conservée dans une solution de glycérol à 40%, afin de préserver leur propriété, les conditions de la préparation de la fibre creuse est récapitulé dans le tableau suivant :

Tableau III.2. Conditions de préparation de la membrane fibre creuse.

Polymère	Additif	Température	Fluide de forage
PSU (25%)	PVP-K17 (10%)	70°C	EtOH (30%)

Tableau III.3. Propriétés de la membrane fibre creuse.

Propriété	unité	Valeur
Diamètre externe	mm	1,3808
Diamètre interne	mm	0,9
Epaisseur	mm	0,240
Porosité	%	71,18
Longueur	cm	188,28
Taille moyenne des pores	μm	0,403
Angle de contact	($^{\circ}$)	75,6

III.7.Procédure expérimentale d'extraction de chrome

La phase aqueuse est préparée à des différentes concentrations (25, 62,5 et 100 ppm) avec un pH de 4,5, contenue dans un récipient de volume de 200 ml, alimenté en circuit fermé. La phase d'alimentation est assurée par une pompe péristaltique à des débits de 0,13 ; 0,17 et 0,22ml/s. La phase organique contenant 30% de l'Aliquat 336 et 4% de 1-Octanol dans le kérosène dans un volume de 500ml a été mis en contact avec la phase aqueuse qui circule à l'intérieur de la fibre creuse. L'extraction est effectuée pendant 6 heures à différentes températures. Avant chaque expérience, on fait circuler de l'eau distillée jusqu'à la stabilisation de tous les paramètres, ensuite on remplace l'eau distillée par la solution métallique.

Dans notre travail on a étudié les paramètres suivant ;

- La concentration du chrome (VI) (25 ; 62,5 et 100 ppm) ;
- Température (20 ; 30 et 40°C) ;
- Débit (0,13 ; 0,17 et 0,22 ml/s) ;

Des échantillons de la solution aqueuse ont été pris dans des intervalles de temps déterminé, et analysés par la spectroscopie Ultra-violet-visible avec la méthode de complexation à 0,5% à une longueur d'onde de 542 nm pour chaque absorbance de l'échantillon, en se référant à la droite d'étalonnage représentée à l'annexe pour déterminer la concentration du chrome (VI) des différents échantillons.



Figure III.4 : Etat des échantillons de la courbe d'étalonnage.

III.8. Logiciel d'analyse statistique Minitab 17

Est un logiciel de statistiques dans lequel une partie est consacrée aux plan d'expériences, minitab 17 comprend tous les tests et tous les représentations graphique dans on a besoin pour analyser efficacement nos données, ce dernier nous a fournit la matrice des expériences et le modèle.

Tableau III.4. Facteurs et domaines d'étude.

Paramètres	Unité	Valeur minimale (-1)	Valeur au centre(0)	Valeur maximale (+1)
Débit	ml/s	0,13	0,17	0,22
température	°C	20	30	40
[Cr]	ppm	25	62,5	100

Tableau III.5. Matrice d'expérience.

Nombre d'expérience	[Cr]	T	Débit
1	0	0	0
2	-1	-1	1
3	-1	1	-1
4	1	1	1
5	-1	-1	-1
6	1	-1	-1
7	0	0	0
8	-1	1	1
9	1	-1	1
10	0	0	0
11	1	1	-1

III.9. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière. Elle permet de déterminer la nature et la concentration d'espèces chimiques présentes dans un échantillon de matière.

La région du spectre électromagnétique détectée par l'œil, appelée « le spectre visible », s'étend de 400 nm à 800 nm.

Principe

Lorsque la solution placée dans un spectroscope reçoit un rayonnement, elle en diffuse une partie et absorbe l'autre. L'intensité (I) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial (I_0).

A partir de ces intensités on définit l'absorbance A : $A = \epsilon l C$

L'absorbance (A) mesurée par un spectroscope dépend de plusieurs facteurs :

- La largeur (l) de cuve de spectroscopie
- La concentration (C) de la substance dissoute
- Le coefficient d'absorption molaire (ϵ) aussi appelé coefficient d'extinction molaire. Il s'agit d'une grandeur qui dépend de l'espèce dissoute en solution, du solvant utilisé et de la longueur d'onde du rayonnement.

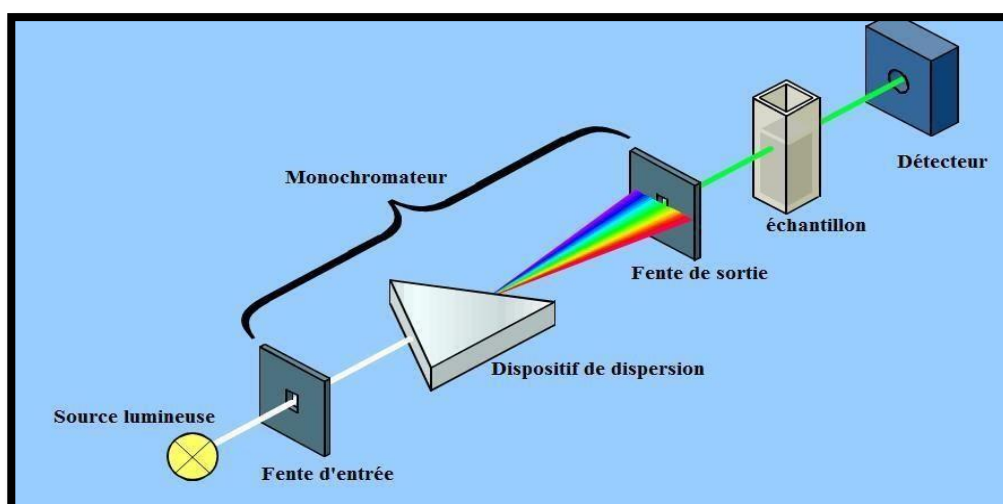


Figure III.5 : Principe du spectromètre UV-Visible.

III.10. Procédure expérimentale de ré-extraction du chrome

Les expériences d'extraction ont été suivies par une opération de régénération du solvant dans la phase organique. Pour cela, un volume de 200 ml d'une solution aqueuse à 2M de NaCl a été préparé et introduit à l'intérieur des fibres creuses en utilisant une pompe péristaltique à un débit de 0,22 ml/s. la ré-extraction a duré 6h à une température de 20°C.

Les échantillons ont été pris comme dans l'opération d'extraction et analysés par la spectroscopie Ultra-violet-visible avec la méthode de diphenyl-1, 5-carbazide à 0,5%.

III.11. Angle de contact

L'hydrophilie et l'hydrophobie sont des termes généraux introduits pour décrire l'affinité relative des solides à l'eau qui se répand à leur surface. La mouillabilité est due à des interactions moléculaires déséquilibrées lorsqu'au moins deux matériaux sont mis en contact. La mesure de ce déséquilibre des forces est l'angle de contact (θ). Sa valeur est liée à la valeur de l'énergie de surface des matériaux. Il est généralement, mais plutôt arbitrairement, supposé que pour $\theta < 90^\circ$ indique que le solide est partiellement mouillé par un liquide (par exemple l'eau). Surfaces caractérisées par les angles de contact de l'eau inférieurs à 90° sont généralement dit hydrophile. Hydrophile signifie littéralement "eau préférant", et des gouttes d'eau placées sur ces surfaces devrait s'étendre spontanément en formant une fine pellicule d'eau à la surface lorsque $\theta \approx 0^\circ$. L'angle de contact $\theta > 90^\circ$ indique une absence de mouillage. Ces surfaces sont appelées hydrophobes. Les gouttes d'eau ont tendance à former des "perles" sur les surfaces solides hydrophobes ("rejetant l'eau"). Surfaces sur lesquels l'angle de contact avec l'eau est supérieur à 140° sont appelé hyperhydrophobe [66].

