

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



En vue de l'obtention du diplôme de

## MASTER

En Génie des Procédés

**Option :**

Génie chimique

## Thème

**Extraction des ions du chrome (VI) par les contacteurs membranaires à extraction liquide-liquide**

### Etudiants

M<sup>elle</sup>. BENHAMLA SAMIRA

M<sup>elle</sup>. BENLATRECHE SABRINA

### Encadreur

M<sup>r</sup>. SAID BEY

**Promotion 2016-2017**

## *Remerciements*

*Tous d'abord nous remercions dieu le tout puissant de nous avoir accordé, santé, courage et bénédiction pour accomplir ce travail.*

*Nous remercions en premier lieu notre promoteur Mr S. Bey d'avoir accepté de nous encadrer et pour son suivi et ses orientations.*

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

*Nous tenons à remercier tous l'équipe de laboratoire de recherche (LPM TSR).*

*Nous remercions aussi le membre du jury qui a accepté de juger notre travail ainsi que tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.*

*Enfin, nous remercions s'adressent à toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

**MERCI**

*Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail a mes très chers parents  
et mon cher mari Fateh qui a toujours été près de  
moi pour terminer ce présent mémoire, que dieux le  
protégé et son famille.*

*A mes frères Abderazak et Walid*

*A mes sœurs Habiba et son mari et ces enfants,  
Akila et son mari, Sílía et son mari et sa fille, Samia  
et ma très chère sœur et la petite de la famille Samra  
que dieu la protégé.*

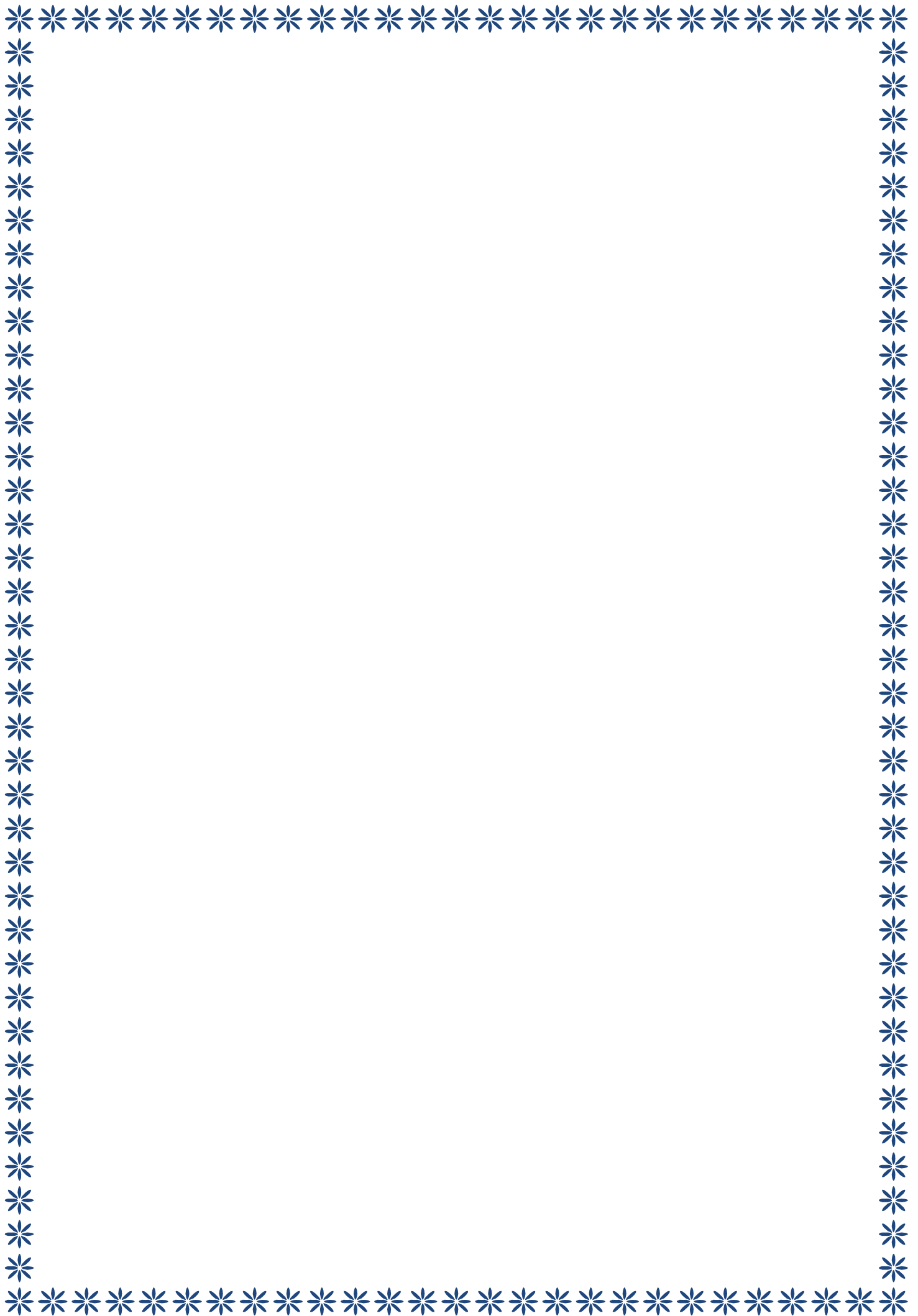
*A mes très chère cousines et cousins en particulier  
Fatiha, Fahima, Abdelaziz, Salah, khalile et  
Mohamed*

*A tous mes amies en particulier*

*A tous mes voisins*

*Et je n'oublie pas mon binôme Samira*

*Sabrina*



# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail :*

*A mes très chers parents que je remercie dieu de les avoir protégés  
pour être témoins de ma réussite, qui ont toujours été là pour moi  
ainsi que pour leur soutien.*

*A ma grande mère qui toujours partage avec nous le bon et le mauvais.*

*A ma sœur et mes frères*

*A mes oncles et tantes*

*A toute ma famille*

*A mes copines de chambres*

*A ma binôme Sabrina et sa famille*

*A tous mes amis*

**Benhamla Samira**

---

## Liste des figures

Figure I.1 : Les différentes structures du chrome hexavalent .....	2
Figure II.1 : Schéma d'une membrane sélective.....	6
Figure II.2 : Membrane liquide volumique .....	7
Figure II. 3: Membrane liquide supportée.....	8
Figure II.4:Les modules plans.....	13
Figure II.5 : Les modules bobinés en spirale .....	13
Figure II.6 : Les modules à fibres creuses.....	14
Figure II.7: Les modules tubulaires .....	14
Figure II.8: Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide à membrane .....	16
Figure III.1: Variables centrées réduites .....	20
Figure IV.1 : Le N-méthyl-N, N-dioctyloctane-1-chlorure d'ammonium.....	32
Figure VI.2 : Schéma d'un contacteur membranaire a extraction liquide-liquide à plusieurs plaques monter en série.....	34
Figure V.1 : La comparaison de l'effet de chrome entre 10 ppm et 500 ppm.....	36
Figure V.2 : La comparaison de l'effet de volume entre les deux niveaux.....	37
Figure V.3 : La comparaison d'effet de la température entre les deux niveaux .....	37
Figure V.4 : La comparaison de l'effet de la concentration de l'Aliq-336 entre les deux niveaux .....	38
Figure V.5 : Diagramme d'Effet de Pareto Chart.....	44
Figure V. 6 : Les effets individuels des paramètres.....	45
Figure V.7 : Représentation de l'interaction entre les différents paramètres.....	46
Figure V. 8 : La surface de réponse du rendement.....	48-49
Figure V. 9 : Surface de découpe de rendement.....	50-51
Figure V.10 : Optimisation des paramètres expérimentaux.....	52



## Liste des tableaux

Tableau III.1 : Valeurs de $\alpha$ et de $n_0$ selon les propriétés recherchées pour le plan composite.....	29
Tableau V.1 : facteur et domaine d'étude .....	39
Tableau V.2 : matrice des expériences.....	40
Tableau V.3 : Coefficients de régression prévus de facteur et leur effet.....	42
Tableau V.4 : Analyse de la variance le modèle réduit.....	43



## Liste des abréviations

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

**MLV** : membrane Liquide Volumique.

**MLS** : Membrane Liquide Supportée.

**MLE** : Membrane Liquide Émulsionnée.

**ELL** : Extraction Liquide-Liquide.

**EPS** : Extraction en Phase Solide.

**D2EHPA** : Acide di-2-éthylhexyl Phosphorique.

**HPBI** : 3-phenyl-4-benzoylisoxazol-5-one.

**TPP**: Triphényl phosphine.

**FM** : Force Motrice.

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

**DPC** : Diphenylcarbazine

**DF** : Degré de liberté.

**SS** : Somme des carrés.

**MS** : Moyenne de la somme des carrés.

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

**P-Value** : Probabilité.

# SOMMAIRE

## Table de matière

Remerciements	
Dédicace	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction .....	1
Chapitre I : La pollution par les métaux lourds	
I.1. Chrome.....	3
I.1.1. Les propriétés physico-chimiques du chrome.....	4
I.1.1.1.2. Les propriétés physiques .....	4
I.1.1.2.1. Les propriétés chimiques .....	4
I.1.1.2.1. Le chrome hexavalent .....	4
I.1.2. Toxicité de chrome .....	5
I.1.3. Les applications du chrome .....	5
I.1.3.1. Dans le secteur métallurgique .....	5
I.1.3.2. Dans l'industrie réfractaire.....	5
I.1.3.3. Dans l'industrie chimique .....	5
I.1.3.3.1. Le tannage .....	5
I.1.3.3.2. Les colorants (pigments, teintures) .....	6
I.1.3.4. En médecine .....	6
I.1.4. Les avantages et les inconvénients du chrome.....	6
I.1.4.1. Les avantages .....	6
I.1.4.2. Les inconvénients .....	6