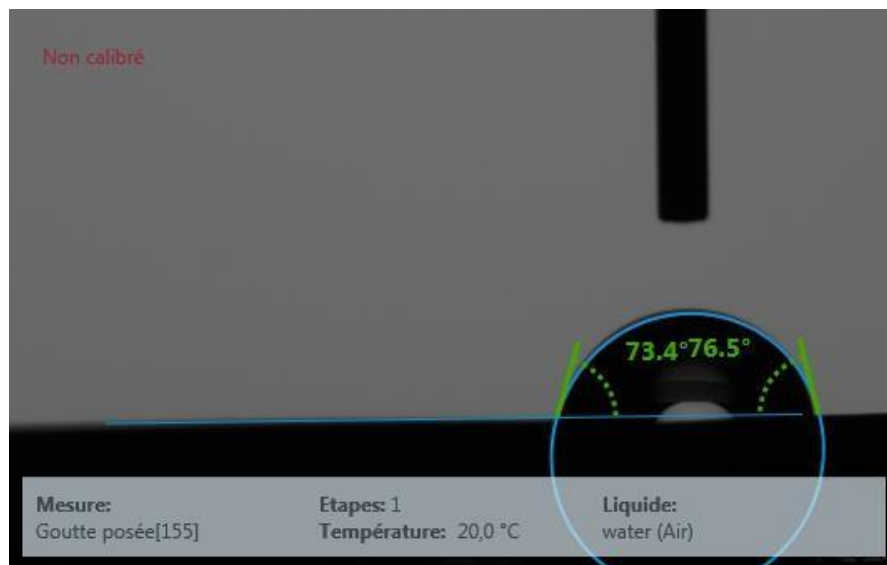


Figure III.6 : L'angle de contact
(polysulfone +eau)

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Le principe du travail

Dans ce travail nous avons choisi le plan factoriel complet à deux niveaux (2^k). Ce choix est motivé par le faible coût demandé soit 11 expériences à réaliser.

Les trois facteurs choisis pour le plan factoriel complet à deux niveaux (tableau IV.1) sont la concentration du chrome (VI), le débit et la température T ($^{\circ}\text{C}$).

Le plan factoriel à deux niveaux nous permet d'examiner les trois facteurs ([Cr(VI)], débit, T ($^{\circ}\text{C}$)), avec plus de détails afin de déterminer les conditions optimales pour une extraction maximale. Les résultats de ce plan subiront un traitement statistique nécessaire.

Tableau IV.1 : facteurs et domaine d'étude du plan factoriel a deux niveaux.

Niveaux Facteurs	-1	0	1
[Cr(VI)] (ppm)	100	62,5	25
Débit (ml/s)	0,13	0,17	0,22
T ($^{\circ}\text{C}$)	40	30	20

IV.2. La matrice

Le plan factoriel à deux niveaux pour trois facteurs, composé de onze essais dont trois au centre du domaine et une réponse expérimentale (taux d'extraction du chrome (VI)) est présenté ci-après (tableau IV. 2) :

Tableau IV.2 : Matrice expérimentale.

Numéro d'essais	[Cr(VI)]	T	Débit	%E	%E prédits	résidus
1	0	0	0	85,7851	83,7834	2,00165
2	-1	-1	1	97,8873	99,1690	-1,28170
3	-1	1	-1	97,6100	98,8917	-1,28170
4	1	1	1	98,1424	99,4241	-1,28170
5	-1	-1	-1	85,0636	84,5490	0,51464
6	1	-1	-1	36,3672	37,6489	-1,28170
7	0	0	0	88,273	83,7834	0,04386
8	-1	1	1	98,8633	98,3486	0,51464
9	1	-1	1	55,6112	55,0966	0,51464
10	0	0	0	84,8062	83,7834	1,02276
11	1	1	-1	97,6542	97,1396	0,51464

IV.3. Etude de l'effet de chaque paramètre

IV.3.1. Effet de concentration du chrome (VI)

L'effet de la concentration de la phase aqueuse a été étudié afin d'évaluer son influence sur l'efficacité du système. L'intervalle des concentrations étudiées varie entre 25ppm et 100ppm. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.1.

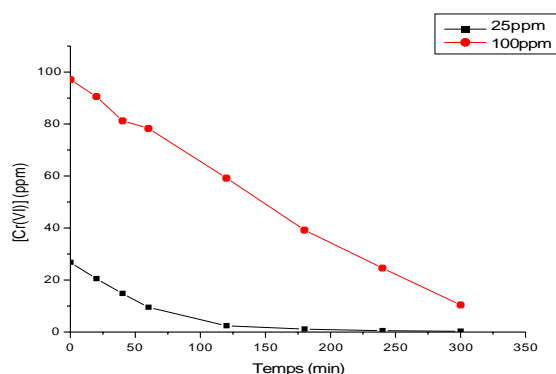


Figure IV.1 : variation de l'extraction du Cr [VI] en fonction du temps.

Phase aqueuse [Cr(VI)] = (25 ppm et 100ppm), la phase organique (30% aliquat ; 4% 1-octanol ; 66% kérosène), $Q=0,22\text{ml/s}$, $T=40^\circ\text{C}$.

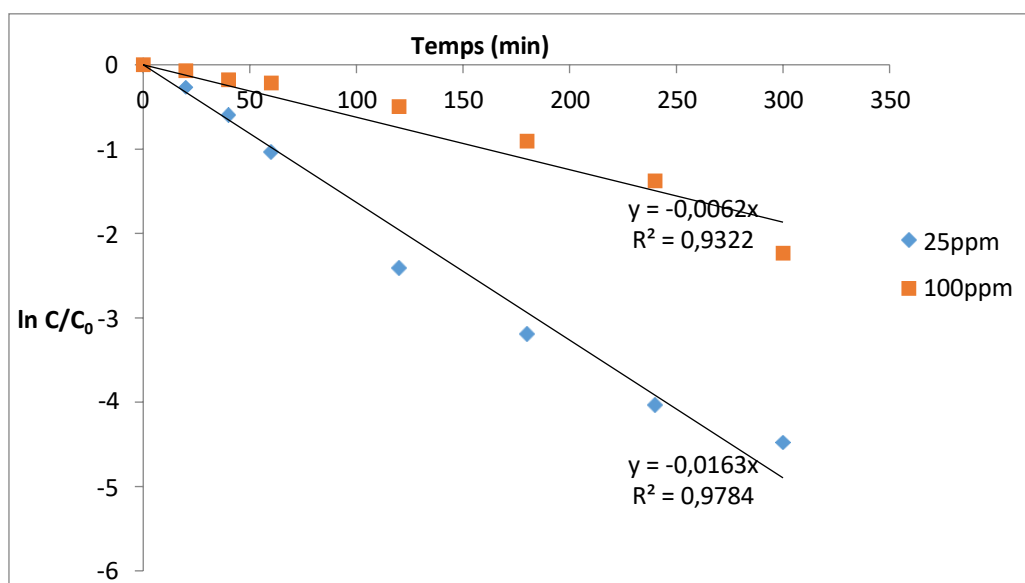


Figure IV.2 :Modèle de cinétique d'extraction du Cr (VI)

Phase aqueuse [Cr(VI)] = (25 ppm et 100ppm), la phase organique (30% aliquat ; 4% octanol ; 66% kérosène), $Q=0,22\text{ml/s}$, $T=40^{\circ}\text{C}$

On observe qu'un taux d'extraction élevé a été obtenu à des faibles concentrations (25ppm) du chrome (VI), elle atteint 98,86%. A une concentration élevée du chrome (100ppm), un taux d'extraction de 89,28% est obtenu. Dans les premières 120 min, à une concentration de 25ppm, l'extraction est rapide. Le taux d'extraction est de 91,05%, elle atteint le palier après 180min. Tandis qu'à 100ppm la concentration du chrome diminue progressivement tout au long de l'extraction. A des grandes concentrations du chrome le taux d'extraction diminue, cela peut être expliqué par la saturation ou l'épuisement des sites actifs de la phase organique dans les pores des fibres creuses par les complexes formés entre Cr(VI) et Aliquat 336 induisant des difficultés dans le renouvellement de l'interface phase organique –phase aqueuse [67]. Cependant, à partir de la figure VI.2.L'étude de la cinétique d'extraction du chrome (VI) nous permet le suivi de l'évolution de la concentration au fil du temps.La figure IV.2 possède une forme linéaire, elle présente une cinétique de premier ordre.

IV.3.2.Effet de la température

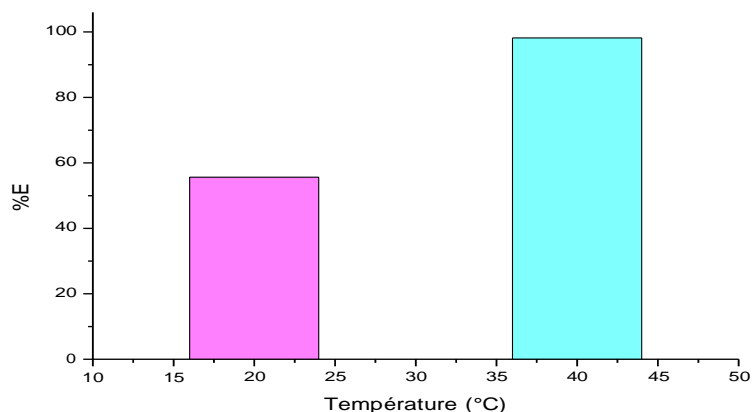


Figure IV .3 : Effet de la température sur l'efficacité d'extraction du Cr [VI]

Phase aqueuse [Cr(VI)] = 100ppm, la phase organique (30%aliquat ; 4% 1-octanol ; 66% kérosène), $Q=0.22\text{ml/s}$, $T=40^\circ\text{C}$ et 20°C

Figure IV.3 : représente les résultats de l'effet de la température sur l'efficacité d'extraction. On constate que le taux d'extraction à température 40°C est plus élevé par rapport à 20°C . L'historgramme indique que l'extraction du chrome (VI) augmente avec l'augmentation de la température. B. Glon [68]. Ont étudiés l'extraction sans dispersion de phase de Cr (VI) ils ont montrés que la séparation du Chrome est améliorée à des températures élevée. Cela signifie que la température favorise l'extraction en raison de la diminution de la viscosité de la phase organique, ce qui facilite le renouvellement de l'interface phase aqueuse –phase organique pour la formation des complexes chrome aliquat- 336 [69].

IV.3.3.Effet du débit

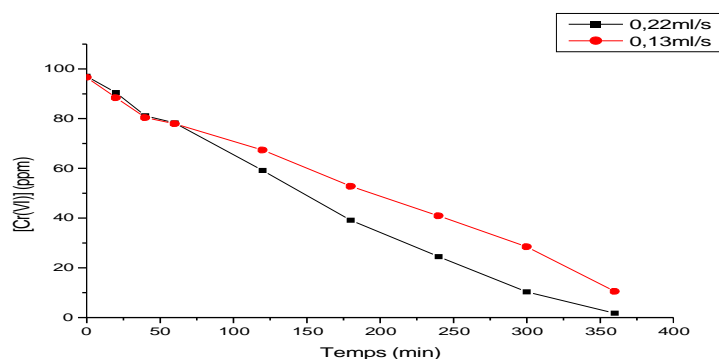


Figure IV.4 : effet du débit sur l'efficacité d'extraction du Cr(VI).

Phase aqueuse [Cr(VI)] = 100ppm, la phase organique (30% aliquat ; 4% 1-octanol ; 66% kérosène), $Q=0.22\text{ml/s}$ et $0,13\text{ml/s}$, $T=40^\circ\text{C}$.

La figure IV.4 : représente l'effet du débit sur l'efficacité d'extraction du chrome (VI).

On remarque que l'efficacité de l'extraction élevée est obtenue à un débit de 0.22ml/s atteignant environ 98,14%. Tandisqu'à $0,13\text{ ml/s}$ le taux d'extraction diminue. A un débit élevé de 0.22ml/s la vitesse d'extraction est plus rapide et le processus de formation des complexes est grande.

IV.4.Analyse des résultats

IV.4.1.Diagramme de Pareto

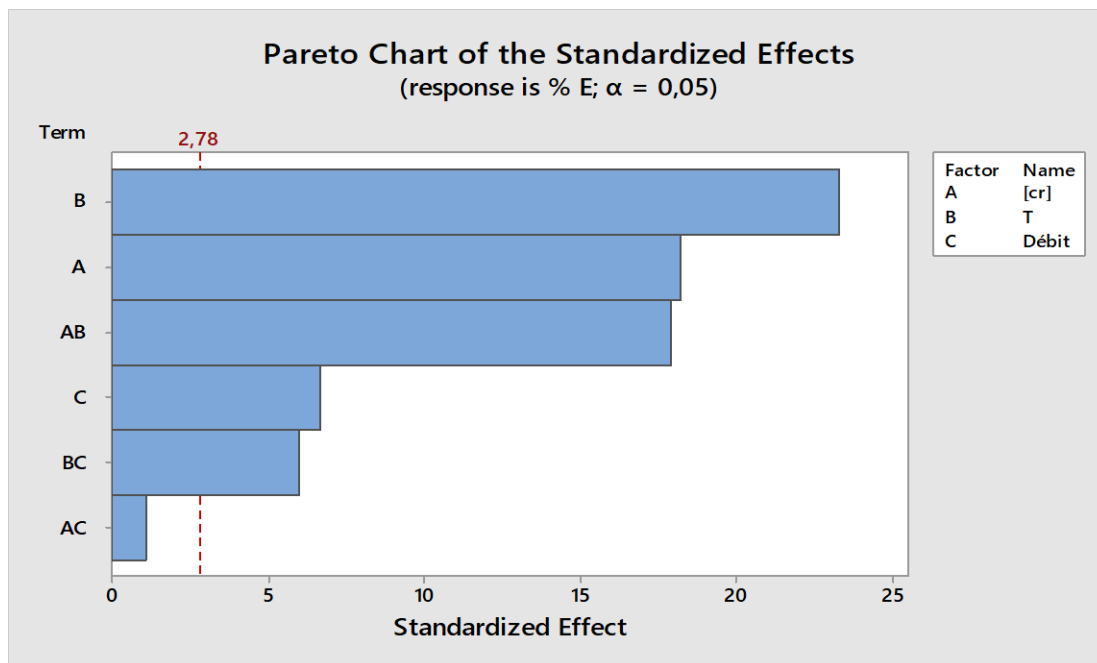


Figure IV.5 : Diagramme de Pareto.

Ce diagramme permet d'extraire les paramètres les plus importants. On constate que tous les facteurs étudiés au niveau de confiance choisie ($\alpha = 0.05$), la température reste le paramètre le plus important sur l'extraction du chrome par le contacteur fibre creuse spiralé, la concentration du chrome (VI) et le débit influent également sur le procédé d'extraction. A partir du diagramme la valeur de 2,78 observée indique que les valeurs qui sont inférieures à cette dernière ne sont pas significatives.

IV.4.2. Diagramme des effets des paramètres

Figure IV.6 représente les effets individuels des différents facteurs étudiés. Elle nous renseigne sur l'influence simultanée de tous les paramètres sur le taux d'extraction du chrome(VI).