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

II.1. Les membranes .....	7
II.1.1. Définition.....	7
II.1.2.Type des membranes .....	8
II.1.2.1.Les membranes solides .....	8
II.1.2.2.Les membranes liquides .....	8
II.1.2.2.1. Choix de la membrane liquide.....	8
II.1.2.2.2 .Types de membranes liquides.....	9
II.1.2.2.2.1. Membrane liquide épaisse ou volumique (MLV).....	9
II.1.2.2.2.2.Membrane liquide supportée (MLS) .....	10
II.1.2.2.2.3. Membrane liquide émulsionnée.....	10
II.1.3. Application des procédés membranaires .....	11
II.1.3.1. En industrie chimique pour la séparation et la récupération des différents composés organiques ou minérales .....	11
II.1.3.2. Séparation des gaz .....	11
II.1.3.3. Traitement des eaux.....	11
II.1.4. Avantages .....	12
II.2. Les contacteurs membranaires à extraction liquide- liquide sans dispersion de phase ....	12
II.2.1.Extraction liquide-liquide.....	12
II.2.1.1. Définition.....	12
II.2.1.2.Paramètres d'extraction liquide-liquide.....	12
II.2.1.2.1.Diluant .....	12
II.2.1.2.2.Extractant.....	13
II.2.1.3. Sélectivité .....	13
II.2.1.4. Applications de l'extraction liquide – liquide .....	13
II.2.1.5. Inconvénients de l'extraction liquide-liquide .....	14
II.2.2.Contacteur membranaire.....	14
II.2.2.1.Définition.....	14
II.2.2.2. Géométrie des modules .....	14
II.2.2.2.1. Module plan .....	14
II.2.2.2.2. Les modules spiraux .....	15
I.2.2.2.3. Les modules à fibres creuses.....	15

II.2.2.2.4. Les modules tubulaires .....	16
II.2.2.3. Choix du matériau .....	16
II.2.2.4. Propriétés hydrophobes et hydrophiles des membranes .....	17
II.2.2.5. Principe de l'extraction liquide-liquide à membrane .....	17
II.2.2.6. Transfert de matière dans les contacteurs membranaires .....	19
II.2.2.7. Avantages et limites des contacteurs membranaires .....	19

## Chapitre III : Les Plans d'expériences

III.1.Présentation des plans d'expériences .....	21
III.1.1.Principe .....	21
III.1.2.Variables naturelles (réelles) ou facteurs .....	21
III.1.3.Variables codées.....	21
III.1.4.Formules de codage.....	22
III.2. Modélisation par les plans d'expériences.....	23
III.2.1.Matrice d'expériences .....	24
III.2.2. Plans factoriels complets à deux niveaux.....	24
III.2.2.1.Avantages et inconvénients des plans factoriels complets.....	24
III.2.3.Plans factoriels fractionnaires .....	25
III.2.4. Analyse statistique.....	26
III.2.4.1. Vérification de la signification des coefficients .....	26
III.2.4.2. Validation du modèle .....	28
III.2.4.2.1.Recherche de biais du modèle .....	28
III.2.4.2.2. Test de signification de la régression .....	28
III.2.4.2.3. Coefficient de détermination .....	29
III.2.4.2.4. Analyse des résidus .....	29
III.3.Plan central composite .....	30
III.3.1. Propriétés des plans composites .....	30
III.3.1.1.Modèle mathématique postulé .....	30
III.3.1.2.Critères d'optimalité.....	30

## Chapitre IV : Techniques et mise en œuvre expérimental

Techniques et mise en œuvre expérimental .....	32
IV.1.Présentation des produits chimiques et matériels .....	32
IV.1.1. Produit chimique .....	32
IV.1.1.1. L'extractant Aliquat-336.....	32
IV.1.1.2. Le kérosène .....	32
IV.1.1.3. La solution Cr(VI).....	32
IV.2. Mode opératoire et méthode d'analyse .....	33
IV.2.2.Procédure de l'extraction .....	33
IV.2.3.Analyse de chrome.....	34

## Chapitre V : Résultats et discussions

V.1. Etude d'effet de chaque paramètre .....	35
V.1.1.effet de chrome .....	35
V.1.2 : Effet de volume .....	36
V.1.3. Effet de température .....	36
V.1.4 : Effet de la concentration de l'aliquat-336 .....	37
V.2.Etude de l'effet et des interactions des paramètres par plan d'expérience.....	37
V.2.1.Modélisation.....	38
V.2.1.1.Plan d'expérimentations .....	38
V.2.1.2.Elaboration du l'équation de régression.....	40
V.2.2.Analyse des modèles et exploitation .....	43
V.2.2.1.Effets de paramètres .....	43
V.2.2.2.Analyse de la variance.....	44
V.2.2.3.Effets des interactions.....	45
V.2.2.4. Analyse et interprétations des réponses.....	48
V.2.2.4.1. Surface de réponse.....	48
V.2.2.4.2. Découpe de réponse.....	50
V.2.2.4.3.Optimisation.....	52

Conclusion générale.....	53
Perspectives	
Références bibliographique	

# INTRODUCTION



## Introduction général

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

Afin de préserver l'environnement et notamment les ressources en eau de cette pollution, 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 pollution [1]. En effet, il existe plusieurs procédés qui permettent de récupérer les métaux lourds contenus dans les effluents aqueux parmi lesquels on peut citer la précipitation, l'adsorption sur charbon actif, les échangeurs d'ions, l'électrolyse, la séparation par membrane et extraction par solvant [2].

A travers les travaux se rapportant à l'extraction de métaux lourds présents dans les rejets industriels gazeux, liquides et solides ; l'extraction liquide-liquide montre toujours sa présence comme un procédé industrielle simple et efficace malgré ses inconvénients. Devant ces soucis, durant ces dernières années, un certain nombre de techniques d'extractions par membranes ont été suggérés comme alternatives à cette technique [3].

Ces techniques membranaires sont très intéressantes et bien adaptés pour concentrer et récupérer des métaux à partir de solution diluées.

Le chrome est un polluant très répandus dans les effluents de plusieurs types d'industries, en particulier dans les tanneries. Sous sa forme hexavalente, le chrome est encore plus dangereux à cause de sa mobilité élevée en solution. Vu son utilisation excessive depuis sa découverte, des quantités importantes de déchets chromés sont produit chaque année et rejetés dans l'environnement [4].

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

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

Ce mémoire se subdivise en trois grandes parties :

- Partie théorique englobant trois chapitres : la pollution par les métaux lourde exactement le chrome (VI), généralités sur les membranes et les contacteurs membranaires et les plans des expériences.

- Partie expérimentale est consacré à la description de l'ensemble du matériel et des méthodes expérimentales utilisées lors de la réalisation pratique de cette étude.  
Nous terminerons notre étude par une conclusion où sont récapitulés les principaux résultats.

**CHAPITRE I**  
**LA POLLUTION PAR LES METAUX LOURD**

## Chapitre I

### La pollution par les métaux lourds

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine qui ont un fort impact toxicologique. Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn). Ils ont des impacts sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme [1].

Le chrome est l'un des métaux lourds les plus largement utilisés dans les industries de tonnage de cuivre dans plusieurs du textile, du traitement du bois, l'agro-alimentaire. Le chrome VI est la forme la plus problématique du chrome puisque sous cette forme le chrome est très toxique et très soluble dans l'eau. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes [2].

#### I.1. Chrome

Le chrome a été découvert en 1797 par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin le nom dérive du mot grec chrome qui signifie couleur. Le nom a été attribué à cause de la grande diversité de couleurs des composés du chrome.

Très répandu dans la nature, c'est le 21<sup>ème</sup> élément le plus abondant dans la croûte terrestre avec 0.035% de  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Ses minéraux les plus importants sont la chromite  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  et la chromatite  $\text{CaCrO}_4$  [3].

Ses premières utilisations apparurent avec l'élaboration des pigments vers l'année 1800 en France, en Allemagne et en Angleterre. Après quelques années, le chrome a été largement utilisé dans diverses applications industrielles exploitant ses couleurs et aussi d'autres qualités telle que : sa solidité, sa dureté, sa résistance à la corrosion et les capacités oxydantes de ses formes [4].

Vu son grand nombre de qualités, le chrome est de plus en plus utilisé, dans le monde depuis sa découverte, par conséquent des quantités importantes de déchets chromés sont produits chaque année et rejetées dans l'environnement. En faible quantité, le chrome sous sa forme trivalent

est indispensable pour la vie humaine, par contre, une exposition répétée et régulière au chrome hexavalent peut induire une toxicité aigüe et grave pour la santé [5].

### I.1.1. Les propriétés physico-chimiques du chrome

#### I.1.1.1.2. Les propriétés physiques

Le chrome est un métal dur, d'une couleur gris acier –argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Sa masse atomique est de 51,996g/mol, sa densité de 7,14g/cm, son point de fusion est de 1840 °C et son point d'ébullition est de 2642 °C. Il appartient aux éléments de la première série du groupe (VIB) du tableau périodique, il existe sous plusieurs états d'oxydation : du Cr(0) de forme métallique jusqu'au Cr(VI) de forme anionique. Il est obtenu à partir du minerai par transformation successives en chromate, bichromate, puis en oxyde, ce dernier étant réduite au moyen de l'aluminium en poudre [6].

#### I.1.1.2.1. Les propriétés chimiques

Le chrome peut exister sous plusieurs formes chimiques avec des degrés d'oxydation s'étendant de 0 à +6. Dans l'environnement le chrome préexiste principalement sous deux formes stables, le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexavalent Cr(VI), espèces chimiques dont la présence est surtout liée à l'état oxydo-réducteur du milieu naturel [5].

#### I.1.1.2.1. Le chrome hexavalent

Dans le milieu naturel, le chrome(VI) est fortement mobile, c'est un puissant oxydant, il présente une très grande solubilité qui lui confère cette grande mobilité en milieu aqueux, il se trouve essentiellement sous formes d'oxo-anions comme le montre la figure I.1 [7] :

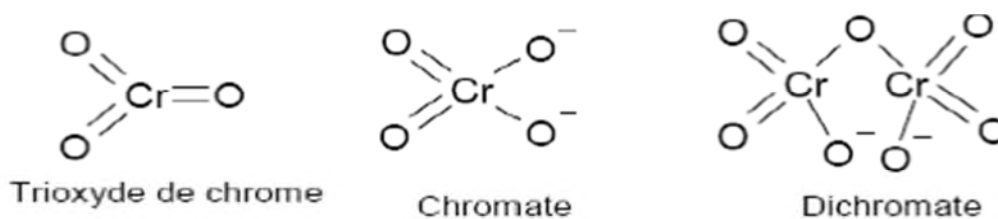


Figure I.1 : les différentes structures du chrome hexavalent [6]

### **I.1.2. Toxicité de chrome**

Le chrome sous la forme trivalente et à l'état de trace, et intervient dans diverses réactions biochimiques du métabolisme des glucides et des lipides principalement.