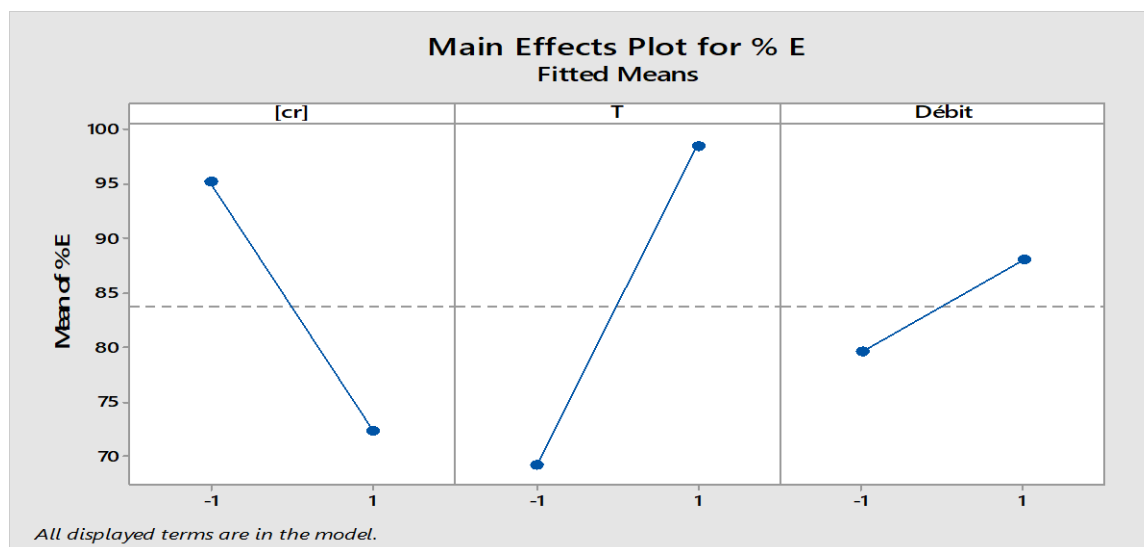


Figure IV.6 : Diagramme des effets individuels des paramètres

De cette figure, on observe que la température et le débit favorisent le taux d'extraction du chrome (VI), tandis que la concentration du chrome [Cr(VI)] possède un effet négatif sur le taux d'extraction, cela peut être expliqué par la saturation des pores de la membrane par des complexes formés entre Cr(VI) et aliquat-336.

IV.4.3.A Diagramme des interactions

La figure IV.7 montre l'effet d'interaction entre les différents facteurs à deux niveaux -1 et 1, leur disposition montre une interaction entre la température et le débit dans l'intervalle choisi. Cependant, les interactions T* [Cr] et Cr* débit sont faibles et non significatives.

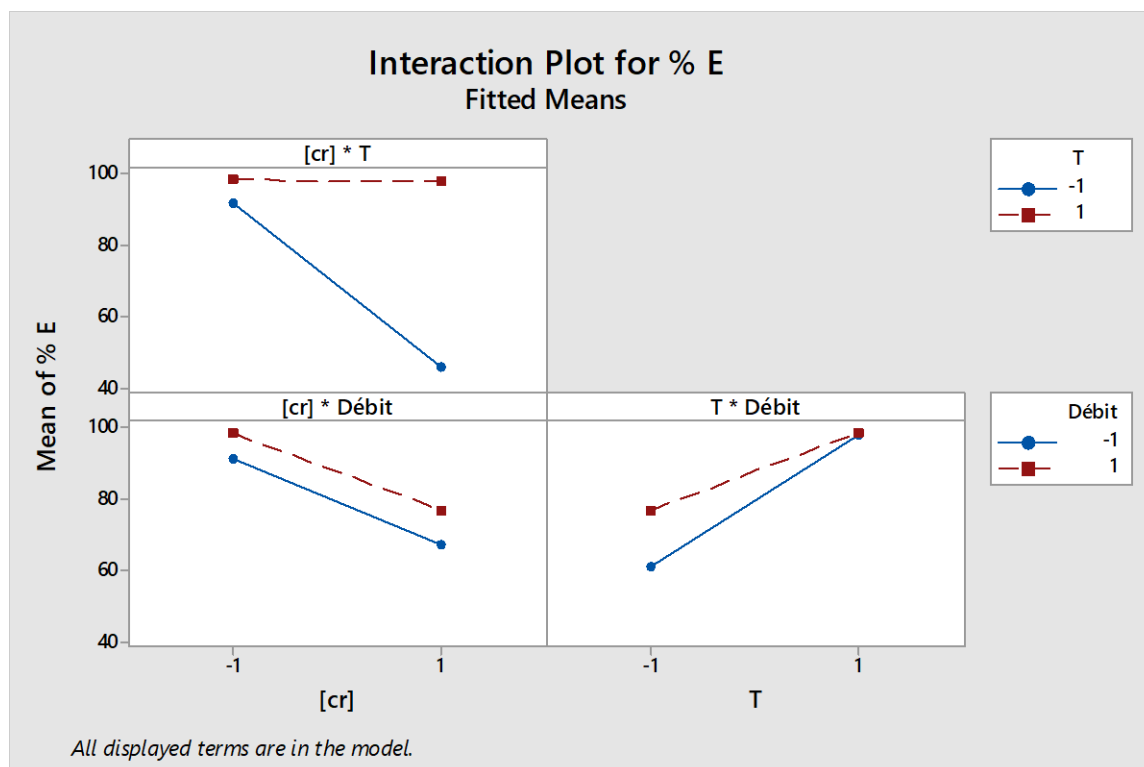


Figure IV.7 : Diagramme des effets des interactions des facteurs

IV.4.4. Le coefficient de détermination R^2 pour l'extraction du chrome

Les valeurs de coefficient de détermination sont de : $R^2=99,69\%$ et $R^2_{\text{prédit}}=92,43\%$ et $R^2_{\text{(corrigé)}}=99,22\%$ (**Tableau IV .3**), ce qui indique que le modèle est relativement bien expliqué. Donc il existe une bonne corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs prédites.

Equation de régression :

$$\%E = 83.783 - 11.456[\text{Cr}] + 14.668T + 4.226 \cdot \text{débit} + 11.287[\text{Cr}] * T + 0.707[\text{Cr}] * \text{débit} - 3.791T * \text{débit}$$

IV.4.5. Analyse de la variance

Tableau IV.3 : Résultats du test de signification des facteurs.

Source	DF	Adj. SS	adj. MS	F-value	P-value	Signification	Effet	coefficient
Constant								83.783
Modèle	6	4052.05	675.34	212,96	0,000	Significatif		
Linéaire	3	2913.93	971.31	306,29	0,000	Significatif		
[Cr]	1	1049.95	1049.95	331,08	0,000	Significatif	-22.912	-11.456
T	1	1721.10	1721.10	542,72	0,000	Significatif	29.335	14.668
Débit	1	142.88	142.88	45,06	0,003	Significatif	8.452	4.226
Les interactions	3	1138.12	379.37	119,63	0,000	Significatif		
[Cr]*T	1	1019.16	1019.16	321,38	0,000	Significatif	22.574	11.287
[cr]*débit	1	4.00	4.00	1,26	0,324	Non significatif	1.414	0.707
T*débit	1	114.96	114.96	36,25	0,004	Significatif	-7.582	-3.791
Erreur	4	12.69	3.17					
Manque d'ajustement	2	10.77	5.38	5,62	0,151			

DF : Degré de liberté ; SS : Somme des carrés ; MS : Carré moyen

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

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

$$\%E=83.783-11.456[\text{Cr}]+14.668T+4.226*\text{débit}+11.287[\text{Cr}]*T +0.707[\text{Cr}]*\text{débit}$$

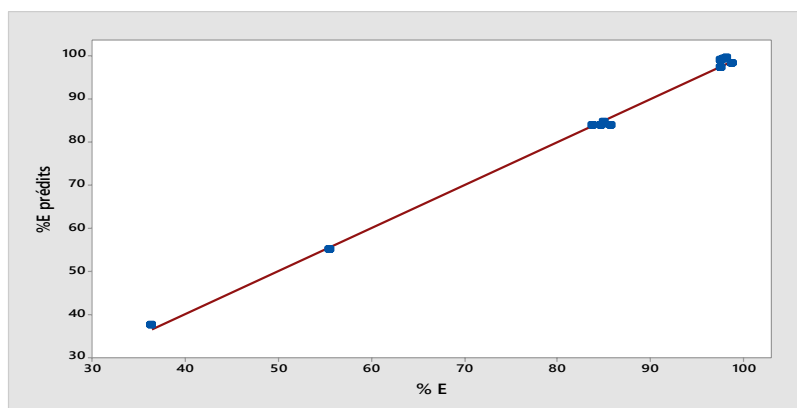


Figure IV.8 : les valeurs prédites de la réponse par rapport aux valeurs expérimentales

Figure IV.8 : compare le résultat expérimental d'extraction de Cr [VI] avec ceux prédites. Le modèle montre une régression linéaire de premier ordre cela explique qu'il existe un bon accord entre les résultats prédites et expérimentaux.

IV.4.6. Diagramme des résidus

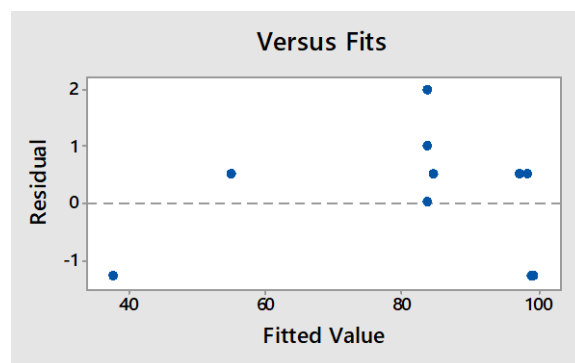


Figure IV.9 : Diagramme des résidus.

Le diagramme ci-dessus montre qu'il y'a aucune relation entre les valeurs prédites et les résidus car les points semblent distribuer aléatoirement. On constate que toutes les informations sur la réponse étudiée sont expliqués par le modèle.

IV.4.7. Contour de réponse

A partir du modèle mathématique validé et à l'aide du logiciel, on réalise graphiquement les contours 2D. Ces graphiques permettent de donner des solutions optimales plus désirables avec une meilleure précision possible.

Les courbes de contour sont générées à l'aide du logiciel MINITAB 17 par la combinaison des trois facteurs induits. On choisit à chaque fois deux (02) facteurs représentés sur les axes X et Y.

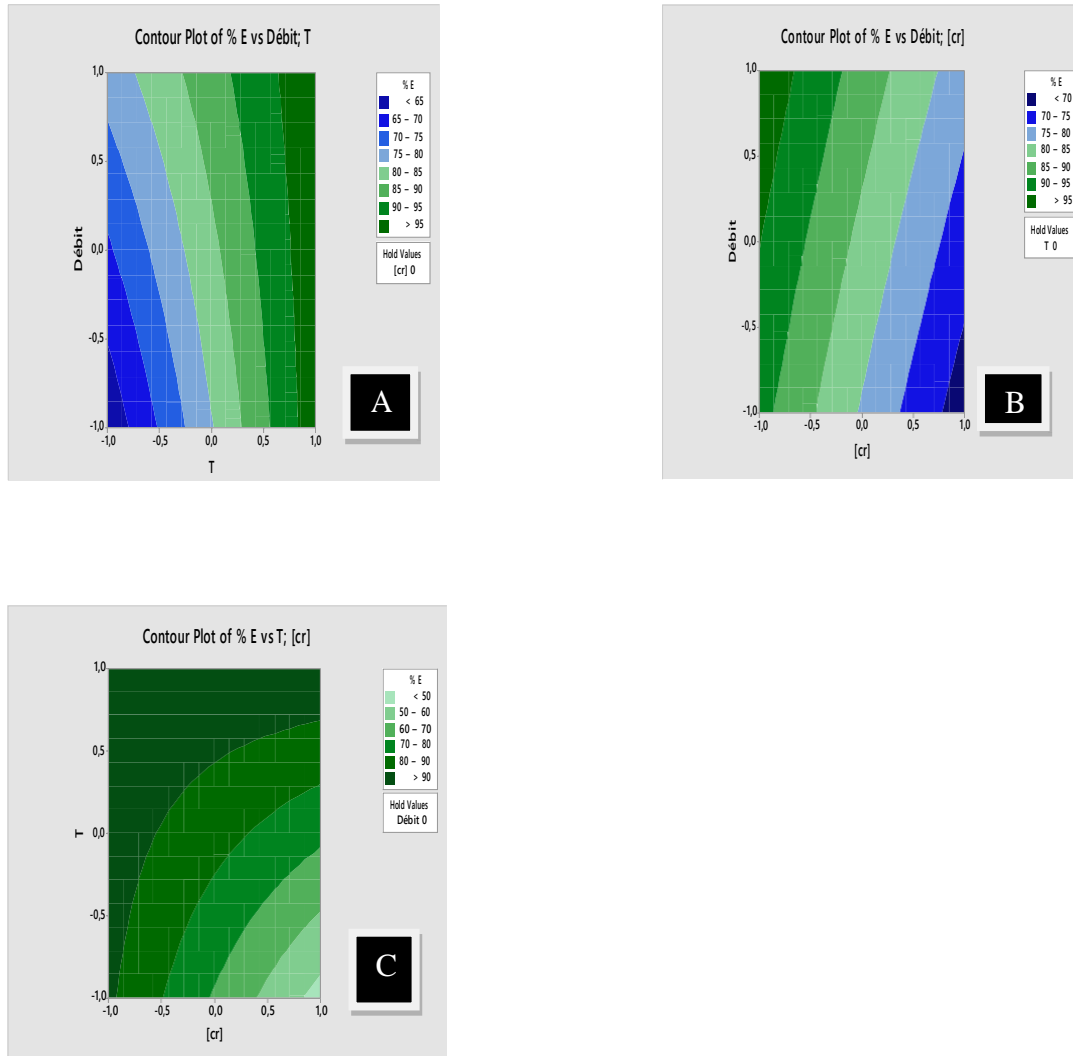


Figure IV.10 : Surface de réponse.

La figure IV.10. (A) représente le diagramme de contour des deux facteurs débit et température, ces deux facteurs nous renseignent sur l'évolution de la réponse.

Pour la combinaison de ces facteurs, il apparaît une région verte dans laquelle le taux d'extraction du chrome (VI) est plus élevé (supérieur à 95%) quand le débit et la température augmentent.

La figure IV.10. (B) représente le diagramme de contour des deux facteurs débit et concentration du Cr (VI). Cette figure montre que le taux d'extraction du Cr(VI) est >95% quand la concentration du [Cr(VI)] diminue et le débit est élevé.

La figure **IV.10. (C)** représente le diagramme de contour des deux facteurs température et concentration du Cr(VI). Le taux d'extraction du Cr(VI) est $>90\%$ quand la température atteint sa valeur maximale et la concentration du Cr(VI) diminue.

IV.4.8. Surface de réponse

Pour tracer les surfaces de réponse, on emploie un modèle mathématique. Le but est d'atteindre un taux d'extraction maximal.

La figure **IV.11** :représente la surface de réponse du taux d'extraction du Cr(VI) en fonction de la température, le débit et la concentration de Cr(VI).

Du plans T ; débit (**A**) le taux d'extraction est maximal quelque soit les deux bornes minimale et maximale de tempèrature et de débit.

La surface de réponse obtenue en traçant les plans {[Cr] ; débit} (**B**) et {[Cr] ;T} (**C**) prend un taux d'extraction de 92% et 91% respectivement, quand le débit , la température et [Cr] atteignent leurs bornes maximales.