L'absorption excessive du chrome (III) peut aussi provoquer des problèmes de santé tout comme des perturbations du métabolisme en l'occurrence le diabète.

Les manifestations toxiques du chrome sont attribuées à la forme hexavalent qui provoque les diverses conséquences sur la santé même à de faibles concentrations. Les principales nuisances provoquées par le chrome hexavalent sont les phénomènes allergiques, les éruptions cutanées, les ulcères d'estomac et les effets cancérogènes [8].

### **I.1.3. Les applications du chrome**

Le chrome trouve plusieurs applications industrielles et joue un rôle important à savoir [6] :

#### **I.1.3.1. Dans le secteur métallurgique**

En métallurgie pour améliorer la résistance à la corrosion, et rajouter un fini brillant :

- Comme constituant d'alliage (par ex. dans l'acier inoxydable)
- Dans le plaquage au chrome (chromage).
- Dans l'aluminium anodisé.

#### **I.1.3.2. Dans l'industrie réfractaire**

L'industrie des matériaux réfractaire fait usage des chromites à forte teneur en aluminium et à teneur relativement faible en fer et en silice. Les réfractaires à base de chrome sont utilisés dans une variété de matériaux verre, ciment briques réfractaires pour hauts fourneaux, aciers et alliages au fer et nickel.

#### **I.1.3.3. Dans l'industrie chimique**

Actuellement, soixante-dix composés du chrome ont une utilisation commerciale ; seuls quelques-uns sont produits en grande quantité et on les rencontre dans les domaines suivants :

##### **I.1.3.3.1. Le tannage**

Introduit au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, il est fondé sur la tendance du Cr(III) à former des complexes stables avec les protéines.

Cette réaction rend le cuir résistant aux attaques bactériennes et augmente sa stabilité dans l'environnement ambiant. Les sulfates basiques de chrome utilisés sont produits directement à partir de bichromate de sodium ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).

#### **I.1.3.3.2. Les colorants (pigments, teintures)**

Les chromates et les oxydes sont utilisés dans les colorants et les peintures. Au début de XIX<sup>ème</sup> siècle, le chromate de plomb, d'un jaune vif, bien opaque et résistant à la lumière, est utilisé comme pigment, ses couleurs vont du jaune vert au jaune orangé mais ont l'inconvénient d'être toxiques.

#### **I.1.3.4. En médecine**

Le chrome peut être utilisé contre le diabète, mais son usage est controversé.

### **I.1.4. Les avantages et les inconvénients du chrome**

#### **I.1.4.1. Les avantages [9]**

- Une très bonne résistance à la corrosion et une bonne stabilité à haute température.
- Très bonne résistance à l'oxydation jusque à 700°C.
- Faible coefficient de frottement, très durs et excellente résistance à l'abrasion.
- Bonne conductivité électrique et thermique aussi une bonne adhérence surtout sur acier.

#### **I.1.4.2. Les inconvénients [10]**

- Rejet toxique dans l'environnement.
- Provoque des problèmes de santé comme les cancers de l'appareil respiratoire et des reins outre que ses propriétés cancérigènes, le chrome cause de sévères diarrhées, des ulcères, et irrite la peau et les yeux.
- Sa présence dans le sol peut inhiber la croissance des espèces végétales et des changements d'abondance des espèces et des modifications de la transformation de l'azote et des activités enzymatique.





## Chapitre II

### Généralités sur les membranes et les contacteurs membranaires

Les procédés membranaires font partie de nouvelles technologies qui peuvent jouer un rôle important dans le domaine de purification [11]. Ces procédés membranaires, utilisés depuis quelques années dans l'industrie (agroalimentaire, peinture, dessalement...), tendent à se développer actuellement dans le traitement des eaux.

L'élément le plus important est bien sûr la membrane elle-même. Au sens large, une membrane perméable est une interface séparant deux milieux, et contrôlant le transport des constituants d'une manière sélective. Elle peut être homogène ou composite, dense ou poreuse, isotope ou anisotrope, ionique ou neutre. Son épaisseur peut aller d'une centaine de nanomètres à plusieurs millimètres et le transport peut y avoir lieu par diffusion induit par des gradients de concentration, de pression, de potentiel électrique, ou de température. Le terme membrane inclut de ce fait une grande variété de matériaux et de structures [12].

Parmi les nouvelles opérations unitaires où des membranes sont mises en œuvre, les contacteurs membranaires jouent un rôle décisif dans cette stratégie. Le concept clé est d'utiliser une matrice solide (ou liquide), à base de polymère (ou céramique) hydrophobe (ou hydrophile) afin de créer une interface de transfert de matière et/ou de réaction entre deux phases [13].

#### II.1. Les membranes

##### II.1.1. Définition

Une membrane est une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, sélective, qui sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare figure II.1. La sélectivité correspond à l'ensemble des taux de perméabilité aux différentes substances contenues dans une solution. La force de transfert recouvre le gradient de pression, de concentration, d'activité, de potentiel électrique ou encore de température. De ce fait, les membranes incluent une grande variété de matériaux et de structures qui forment autant de possibilités de configuration et de classification [14].

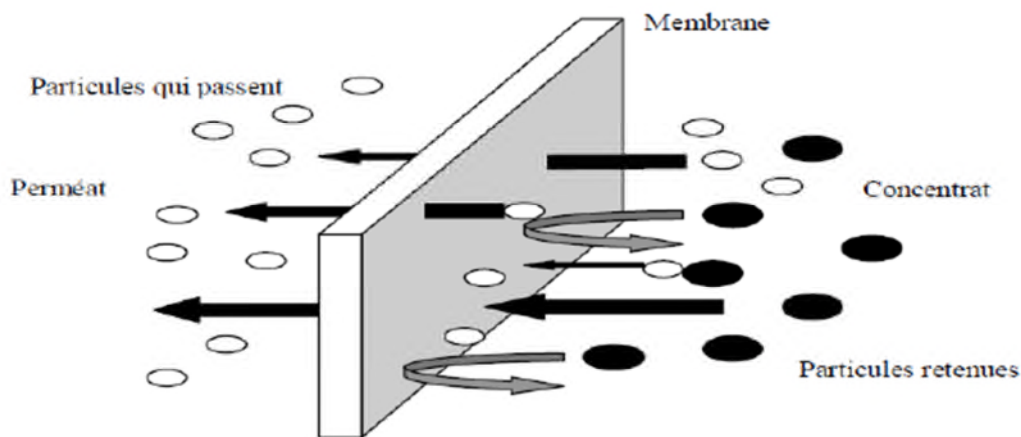


Figure II.1 : schéma d'une membrane sélective [15]

### II.1.2.Type des membranes

- Membrane solide.
- Membrane liquide.

#### II.1.2.1.Les membranes solides

Il existe une grande diversité de membranes solides dont on cite quelques-unes qui sont classées selon leur matériau et leur forme (liée à leur mode de fabrication) comme suit [16] :

- Membranes organiques.
- Membranes minérales ou inorganiques.
- Membranes composites.
- Membranes échangeuses d'ions.

#### II.1.2.2.Les membranes liquides

Elles se définissent comme une phase organique non miscible à l'eau séparant deux milieux aqueux [17]. Elles se comportent comme une barrière semi-perméable permettant la migration d'un ou plusieurs solutés contenus dans la phase source vers la phase réceptrice [18].

##### II.1.2.2.1. Choix de la membrane liquide

La membrane est utilisée pour isoler ou extraire une substance ou un groupe de substances d'un mélange. Elle est le principal facteur influençant l'efficacité de l'extraction.

Elle doit :

- être insoluble (ou peu soluble) dans l'eau, afin d'éviter la perte de membrane dans la phase aqueuse.
- avoir une bonne stabilité chimique (être chimiquement inerte et thermiquement stable).

- avoir une viscosité plutôt faible, afin de ne pas limiter le transfert de matière.
- avoir une faible tension interfaciale, afin d'assurer un bon contact entre les phases.
- avoir une pression de vapeur saturante faible.
- n'être ni toxique, ni inflammable.
- avoir une densité différente par rapport à celle de l'eau, afin que la phase aqueuse et la phase organique puissent se séparer par simple décantation [19].

#### II.1.2.2.2 .Types de membranes liquides

Il existe trois types de membranes liquides : volumiques, à émulsion et supportée [18].

##### II.1.2.2.2.1. Membrane liquide épaisse ou volumique (MLV)

Ce type de membrane liquide est utilisé à l'échelle du laboratoire dans le but de tester de nouveaux procédés séparatifs ou bien d'améliorer l'efficacité des systèmes déjà existants. La figure II.2 montre une cellule présentant une membrane liquide épaisse.

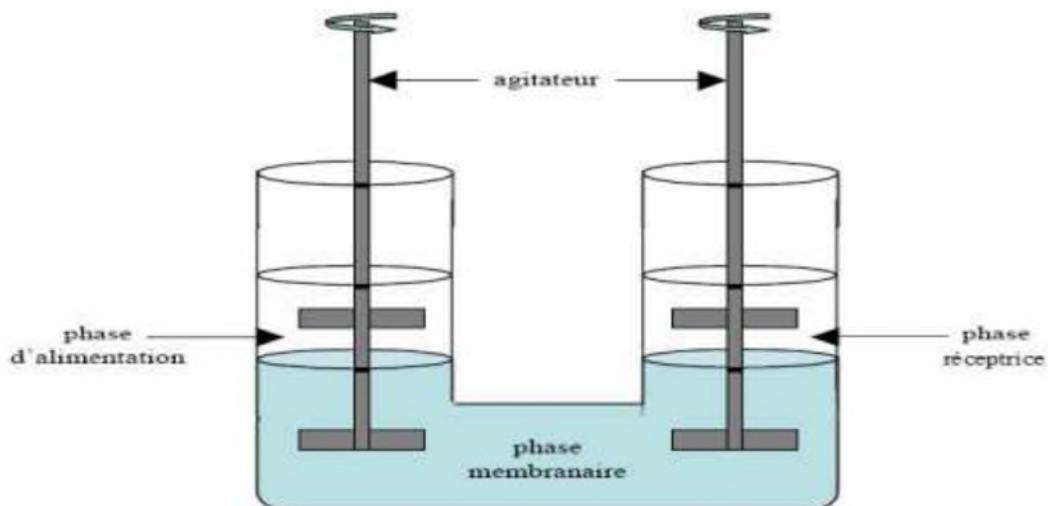


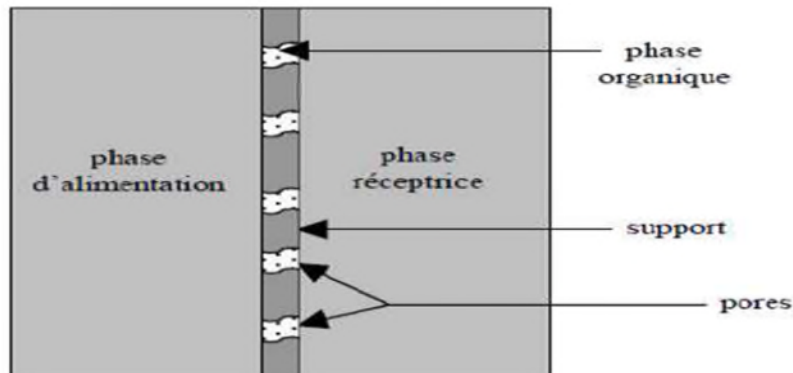
Figure II.2 : Membrane liquide volumique [20]

La phase membranaire est constituée d'un transporteur spécifique dissous dans un solvant organique. Cette phase membranaire est mise en contact avec les deux phases aqueuses (alimentation et réceptrice), qui sont agitées séparément afin d'éviter leur mélange.

Ce type de membrane a été utilisé pour l'élimination des métaux toxiques et le transport des cations métalliques tels que le chrome et le cadmium [20].

##### II.1.2.2.2.2. Membrane liquide supportée (MLS)

Une membrane liquide supportée figure II.3 est un système constitué d'un support polymère microporeux inerte où les pores sont imprégnés avec un solvant organique immiscible à l'eau et contenant un ligand hydrophobe adéquat comme transporteur des espèces chimiques à séparer.



**Figure II. 3: Membrane liquide supportée [15]**

Elles sont applicables à la séparation et à la concentration de métaux toxiques à partir de solutions aqueuses diluées. Elles ont fait l'objet de plusieurs études [18].

#### II.1.2.2.3. Membrane liquide émulsionnée

Grâce à cette technologie, les solutés sont non seulement retirés, mais aussi concentrés. Certains types de produits chimiques qui peuvent être retirés ou récupérés à partir des flux industriels utilisant MLE sont des acides organiques. Des phénols, crésols et des amines, ainsi que des ions métalliques tels que le plomb, le cuivre, le cadmium et le mercure.

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

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

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) [21].

### **II.1.3. Application des procédés membranaires**

Le nombre d'applications des membranes liquides est très important et cela dans plusieurs domaines tels que :

#### **II.1.3.1. En industrie chimique pour la séparation et la récupération des différents composés organiques ou minérales tels que**

- Séparation et extraction des dérivés aromatiques.
- Récupération du phénol.
- Transport des peptides.
- Séparation du fructose à partir d'un mélange de sucre.
- Transport et extraction des sucres.
- Transport des colorants textiles à partir des huiles végétales.
- Séparation d'énantiomères d'acides aminés.
- Séparation du lignosulfonate (sous-produit issu de la production de pâte de bois).
- Dessalement de l'eau de mer [6].

#### **II.1.3.2. Séparation des gaz**

- Séparation du biohydrogène à partir de mélange de gaz.
- Séparation du CO<sub>2</sub> et du méthane.
- En industrie pétrochimique pour la séparation d'un mélange propylène/propane [6].

#### **II.1.3.3. Traitement des eaux**

Ces dernières années, les membranes liquides ont suscitées un intérêt dans le domaine de traitement des eaux polluées par les métaux lourds dans différents effluents industriels :

- L'industrie nucléaire pour la séparation et/ou la concentration d'éléments radioactifs.
- La récupération des traces d'éléments précieux.
- L'extraction des métaux toxiques à partir des eaux usées industrielles [6].

#### **II.1.4. Avantages**

Les techniques de membranes peuvent fournir des avantages clairs et importants par rapport aux autres techniques d'extraction telle que l'extraction liquide-liquide (ELL) ou l'extraction en phase solide (EPS), en particulier ; la sélectivité, la puissance d'enrichissement et le potentiel d'automatisation [21].

## **II.2. Les contacteurs membranaires à extraction liquide- liquide sans dispersion de phase**

### **II.2.1.Extraction liquide-liquide**

#### **II.2.1.1. Définition**

L'extraction liquide-liquide appelée aussi extraction par solvant, est une méthode physico-chimique de séparation et de concentration d'éléments chimiques. Elle est basée sur la distribution d'un soluté métallique entre deux phases liquides non miscible dont l'une est aqueuse et l'autre organique. La phase organique constituée par un ou plusieurs extractants dissous dans un diluant est encore appelée solvant. C'est une méthode de choix qui permet de résoudre plusieurs problèmes de séparation et de purification des métaux grâce à son efficacité et sa sélectivité [22].

#### **II.2.1.2.Paramètres d'extraction liquide-liquide**

L'extraction est conditionnée par différents paramètres physiques telles que la température et l'agitation. Elle dépend aussi d'un certain nombre de paramètres chimiques liés à la phase organique (nature du diluant, concentration et nature de l'extractant) et à la phase aqueuse (concentration et nature des ions métalliques) [23].

##### **II.2.1.2.1.Diluant**

Les diluants utilisés en extraction liquide-liquide des éléments à partir milieu aqueux doivent être fortement hydrophobes pour que leur miscibilité avec les phases aqueuses soit la plus faible possible, ils sont aussi caractérisés par d'autres propriétés [23].

##### **II.2.1.2.2.Extractant**

Il s'agit de l'agent d'extraction appelé aussi complexant. Les extractants sont généralement des composés organiques caractérisés par un poids moléculaire très élevé et une solubilité élevée en phase organique et très faible dans l'eau. Ils sont responsables du transfert de masse entre les phases grâce à leur forte sélectivité vis-à-vis du soluté à extraire. Il existe sous forme de liquide visqueux comme le (D2EHPA) ou même solide comme le (HPBI). Le choix d'un extractant est une étape déterminante pour réaliser une extraction efficace [23].

### II.2.1.3. Sélectivité

Le terme de sélectivité peut signifier deux choses légèrement différentes dans le contexte actuel de la préparation d'échantillon de petites molécules dans les matrices biologiques et environnementales. La première considération est la discrimination entre différentes petites molécules et la seconde est la discrimination entre petites et grandes molécules, généralement dans l'objectif d'éliminer les grandes molécules et récupérer les petites. Donc, il est évident qu'il y aurait un grand nombre de possibilités pour accorder les procédés de transport membranaire. Il est également clair que pour plusieurs raisons, généralement les macromolécules, ne seraient pas extraites du tout par MLS. Plusieurs macromolécules biologiques sont chargées dans la plupart des conditions et donc non extractibles. Une situation similaire existe avec, les composés humiques, présents dans les échantillons environnementaux (par exemple l'eau). Bien sûr les macromolécules non chargées complètement existent aussi, mais néanmoins, ces composés ont du fait de leurs tailles, des propriétés de transport, qui rendent leur transport à travers une MLS excessivement lent [24,25].

### II.2.1.4. Applications de l'extraction liquide – liquide

L'extraction liquide-liquide est une méthode de séparation et de purification efficace et économique. Elle offre une alternative pour la récupération et l'élimination des différents ions métalliques contenus dans les effluents industriels.

En plus des applications industrielles, elle peut être aussi appliquée à divers domaines. Dans le domaine de traitement des effluents industriels pour l'extraction des métaux toxiques tels que :

- La récupération du chrome(VI) à partir des solutions acides par le TPP et par l'alamine 336(V).
- Extraction de chrome(VI), de Mo(V) et de W(VI) contenant dans une solution d'acide sulfurique par une amine primaire.
- L'extraction de Hg(II) à partir d'une solution d'acide chlorhydrique par l'Aliquat 336 [22].

### II.2.1.5. Inconvénients de l'extraction liquide-liquide [26]

- Nécessite de grands volumes de solvants.
- Le solvant ne doit pas être miscible avec l'eau.
- Difficile à automatiser.

## II.2.2. Contacteur membranaire

### II.2.2.1. Définition

Le terme “contacteur membranaire” est employé pour identifier des systèmes de membrane utilisés pour “maintenir deux phases en contact”. Contrairement à l'idée préconçue qualifiant les membranes comme de moyens permettant d'effectuer des séparations par leurs sélectivité, les contacteurs membranaires n'offrent aucune sélectivité pour une espèce particulière par rapport à une autre, mais agissent simplement comme une barrière entre les phases mises en jeu, permettant ainsi leur contact à travers une aire interfaciale bien définie. La membrane peut être définie comme une barrière semi-perméable de quelques centaines de nanomètres de quelques millimètres d'épaisseur séparant ainsi deux compartiments, et permettant le passage préférentiel d'une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert [27,28].

### II.2.2.2. Géométrie des modules

Afin d'être utilisées à l'échelle industrielle ou au laboratoire, les membranes doivent être montées dans des supports appelés modules. Différentes géométries de modules ont été commercialisées : modules spiralés, plans, fibres creuses, tubulaires. Leur utilisation est fonction de leur application, de leur facilité de montage et de nettoyage, de la maintenance [13].

#### II.2.2.2.1. Module plan

Les modules plan figure II.4 de type filtre-presse sont les plus anciens donc les plus simples. Les membranes sont empilées en mille-feuilles séparées par des cadres intermédiaires qui assurent la circulation des fluides. La surface de contact effective d'un module plan est de l'ordre de  $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$  [13].