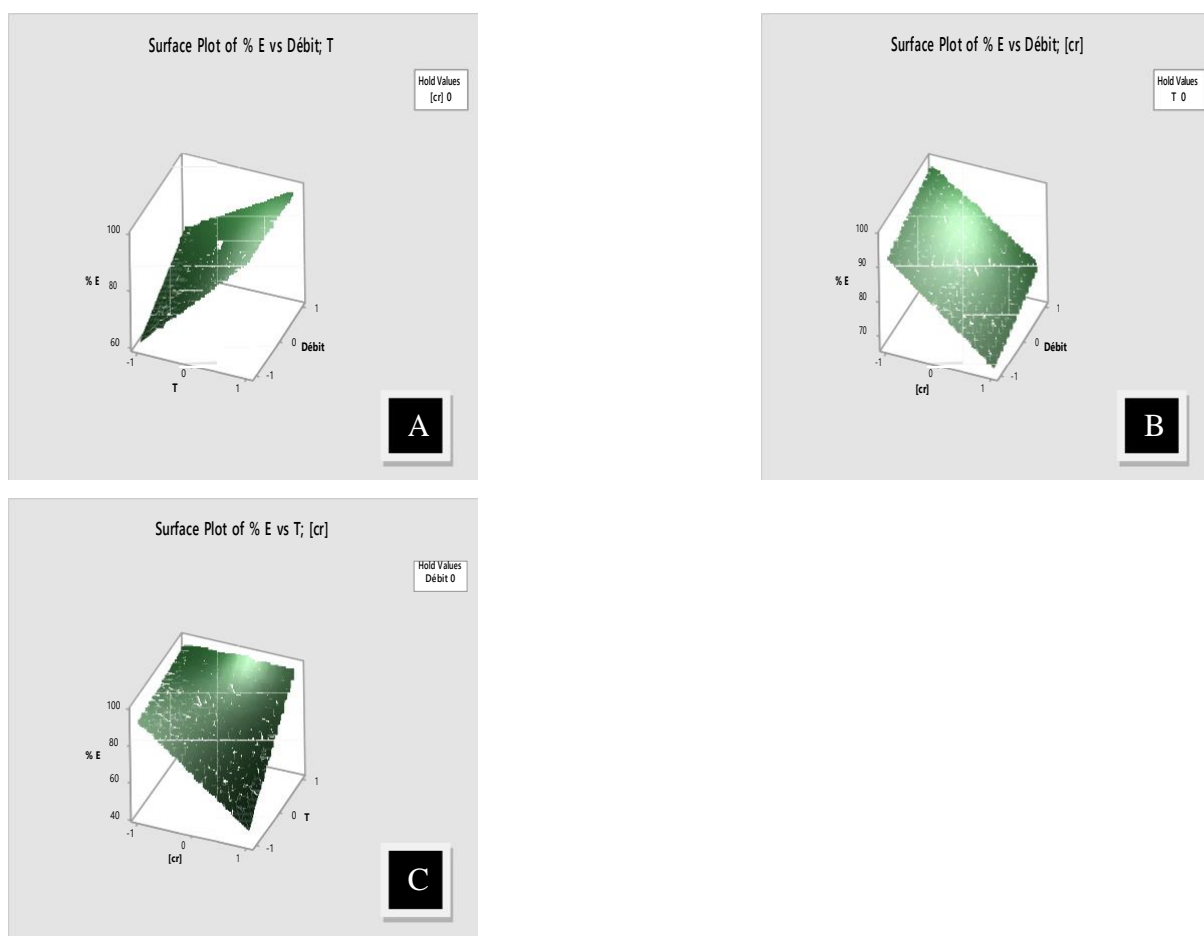


Figure IV.11 : Surface de réponse.

IV.4.9.Optimisation

La figure IV.12 montre les valeurs optimales des différents paramètres estimés par le logiciel Minitab 17 qui donne un rendement maximal d'extraction du Cr (VI) de 99,4241%. L'optimisation montre que la concentration doit être à sa valeur maximale 100 ppm, la température à 40 °C et le débit à sa valeur maximale 0.22 ml/s. Il est démontré que lorsque la valeur de la désirabilité est élevée et se rapproche de 1, la réponse est meilleure et aussi l'efficacité du système se rapproche de la réponse objective.

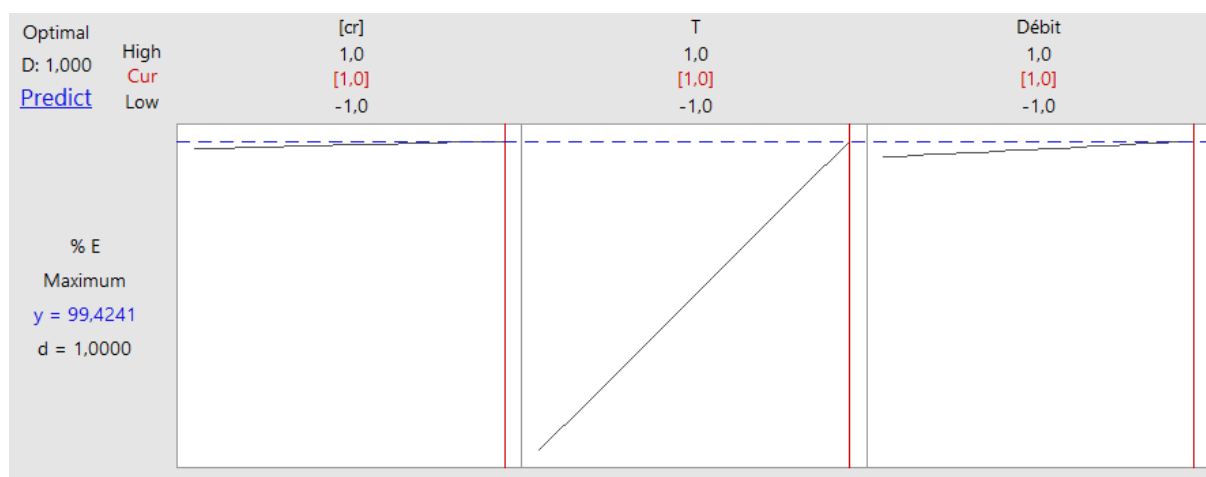


Figure IV.12 : optimisation des réponses pour le chrome.

IV.5.Ré-extraction du chrome

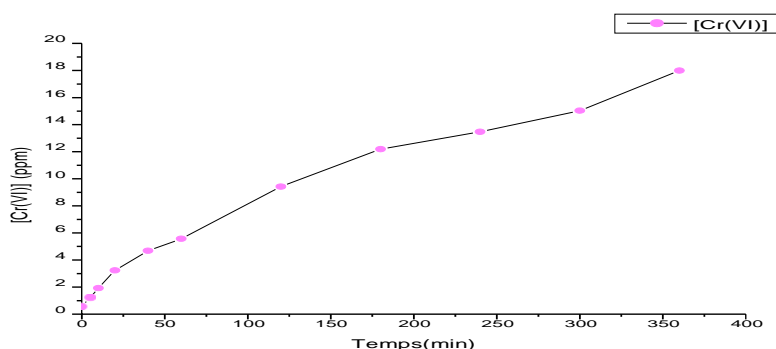


Figure IV.13 : Réextraction du Cr(VI) par chlorure de sodium.

Phase réceptrice : [NaCl] =2M, Q=0,22ml/s. Phase organique : [Aliquat-336=30% ; kérosène : 66% ; [1-octanole =4%] ; Q=0.22ml/s, Température : 40 °C, phase source : Cr(VI) 100ppm

Figure IV.13 montre la réextraction du chrome (VI) dans le contacteur membranaire fibre creuse à base de polysulfone, on remarque qu'environ seulement 18ppm ont été récupérés de la phase réceptrice, cela peut être expliqué par la stabilisation des complexes formés entre le Cr(VI) et aliquat-336 ; ainsi l'utilisation des autres solutions comme phase réceptrice comme le : NaOH, NaClO et CH₄Cl pourra donner un taux d'extraction élevé [67].

Conclusion Générale

Conclusion Générale

La technologie membranaire est devenue une technique de séparation, considérée comme un procédé propre et moins polluant. En effet, la mise en place des nouveaux procédés membranaires tels que l'extraction liquide-liquide à base des membranes à fibre creuse (sans dispersion de phase) est une opportunité pour remédier aux difficultés rencontrées dans l'extraction liquide-liquide (utilisation de grandes quantités de solvant, formation des émulsions...etc.).

L'objectif de ce travail est l'élimination du chrome (VI) par un contacteur membranaire à fibre creuse préparé d'un polymère à base de polysulfone, mis en œuvre selon un montage simple alimenté par une pompe péristaltique en continue.