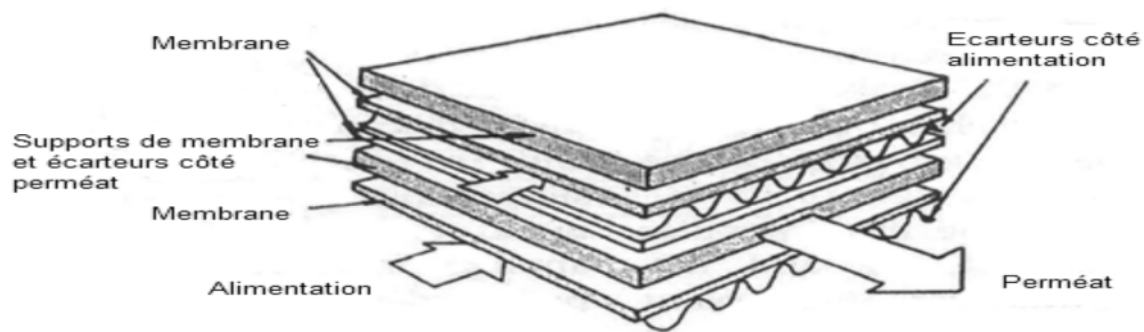


Figure II.4: les modules plans [13]

#### II.2.2.2. Les modules spiraux

Une membrane plane est enroulée sur elle-même autour d'un tube poreux qui recueille le filtrat. On obtient ainsi un cylindre multicouche où le perméat s'écoule selon un chemin spiralé vers le tube poreux tandis que l'alimentation circule axialement dans les canaux figure II.5 [29].

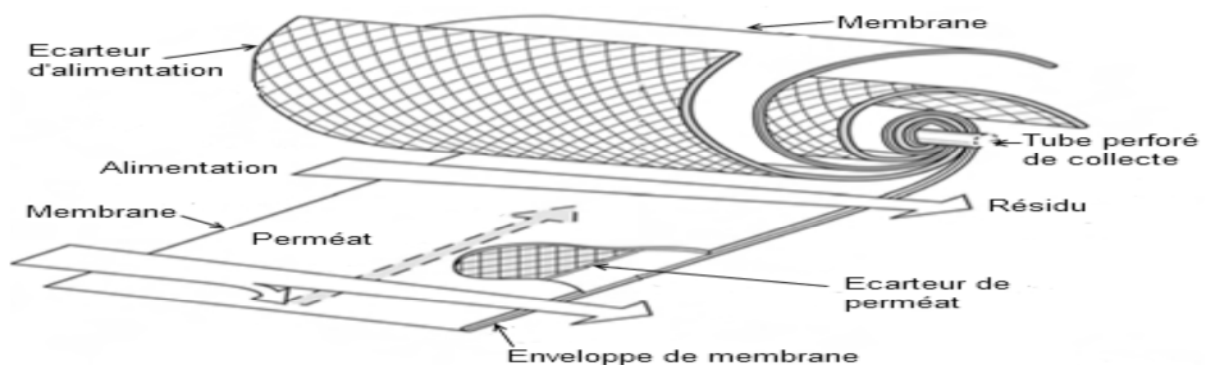


Figure II.5 : les modules bobinés en spirale [13]

#### I.2.2.2.3. Les modules à fibres creuses

Les modules à fibres creuses figure II.6 rassemblent en faisceau un ensemble de fibres creuses de diamètre externe inférieur à environ 1 millimètre. Cette configuration leur procure la plus forte densité d'écoulement possible. La surface de contact effective d'un module fibres creuses est de l'ordre de 5 à 10 000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> [13].

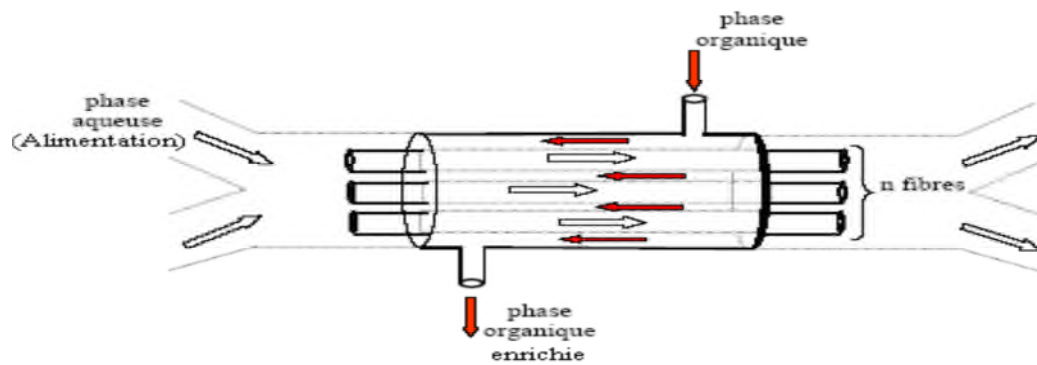


Figure II.6 : les modules à fibres creuses [29]

#### II.2.2.2.4. Les modules tubulaires

Les modules tubulaires sont constitués par un faisceau de tubes de 4 à 25 mm de diamètre intérieur figure II.7. Ils sont basés sur une technologie simple, facile d'utilisation et de nettoyage, mais ils sont grands consommateurs d'énergie pour une faible surface d'échange par unité de volume. La surface de contact effective d'un module tubulaire est de l'ordre de  $1\ 000\ \text{m}^2/\text{m}^3$  [13].

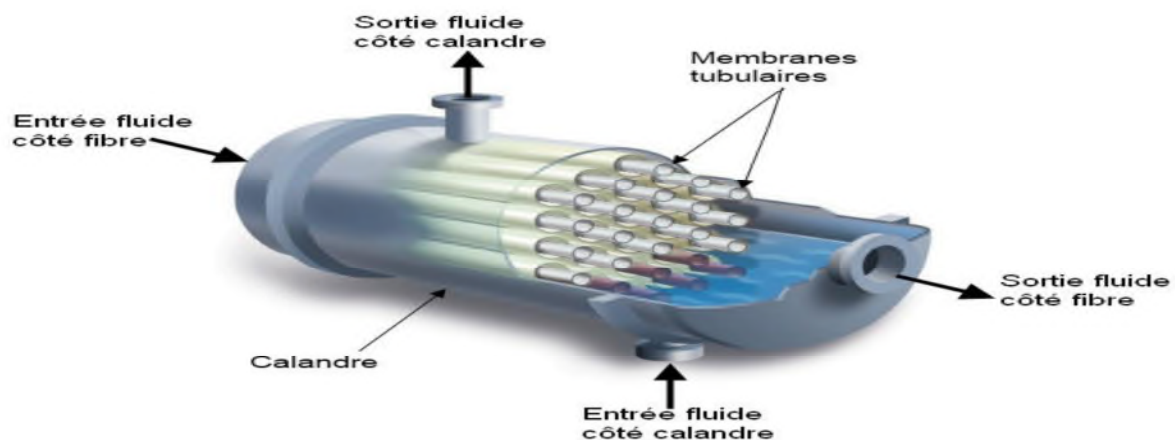


Figure II.7: les modules tubulaires [13]

#### II.2.2.3. Choix du matériau

Le choix du polymère constituant la membrane est un des paramètres clé de la conception d'une unité de contacteur membranaire. Ce choix est directement lié à la durée de vie du procédé. Quelle que soit l'utilisation qui en est faite, la membrane est toujours choisie pour une ou plusieurs des propriétés suivantes :

- Sa résistance chimique.

- Sa résistance thermique.
- Sa résistance mécanique.

Ainsi, le polymère constituant la membrane est choisi pour :

- Sa perméabilité : sa capacité à se laisser traverser par une espèce. Cette propriété est surtout importante lorsque les membranes utilisées sont des fibres denses ou des fibres composites.
- Son inertie vis-à-vis des fluides en contact : absence de réaction chimique entre le polymère et chacune des phases.
- Sa résistance mécanique.
- Sa résistance au mouillage : sa capacité à limiter l'entrée du liquide dans ses pores. Cette propriété est liée à l'hydrophobicité du matériau [30].

#### **II.2.2.4. Propriétés hydrophobes et hydrophiles des membranes**

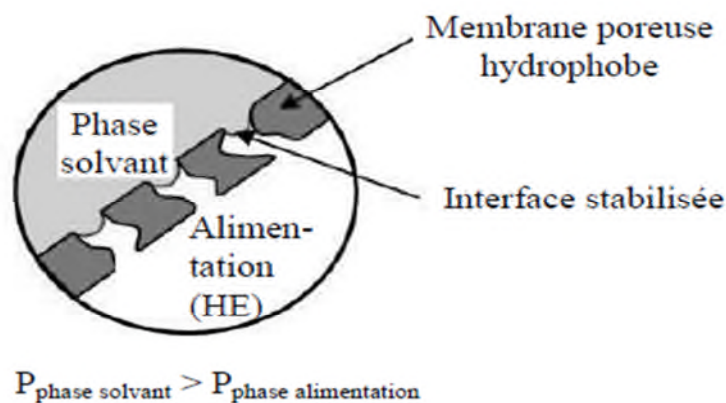
Généralement microporeuses et symétriques, les membranes peuvent être hydrophobes ou hydrophiles. Les deux phases étant séparées par la paroi membranaire, aucun mélange ni phénomène de dispersion ne se produisent entre elles, et les espèces sont transférées d'une phase à l'autre seulement par diffusion. Dans le cas des matériaux hydrophobes, les pores de la membrane peuvent être remplis de gaz, car la phase aqueuse ne peut pas pénétrer dans les pores. Il est possible, ainsi, de définir l'aire de contact par rapport à l'embouchure des pores. Afin d'éviter le mélange des deux phases, un contrôle rigoureux des pressions dans les deux compartiments s'avère impératif. Tout d'abord, la pression de la phase aqueuse doit être égale ou supérieure à la pression de la phase de mouillage. Cela permet d'écartier toute éventualité de dispersion d'une phase vers l'autre.

En outre, l'aire interfaciale ne peut être établie à l'embouchure des pores que si la pénétration de la phase aqueuse dans les pores de la membrane est évitée [13].

#### **II.2.2.5. Principe de l'extraction liquide-liquide à membrane**

Le principe de la technique est identique à celui de l'extraction liquide-liquide et présente la spécificité d'une interface stabilisée dans les pores d'une membrane. La membrane a uniquement un rôle de support permettant la stabilisation de l'interface et n'apporte pas de sélectivité. Les pores de la membrane sont remplis par l'une des

deux phases (dite phase mouillante) en fonction de l'affinité entre le matériau et le liquide figure II.8. Afin d'éviter le passage de la phase mouillante au travers de la membrane et par conséquent l'apparition d'une émulsion dans l'autre phase, une légère surpression est appliquée côté liquide non mouillant afin de stabiliser l'interface. Les contacteurs membranaires sont particulièrement adaptés aux systèmes qui ont tendance à former des émulsions stables. Il s'agit d'un avantage considérable puisque aucune étape supplémentaire de séparation des phases, par décantation ou centrifugation, n'est nécessaire [31].



**Figure II.8: Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide à membrane [3]**

#### II.2.2.6. Transfert de matière dans les contacteurs membranaires

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

Le coefficient de transfert de matière  $K$  est une grandeur très utilisée dans la littérature pour rendre compte des performances d'une séparation et pour le dimensionnement des équipements. Contrairement au flux, ce paramètre ne dépend ni de la force motrice, ni de la surface d'échange. La géométrie du système choisi (fibres creuses ou membrane plane) ainsi que les conditions opératoires (débits, conditions hydrodynamiques) ont une forte influence sur  $K$  [31].

**II.2.2.7. Avantages et limites des contacteurs membranaires**

- les débits d'alimentation et de solvant sont flexibles et peuvent être mis en œuvre indépendamment l'un de l'autre.

- Avoir une aire interfaciale entre les deux fluides constante et connue dès que l'on connaît la porosité de la membrane.

-les contacteurs membranaires pourraient offrir des perspectives intéressantes quant à l'intensification du procédé par leur flexibilité, leur modularité et l'élargissement du choix des solvants [31].

Par ailleurs, les contacteurs membranaires sont des systèmes compacts avec des surfaces spécifiques pouvant atteindre  $3000 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$ . D'une manière générale, les modules sont en général 5 à 20 fois plus petits que les systèmes dispersifs [32]. La durée de vie de la membrane est limitée comme elle présente des risques d'encrassement très élevés qui nécessite parfois des prétraitements en amont du processus.

**CHAPITRE II**  
**GENERALITES SUR LES MEMBRANES ET LES CONTACTEURS**

# CHAPITRE III

## LES PLANS D'EXPERIENCES

## Chapitre III

### Les Plans d'expériences

La plupart des ingénieurs et techniciens améliorent leurs produits ou leurs processus de production à partir des expériences. Malheureusement, les stratégies couramment utilisées, pour mener ces expériences sont souvent coûteuses et peu performantes et elles conduisent à de nombreuses expériences difficiles exploitables. Pour toutes ces raisons, de nombreux ingénieurs et techniciens font appel à la planification des expériences [33]. Cette méthode permet d'assurer la qualité des résultats de l'expérience tout en apportant le maximum de renseignements pour un minimum d'expérience à réaliser [34].

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [35]. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt,  $y$ , et des variables,  $x_i$ . Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type [33]:

$$Y=f(x)$$

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

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

Dans le but de répondre à des préoccupations liées à la recherche d'un modèle, différents groupes de plans sont mis en œuvre [36].

#### III.1.Présentation des plans d'expériences

##### III.1.1.Principe

La technique des plans d'expériences va permettre de répondre à nos exigences. En effet, son principe consiste à faire varier simultanément les niveaux de un ou plusieurs facteurs (qui sont des variables discrètes ou continues) à chaque essai.



Ceci va permettre 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.

Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats. Il existe actuellement un nombre important de plans différents.

Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers. On peut cependant, diviser les plans d'expériences en deux grandes catégories [33] :

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

### III.1.2. Variables naturelles (réelles) ou facteurs

Ces facteurs étudiés sont notés  $Z_j$  ( $j = 1$  à  $k$ ,  $k$  le nombre de facteurs). Lorsque la variable naturelle  $Z_j$  prend deux niveaux dans une expérimentation, on convient de désigner par  $Z_j$  (min) son niveau inférieur et par  $Z_j$  (max) son niveau supérieur [33].

### III.1.3. 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).comme indiqués sur la figure III.1 [33].

### III.1.4. Formules de codage

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

La formule permettant le passage des variables réelles aux variables codées est [37,38] :

$$x_j = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j}, \quad j=1, 2, \dots, k \quad (1)$$

$$\text{Ou : } Z_j^0 = \frac{Z_{j\max} + Z_{j\min}}{2} \quad \text{et} \quad \Delta Z_j = \frac{Z_{j\max} - Z_{j\min}}{2}$$

Avec :

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

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

$Z_1^0, Z_2^0, \dots, Z_k^0$ : Variables réelles correspondantes au centre du plan ou parfois niveau fondamental.

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

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

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

$k$ : le nombre de facteurs indépendants

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

La théorie des plans d'expériences utilise une définition différente pour les « variables centrées réduites ». Pour éviter toute confusion, précisons en le sens : Soit  $Z$  une variable qui au cours de l'expérimentation prend les valeurs extrêmes  $Z_{min}$  et  $Z_{max}$ , on fera correspondre à ces deux valeurs d'origine les variables centrées réduites  $-1$  et  $+1$  respectivement figure III.1 [39].

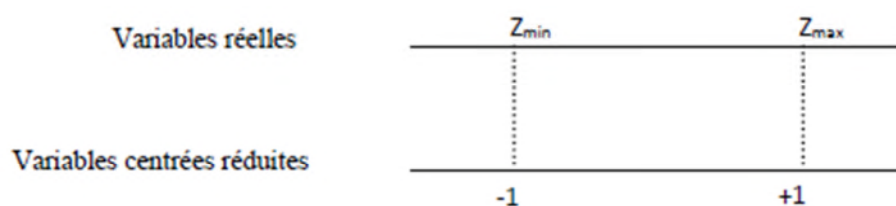


Figure III.1: Variables centrées réduites [33]

### III.2. Modélisation par les plans d'expériences

La modélisation est l'objet même des plans d'expériences. Elle permet une fois que les facteurs influents sont identifiés, de trouver l'équation ou la fonction qui décrit au mieux les variations du phénomène étudié en fonction de ces facteurs [33,40].

Toute réponse expérimentale peut être écrite sous la forme suivante :

$$y = f(Z_1, Z_2, \dots, Z_k) + \varepsilon \quad (2)$$

Où :

$y$  : Réponse expérimentale.

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

$\varepsilon$  : erreur expérimentale.

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

Cette fonction, inaccessible par l'expérience, ne peut être qu'estimée par lissage à l'aide de polynômes. L'idée de base présidant à ce choix étant qu'au voisinage d'un point, toute fonction peut être développée en série de Taylor et donc remplacée par un polynôme.

L'équation de régression obtenue sur la base de l'expérience, s'écrit sous la forme suivante [33, 37, 40] :

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{\substack{u,j=1 \\ u \neq j}}^k b_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 \quad (3)$$

Où : les  $x_j$  sont les coordonnées des facteurs exprimées en variables centrées réduites, ( $j=1, \dots, k$ ).  $\hat{y}$  est l'estimée (valeur prédite par le modèle) de  $y$  (valeur expérimentale). Chaque valeur expérimentale  $y_i$  est sujette aux erreurs aléatoires  $\varepsilon_i$  à distribution normale telle que

$$y_i = \hat{y}_i + \varepsilon_i \quad (4)$$

Avec:

$b_0$  : terme constant de l'équation de régression.

$b_j$  : effets linéaires.

$b_{uj}$  : effets d'interactions.

$b_{jj}$  : effets quadratiques.

Les coefficients de l'équation sont déterminés par la méthode des moindres carrés à partir de la condition :

$$\varphi = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 = \text{valeur minimale} \quad (5)$$

Où  $N$  est l'étendue de l'échantillon pris sur l'ensemble des valeurs des paramètres à analyser.

### III.2.1. Matrice d'expériences

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

### III.2.2. Plans factoriels complets à deux niveaux

Ce sont les plus utilisés car les plus simples et les plus rapides à mettre en œuvre. Ils sont notés  $2^k$  où le 2 correspond aux niveaux maximal et minimal qui délimitent le domaine d'étude d'un facteur et  $k$  est le nombre de facteurs étudiés. Le nombre d'essais  $N$  se calcule d'après la formule suivante :  $N = 2^k$ . Le principe consiste alors à répartir, de façon optimale, les essais dans le domaine expérimental [33].

L'hypothèse de base est d'assigner à chaque facteur sa valeur codée. Il est donc plus facile, à partir de cette hypothèse, de passer par une matrice d'expérience permettant de planifier les différents essais à réaliser [41].

#### III.2.2.1. Avantages et inconvénients des plans factoriels complets

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

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

Le seul inconvénient de ces plans est qu'ils obligent rapidement à faire beaucoup d'essais. Par exemple, pour étudier simplement six facteurs il faut réaliser 64 expériences. Ce qui est prohibitif. Cela est d'autant plus regrettable que l'on s'aperçoit souvent, au moment de l'interprétation, que beaucoup d'essais ont été réalisés pour rien. En effet, de nombreuses interactions sont nulles et certains facteurs sont sans influence. C'est pour pallier cet inconvénient que les plans factoriels fractionnaires ont été développés [33].

### III.2.3.Plans factoriels fractionnaires

Les plans fractionnaires ont été conçus pour remédier à l'inflation rapide du nombre d'essais dans les plans complets.

L'objectif des plans fractionnaires consiste à réduire le nombre d'expériences à réaliser par rapport au nombre maximum donné par le plan complet. Les plans fractionnaires 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  $2^{k-1}$  ( $p$  entier) pour indiquer un plan fractionnaire issu du plan complet  $2^k$  avec  $k$  facteurs à 2 niveaux.

Néanmoins les plans fractionnaires nécessitent une phase de conception plus longue car l'interprétation qui résultera des résultats dépend essentiellement du choix de  $p$ . Plus le nombre  $p$  augmente, plus la charge expérimentale va diminuer mais au détriment d'un risque de plus en plus grand sur la qualité des informations tirées du plan. Il faudra donc évaluer les risques avant de démarrer l'expérimentation et les minimiser en construisant le plan fractionnaire adéquat. C'est le pari du plan fractionnaire [36].