Une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres selon un plan d'expériences à deux niveaux (2^k) a été réalisé dont les paramètres choisis sont : la concentration du chrome (VI) ; le débit et la température.

Les différents résultats obtenus pour des différents paramètres et leurs influences ont montrés que :

- Le paramètre le plus influant est la température.
- La température et le débit ont des effets positifs sur le rendement d'extraction du Cr(VI) par contre la concentration de Cr(VI) à un effet négatif sur la performance de l'extraction.
- L'interaction T*débit possède un effet significatif, tandis que les interactions [Cr]*débit et [Cr]*T ont un effet d'interaction non significatif sur le rendement d'extraction.
- Le modèle révèle un coefficient de détermination $R^2 = 99.69\%$ d'où on peut conclure que notre modèle mathématique est validé.
- pour une valeur maximale d'efficacité d'extraction du Cr(VI) de 99.42% dans le modèle crée, les valeurs optimisées des paramètres sont :
 - La concentration du Cr(VI) =100ppm.
 - La température=40°C.
 - Le débit=0.22ml/s.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] I. Ait khaldon. « Optimisation du transport des cations Cu (II) ; Zn (II) et Cd (II) par le TRI-n- BUTYLPHOSPHATE (TBP) à travers les membranes d'affinité ». Mémoire fin de cycle, université de Mouloud MAMERI Tizi Ouzou,(2011).
- [2] R.Ali Kumbasar . « Extraction de chrome (VI) à partir de solution acides multi composants par des membranes liquides en émulsions utilisant TOPO comme extractant » .journal des matières dangereuse .université de Sakaya,(2009).
- [3] J. Rouquerol et al. « Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report) », dans *Pure & Appl. Chem*, vol. 66, (1994), p. 1739–1758.
- [4] A.Serge .B.Fabienne himiste et innovations les contacteurs membranaires les bêtes de somme d'extraction .article May 2015.
- [5] AKRETCHÉ D. « Elaboration de Membranes composites à base d'argiles locales et détermination de leurs performances dans le traitement d'effluents ». Université houari Boumediene,Alger.
- [6] MANSOUR.N « Préparation des membranes composites à base d'Argile pontée au Titane, Fer, Chrome pour la séparation des mélanges aromatique aliphatique ». Université Mohamed Boudiaf, Oran, (2014).
- [7] <http://thesis.univ-biskra.dz/1283/4/Chapitre1.pdf> 18/04/2016
- [8] Brun, J-P. « procédés de séparation par membranes », 1989, p 88-136.
- [9] S. Glasstone, *Textbook of physical chemistry* 2e éd. (1948), Macmillan Student Edition
- [10] Campbell, Neil A. et Jane B. *Biologie*. Erpi, Montréal, Canada. Reece, 2007.
- [11] Jean-pierre Camo, « Biocontact, n°200,Buvez vos légumes », mars 2010.
- [12] J. Rouquerol *et al*, « Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report) », *Pure & Appl. Chem*, vol. 66, 1994, p. 1739–1758.
- [13] Allgeier, S. (2001) Overview of regulatory issues facing microfiltration and ultrafiltration, Proceedings of the 2001 Membrane Technology Conference of the American Water Works Association, San-Antonio, Texas, USA.
- [14] BARBAR. R. « Contribution à la mise au point de nouveaux matériaux membranaires pour la filtration de milieux complexes », Institut National Polytechnique de Lorraine, Thèse de doctorat, (2006).

[15] Berland. J.M. (2002). Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau.

Document technique.

[16] H.KERDJOUJ. « Membrane et santé ; Membrane et eau ; Membrane et industrie » 18-20-Novembre 2006, Alger, Algérie.

[17] YKENE, Z. Transport facilité des cations Zn^{2+} et Cd^{2+} à travers une membrane liquide supportée (MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP).Thèse de magister (2011), Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou.

[18] J. P. Brun, « Procédés de séparation par membranes », Ed. Masson, Paris, (1989).

[19] J. Strzelbicki et W. Charewicz, (The liquid surfactant membrane separation of copper, cobalt and nickel from multicomponent aqueous solutions), Hydrometallurgy, 243-254, (1980),.

[20] J. Draxler et R. Marr, Phenomenon and Industriel Application, Part I, Chem. Eng Process.

[21] METAICHE.M. « Technologie membranaire .faculté des sciences appliquées ». Conférence à université de bouira juin (2014).

[22] Mulder. M. « Les Principales Technologies des membranes ». Centre de science et technologie des membranes. Université de Twente, The Netherlands,(1951).

[23] Alfa. A, Ph.D. « Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire ». Revue de littérature .Saint-Norbert d'Athabaska, ACER,(2008).

[24] M. Sossna, M Hollas, J.Schaper, T. Scheper, « Structural development of asymmetriccellulose acetate microfiltration membranes prepared by a single-layer dry-casting method », Journal of Membrane Science, 289 (2007) 7-14.

[25] Y. Yip, A.J.Mc hugh. « Modeling and simulation of nonsolvent vapour-induced phase separation », Journal of membrane Science, 271 (2006) 163-176.

[26] S.S. Ray, M. Okamoto. « Polymère/ nanocomposites. Science des polymères », 28,N°11, 1539–1641,(2003).

[27] N.T.ThanhVan, « Elaboration de mousses nanocomposites polystyrène/Silicates lamellaires en milieu supercritique ». Mémoire Ecole doctorale Matériaux de Lyon,(2007).

[28] J.Fröhlich.« Résines thermodurcissables nanostructures et nanocomposites Caoutchouliquide blockcopolyéther hyperbranché et silicates organophiles »,mémoire de fin de cycle.

[29] A. Rahmouni, A. Harrane and M. Belbachir. « Structure et propriétés physico-chimiques de la poly aniline synthétisée en présence d'un catalyseur d'argile de Maghnite en couches (Montmorillonite algérienne) ». Revue de recherche en sciences des matériaux,(2013).

[30] Y. LANTERI. « thèse transport à travers des membranes de nanofiltration : caractérisation des propriétés électrique et diélectriques ». université de Franche-Comté,(2009).

- [31] K.WOLI. « thèse membrane polymère pour traitement d'eau de production sur plateforme offshore ». Université de Montpellier,(2018).
- [32] J.C. Remigy and S. Desclaux. Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Présentation des membranes et modules. *Techniques de l'ingénieur*, (W4090 V1), (2007).
- [33] A.HAMIDI. mémoire étude bibliographique sur les techniques de la filtration membranaire.Université de Abou bekr Belkaid-Tlemcen.
- [34] S.P. Nunes and K.V. Peinemann. Article Membrane Technology in the Chemical Industry. Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim,(2001).
- [35] article Fievet et al,(2009).
- [36] A. Gabelman, S. T. Hwang / *Journal of Membrane Science* 159 (1999) 61± 106.
- [37] Aurélie Dupuy, « Stabilisation de l'interface liquide-liquide dans un contacteur membranaire : Application à l'extraction sélective de terpènes oxygénés d'huile essentielle d'agrumes ». Thèse de doctorat, AgroParisTech, (2010).
- [38] ADOUANE Sylia et ABIDI Lila, « les contacteurs membranaires à extraction liquide-liquide », mémoire de Master en génie chimique, Université Abderrahmane mira de Béjaia, 2020.
- [39] Noureddine 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.
- [40] Rodriguez-Alegre, R., Ceballos-Escalera, A., Molognoni, D., Bosch-Jimenez, p et al.,intégration de contacteur à membrane et de systèmes bioélectrochimique pour la conversion du CO₂ en CH₄.*Energies*,12,361,2019.
- [41] M. Frappa, A. Brunetti, E. Drioli, Z. cui, J. Pan, F. Macedonio, Membrane condenser for particulate abatement from Waste-Gaseous Streams,*Journal of Membrane Science and Research* 6(2020) 81-89.
- [42] Jaouad 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 Louis Pasteur de Strasbourg,(2004).
- [43] Sancho, I., Licon, E., valderrama, c., de Arespachaga, N., et al. ;Recupération de l'ammoniac des effluants d'eaux usées.domestiques comme engrais liquide par intégration de zéolithes naturelles et de contacteurs à membrane à fibres creuses.*Sci.total environ.*,584-585,244,(2017).
- [44] E. Jean, D. villemin, M. Hlaibi, Laurent Lebrun. Heavy metal ions extraction using new supported liquid membrane containing ionic liquid as carrier,separation and purification technology,*Elsevier*,201(2018),1-9.