### III.2.4. Analyse statistique

#### III.2.4.1. Vérification de la signification des coefficients [38,39]

- Cas où chaque essai est répété  $m$  fois

On détermine la moyenne des résultats des essais parallèles :

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m} \quad i=1, 2, \dots, N \quad (6)$$

Puis les variances de sondage :

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

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

$$S_{repr}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N} \quad (8)$$

- 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 :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad (9)$$

Avec :

$f = (n_0 - 1)$  degrés de liberté

$\bar{y}_0$  La moyenne sur les mesures au centre

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \quad (10)$$

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. Un coefficient est dit significatif, s'il est, pour un risque donné, significativement différent de zéro. On testera donc l'hypothèse :

$H_0 = \langle b_j = 0 \rangle$

contre l'hypothèse :  $H_1 = \langle b_j \neq 0 \rangle$

Pour ce faire, on calcule le rapport :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{bj}} \quad (11)$$

Où :

$t_j$  suit une loi de student

$b_j$  le jème coefficient de l'équation de régression

$S_{bj}$  est l'écart quadratique moyen qui est défini dans le cas d'un modèle du premier degré par :

$$S_{bj} = \frac{S_{rep}}{\sqrt{N}} \quad (12)$$

Pour un niveau de signification  $\alpha$  et un nombre de degrés de liberté  $f$  ( $n_0 - 1$ ), la table de Student relative à un test bilatéral permet d'accéder à la valeur de  $t_\alpha$  ( $f = n_0 - 1$ ).

Si :

- .  $t_j > t_{\alpha}(f)$ , on rejette  $H_0$  au risque accepté.
- .  $t_j < t_{\alpha}(f)$ , on accepte  $H_0$  au risque accepté.

Si l'hypothèse  $H_0$  est acceptée, cela veut dire que le coefficient en question n'est pas significativement différent de zéro au risque  $\alpha$  et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

### III.2.4.2. 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 [37,39].

#### III.2.4.2.1. Recherche de biais du modèle

Le test de Fisher Snedecor consiste à comparer la variance résiduelle  $S_{rés}^2$

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-1} \quad (13)$$

Avec :

(N-1) le nombre de degrés de liberté (l étant le nombre de coefficients significatifs) à la variance de reproductibilité  $S_{rep}^2$

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad (14)$$

Si  $F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} < F(0,95, N-1, n_0-1)$ , alors la variance résiduelle peut être considérée comme non significativement différente de la variance aléatoire au centre du domaine et nous concluons à l'absence de biais. Ce résultat signifie que la part des variations de  $y$  non expliquée par le modèle est aléatoire.

#### III.2.4.2.2. Test de signification de la régression

Lorsque le modèle est sans biais, nous pouvons effectuer le test de signification de la régression. La part des variations de  $y$  expliquée par la régression est-elle significativement plus grande que la part due aux variations aléatoires.

Pour répondre à cette question, il suffit de calculer le rapport suivant :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / l - 1}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / N - l} \quad (15)$$

Avec :

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (16)$$

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

#### III.2.4.2.3. Coefficient de détermination

Appelé aussi coefficient de corrélation, il est défini par :

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

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (17)$$

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

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{l-1}{N-l} \quad (18)$$

Où  $\bar{R}^2$  est la valeur corrigée du coefficient de régression multiple. Plus le coefficient de détermination est proche de 1, plus le modèle est représentatif c'est-à-dire, meilleur [39, 40].

#### III.2.4.2.4. Analyse des résidus

Un résidu est la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculée. L'analyse des résidus consiste à porter ces derniers en fonction des réponses prédites ou en fonction d'autres grandeurs. On peut ainsi détecter s'il existe une relation entre les résidus et la grandeur portée en abscisse. On doit arriver à des diagrammes ne laissant apparaître aucune relation ou tendance entre les grandeurs étudiées [39].



### III.3. Plan central composite

Le plan composite central s'avère très intéressant d'un point de vue expérimental car celui-ci est basé sur un plan factoriel ( $2k$ ) complété par un plan en « étoile » où chaque facteur varie un par un à une distance  $\alpha$  du centre (les autres facteurs sont au centre du domaine). Il permet ainsi à partir d'un plan factoriel d'évaluer progressivement vers un plan en surface de réponse [36].

#### III.3.1. Propriétés des plans composites

##### III.3.1.1. Modèle mathématique postulé

Le modèle mathématique construit à l'aide des plans composites est un polynôme du second degré avec interactions. On ne conserve, en général, que les interactions d'ordre deux [39]. Ainsi pour deux facteurs ( $k = 2$ ), l'équation de régression s'écrit :

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + \varepsilon$$

##### III.3.1.2. Critères d'optimalité

- Les coordonnées des points en étoiles dépendent du critère d'optimalité recherché (disposition optimale des points expérimentaux) lesquels dépend des caractéristiques de l'étude et des objectifs à atteindre. En générale, les critères de « presque orthogonalité » ou « d'isovariance par rotation » sont retenus.
- le plan composite satisfasse le critère d'isovariance par rotation si on place les points en étoiles à une distance  $\alpha$  égale à la racine quatrième du nombre de points du plan factoriel.

$$\alpha = n_f^{1/4} \quad (19)$$

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

$$\alpha = \left( \frac{n_f(\sqrt{n} - \sqrt{n_f})^2}{4} \right)^{1/4} \quad (20)$$

- critère de précision uniforme est obtenus quand la variance de la réponse prédite est constante à l'intérieure du domaine le tableau III.1 regroupé les valeurs de  $\alpha$  et  $n_0$  en fonction de différentes critères d'optimalité :

**Tableau III.1 : Valeurs de  $\alpha$  et de  $n_0$  selon les propriétés recherchées pour le plan composite**

K		2	3	4	5	5	6	6
					$(2^5)$	$(2^{5-1})$	$(2^6)$	$(2^{6-1})$
$n_0$	<i>Orthogonalité</i>	8	8	8	8	8	8	8
	Précision uniforme	5	5	5	5	5	5	5
	Isovariance par rotation	$\geq 1$	$\geq 1$	$\geq 1$	$\geq 1$	$\geq 1$	$\geq 1$	$\geq 1$
A		1.410	1.680	2.000	2.380	2.000	2.380	2.380
N	Orthogonalité	16	16	16	16	16	16	16
	Précision uniforme	13	13	13	13	13	13	13

# **Chapitre IV**

## **Techniques et mise en œuvre expérimental**

## Chapitre IV

## Techniques et mise en œuvre expérimental

Dans ce chapitre, nous présentons les produits chimiques, le matériel ainsi que la méthode d'analyse utilisée pour le suivi de l'extraction du chrome .enfin, nous détaillerons la procédure expérimentale utilisée au cours de ce travail sur l'extraction du chrome (VI) par la méthode d'extraction liquide-liquide sans dispersion de phase.

## IV.1.Présentation des produits chimiques et matériels

## IV.1.1. Produit chimique

## IV.1.1.1. L'extractant Aliquat-336

Comme extractant nous avons utilisé le chlorure de méthyltrioctylammonium commercialisé sous le nom Aliquat 336, c'est un liquide jaunâtre visqueux incolore de:

- masse moléculaire de 404,16g /mol.
- densité de 0,884.
- point d'ébullition de 225°C.

Aliquat 336 est insoluble dans l'eau mais soluble dans les solvants organiques. Il est composé d'un cation organique associé à un chlorure comme montre la figure IV.1 [15].

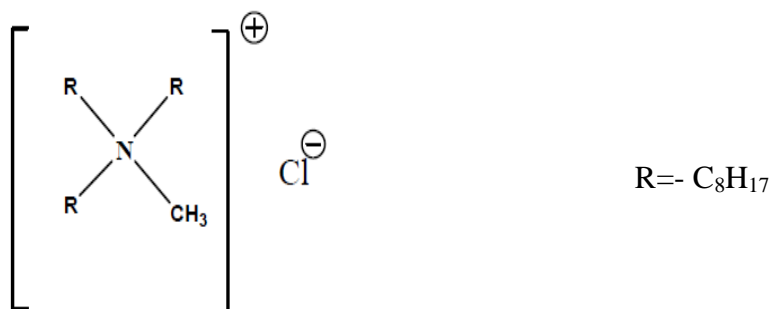


Figure.IV.1 : le N-méthyl-N, N-dioctyloctane-1-chlorure d'ammonium [15]

#### IV.1.1.2. Le kérosène

Le kérosène est mélange d'hydrocarbures contenant des alcanes ( $C_nH_{2n+2}$ ) de formule chimique allant de  $C_{10}H_{22}$  à  $C_{14}H_{30}$ . Issu de raffinage de pétrole est qui est caractérisé par :

- Sa densité  $0.79 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ .
- Sa Viscosité  $1.24 \text{ (Pa/s)}$ .
- Sa Surface de tension  $25.3 \text{ (N/m)}$ .
- Non miscibles à l'eau.

#### IV.1.1.3. La solution Cr(VI)

Le chrome est l'élément chimique de symbole Cr et de numéro atomique 24. Le chrome fait partie de la famille des métaux de transition. C'est un métal dur, d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion. Comme tous les éléments de transition, il existe sous plusieurs états d'oxydation depuis Cr(0) jusqu'à Cr(VI). Naturellement le chrome se trouve sous différentes formes comme le dichromate de potassium de formule chimique  $K_2Cr_2O_7$  C'est un réactif, soluble dans l'eau [10].

- Sa masse moléculaire de  $294,18 \text{ g/mol}$ .
- Sa pureté de  $98 \%$ .