- [45] J.Goupy-chemometric and intelligent laboratory systems 35, 1996, 3-16.
- [46] Goupy J.Application des plans d'expériences, Dunod, Paris,(2003).
- [47] F.BOUDISSA, « Influence des radiations micro-onde sur l'extraction de l'huile de grignon d'olive imprégné de margine ».Thèse de magister,Université Mouloud Mammeri.Tizi-ouzou(2011).
- [48] N.Hamaidi. « Modélisation optimization du procédé d'adsorption du phenol dans un réacteur Batch par les plans d'expériences ».Thèse de doctorat en sciences,Université Béjaia (2012).
- [49] Box George. E. p. HUNTER Willian G., HUNTER J. Stuart "Statistics for Experimenters" deuxième edition john wiley and sons. New York.633 pages (2005).
- [50] W. Tinson. Plan d'expérience : constructions et analyses statistiques. Softcover xv, 532. (2010).
- [51] J. Goupy. Introduction aux plans des experiences.3ème Ed : Dunod. Paris. Pp : 324. (2006).
- [52] F. Gillon, Modélisation et optimisation par les plans d'expériences d'un moteur à commutation électroniques,Thèse de doctorat,Université de Lille,(1997).
- [53] Goupy Jacques."plans d'expériences : les mélanges".Dunod.Paris.285 pages. (2000).ISBN 2 10 0042181.
- [54] KOSHAL R.S."Application of the method of maximum likelihood to the improvement of curves fitted by the method of moments" Journal of Royal Statistic Soc A96 303-313. (1933).
- [55] ROQUEMORE K.G."Hybrid Designs for Quadratic réponse surfaces"Technometrics, vol.18, n°4. (1976).419-423.
- [56] MOZZO Gil "plan quadratique gigogne" Revue de statistique appliqué, vol. 38 (3), p. 23-34. (1990).
- [57] G. Sado, M. Sado "les plans d'expériences, de l'expérimentation à la qualité" 2ème tirage, AFNOR, (1991).
- [58] J. Goupy. Introduction aux plans d'expériences.2ème Ed. Dunod, Paris, (2001).
- [59] P. Dagnelie, principes d'expérimentation : planification des experiences et analyse de leurs resultants, Edition press agronomiques de Grenoble,A.S.B.L,(2012).
- [60] P. W. Araujo, R. G. Breton, Experimental design : optimization, analytical chemistry, 15, 1996.
- [61] J. Goupy, plans d'expériences : les mélanges, Edition Dunod, Paris, (2000).
- [62] W. Joudi, Modélisation et optimisation du procédé de cementation du cuivre dans un réacteur tubulaire à electrode volumique, mémoire de Magister, Université de Béjaia (2005).

- [63] G. Sado et M. C. Sado, « les plans d'expérimentation à l'assurance qualité », Edition AFNOR (2000).
- [64] J. Goupy. « Factorial experimental design : Detecting an outlier with the dynamic variable and the daniel's diagram chemometric and intelligent laboratory systems », 80, 156-166, (2006).
- [65] AMRANI Aboubakr et KORTI Neyla Fadia, « Amélioration de la qualité des BPE à jeune âge », mémoire de Magister, Université de Tlemcen (2018).
- [66] Nasser, I.I ; Amor, F.I.E.H ; Donato, L.; Algieri, C.; Garofalo, A.; Drioli, E.; Ahmed, C. Removal and recovery of $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ from synthetic electroplating baths by polymer inclusion membrane containing Aliquat 336 as a carrier. *Chem. Eng.* (2016), 295, 207–217.
- [67] BEY. Said « préparation et caractérisation des membranes polymérique modifiées. Etude et application ». Thèse de doctorat. Université de béjaia (2011).
- [68] B. Glon, M. Calzada, I. Ortiz. « Recycling of Cr (VI) by membrane solvent extraction : long term performance with the mathematical model, *chemical Engineering Journal* ; 124 (2006) 71-79.
- [69] H. Semghouni « conception d'un contacteur à membrane plane et application à l'extraction du Chrome (VI). Thèse de doctorat. Université de béjaia (2021).

Annexe I: Table de student

	0,01	0,05	0,025	0,01	0,005
Unilatéral	0,01	0,05	0,025	0,01	0,005
Bilatéral	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01
ν					
1	3,08	6,31	12,7	31,8	63,7
2	1,89	2,92	4,30	6,97	9,92
3	1,64	2,35	3,18	4,54	5,84
4	1,53	2,13	2,78	3,75	4,60
5	1,48	2,02	2,57	3,37	4,03
6	1,44	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,42	1,90	2,37	3,00	3,50
8	1,40	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,38	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,37	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,36	1,80	2,20	2,72	3,10
12	1,36	1,78	2,18	2,68	3,06
13	1,35	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,35	1,76	2,15	2,62	2,98
15	1,34	1,75	2,13	2,60	2,95
16	1,34	1,75	2,12	2,58	2,92
17	1,33	1,74	2,11	2,57	2,90
18	1,33	1,73	2,10	2,55	2,88
19	1,33	1,73	2,09	2,54	2,86
20	1,33	1,73	2,09	2,53	2,85
21	1,32	1,72	2,08	2,52	2,83
22	1,32	1,72	2,07	2,51	2,82
23	1,32	1,71	2,07	2,50	2,81
24	1,32	1,71	2,06	2,49	2,80
25	1,32	1,71	2,06	2,49	2,79
26	1,32	1,71	2,06	2,48	2,78
27	1,31	1,70	2,05	2,47	2,77
28	1,31	1,70	2,05	2,47	2,76
29	1,31	1,70	2,05	2,46	2,76
30	1,31	1,70	2,04	2,46	2,75
40	1,30	1,68	2,02	2,42	2,70
∞	1,28	1,65	1,96	2,33	2,58

Annexe 2 : Table de Fisher Senedecor pour $p=0.95$

σ_1 : degrés de liberté au numérateur

σ_2 : degrés de liberté au dénominateur

$v_1 \rightarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞	
$v_2 \downarrow$																				
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	246	248	249	250	251	252	253	254	
2	18,5	19,00	19,2	19,20	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53	
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63	
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,37	
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67	
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,3	3,27	3,23	
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93	
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71	
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54	
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40	
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30	
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21	
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13	
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07	
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01	
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,1	2,06	2,01	1,96	
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92	
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88	
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84	
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81	
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78	
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76	
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73	
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71	
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,9	1,85	1,8	1,75	1,69	
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67	
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65	
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64	
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62	
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51	
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39	
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25	
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00	

Résumé

Le chrome est un métal qui peut exister dans différents états d'oxydation.

Le chrome hexavalent Cr (VI) est le plus toxique qui se trouve rarement de façon naturelle dans l'environnement.

Ce travail s'inscrit dans l'objectif d'étudier l'extraction du Cr(VI) par un contacteur membranaire à fibre creuse spiralée.

Premièrement, nous avons élaborés des généralités sur les membranes et les contacteurs membranaires.

Ensuite, nous avons appliqués la méthode des plans d'expériences en utilisant un plan factoriel complet à deux niveaux pour l'étude et l'optimisation des effets des différents paramètres à savoir la température, la concentration de Cr (VI) et le débit.

Par ailleurs nous avons effectués un processus d'extraction de Cr (VI) entre une phase aqueuse (chrome (VI) et une phase organique (Aliquat-336).

Enfin après les extractions réalisées nous avons obtenus des résultats optimales suivantes :

- La concentration du Cr (VI)=100ppm.
- Le débit = 0,22 ml/s.
- La température= 40°C.