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

#### IV.2.2. Procédure de l'extraction

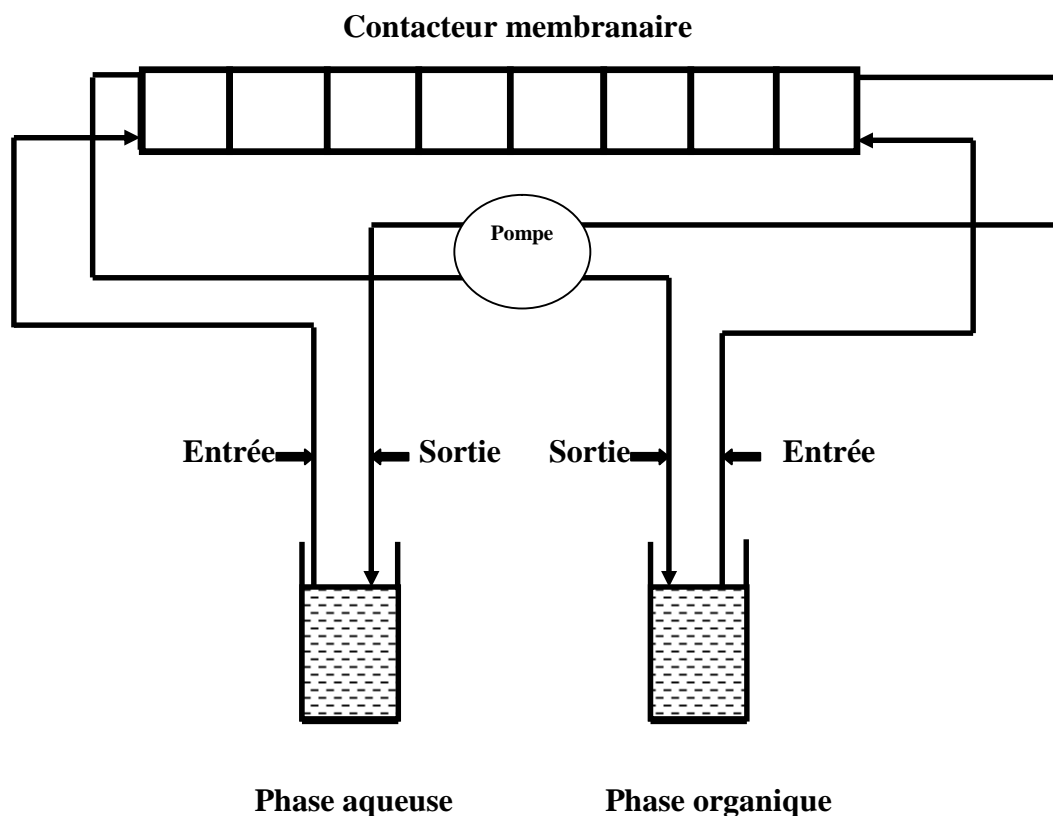
Les expériences d'extraction liquide - liquide avec membranes plan sont réalisées en faisant circuler les deux phases aqueuses et organiques à contre-courant. La circulation des deux phases est régulée par une pompe.

Pour maintenir l'interface phase aqueuse –phase organique stable on a travaillé sous pression atmosphérique (0 bar) et un débit constant de  $0.28 \text{ ml/s}$ .

Avant de lancer l'expérience, on mesure le pH de la phase aqueuse, puis on a introduit les deux phases aqueuse et organique dans le bain marie à une température constante, les deux phases ayant un volume de 250 et 200 (ml) respectivement.

Dans le cas des membranes plan hydrophobes, on introduite l'eau distillée en premier lieu suivie de la phase organique, l'eau distillée est remplacée par la phase aqueuse contenant le Cr (VI). Dès la sortie de la phase aqueuse on fait le premier prélèvement à  $t=0$  puis on fait des prélèvements à différentes intervalles de temps jusqu'à 6h d'extraction.

Ces échantillons prélevés sont complexée par diphénylcarbazine puis analysés par un spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde correspondant au maximum d'absorbance du complexe (entre 540-545nm). Le passage de l'absorbance à la concentration de la solution analysée est réalisé à l'aide de la courbe d'étalonnage construite à partir d'étalons de concentration fixée dans le domaine d'application de la loi de Beer –Lambert.



**Figure VI.2 : Schéma d'un contacteur membranaire a extraction liquide-liquide à plusieurs plaques monter en série**

#### **IV.2.3.Analyse de chrome**

L'analyse du Cr(VI) dans la phase aqueuse est réalisée par la spectrophotométrie UV-VISIBLE.

Pour pouvoir doser le chrome (VI) par la spectrophotométrie UV-VISIBLE, nécessite la préparation d'une solution de diphénylcarbazine (DPC). Elle consiste à dissoudre 0.25 g de la DPC dans 50 ml d'acétone et des gouttes de l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

# Chapitre V

## Résultats et discussions

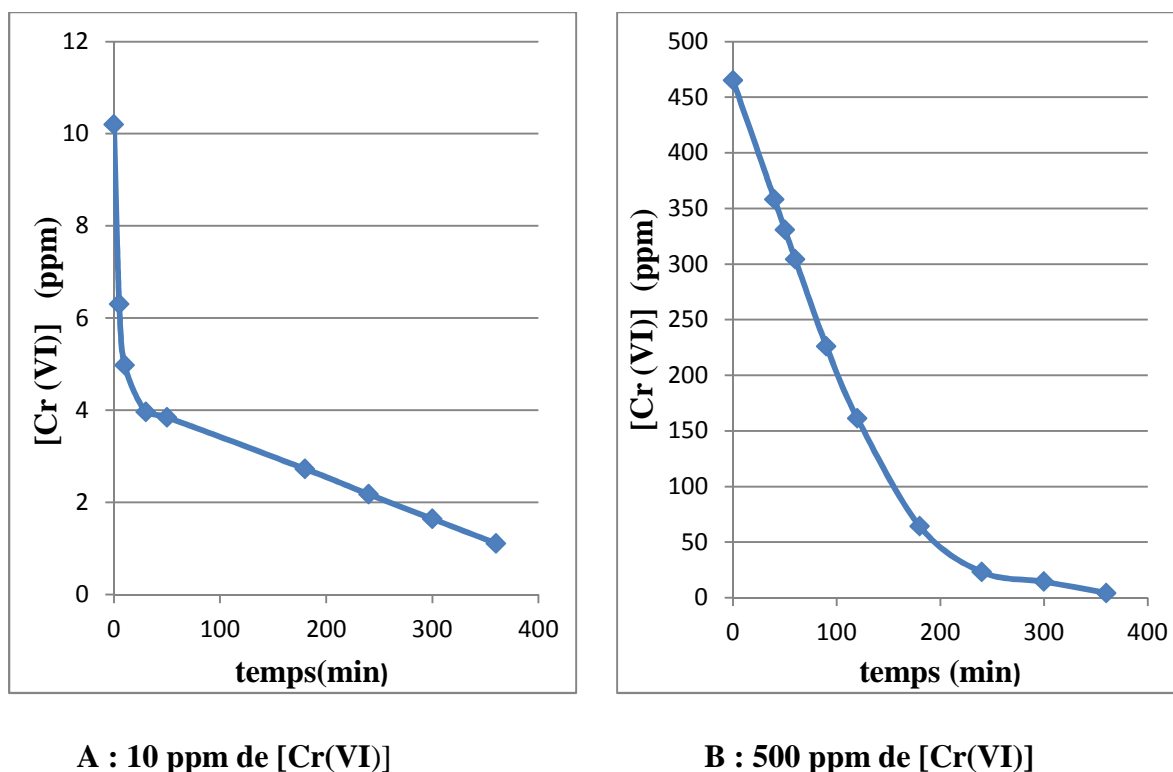
## Chapitre V

## Résultats et discussions

L'objectif de ce travail est la détermination des effets des différents paramètres et leurs interactions. Il s'agit dans la première partie de comparer l'effet de ces paramètres sur l'efficacité de l'expérience. Dans la deuxième partie en utilise la méthode des plans d'expérience avec le logiciel MINITAB 17 pour la réalisation de cette étude.

## V.1. Etude d'effet de chaque paramètre

## V.1.1. Effet de la concentration de chrome (VI)

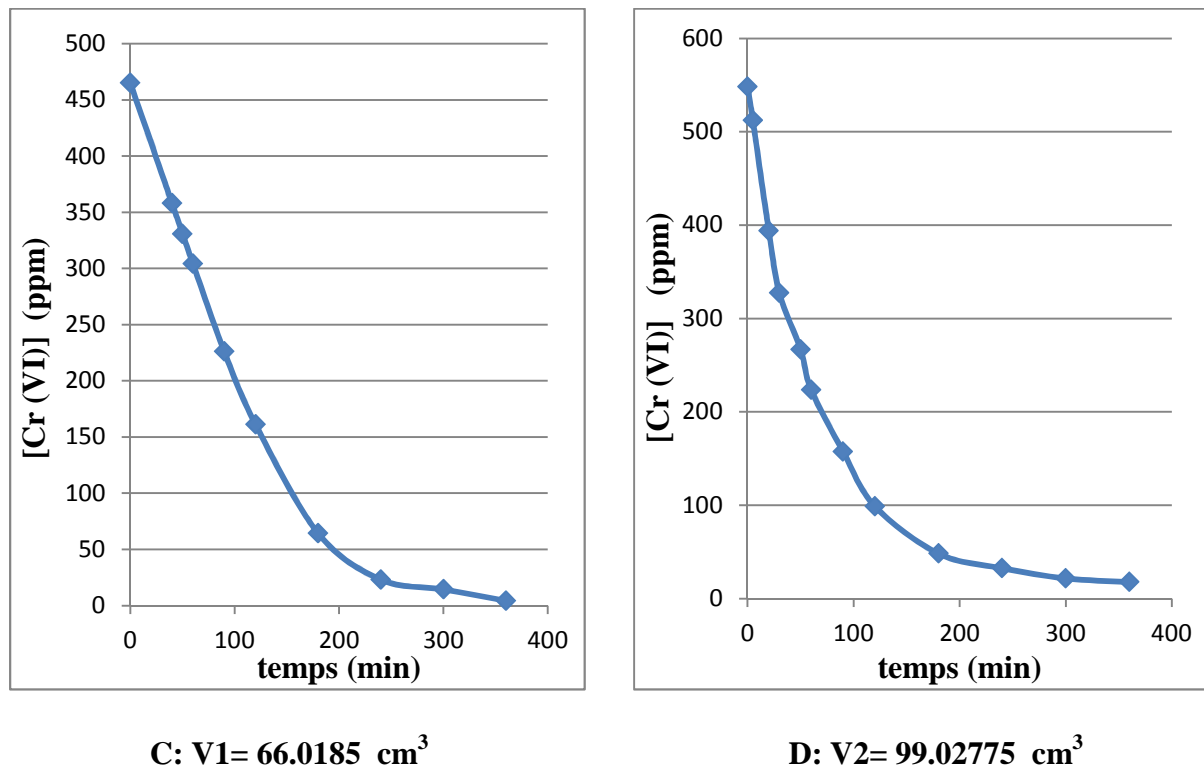


**Figure V. 1 : La comparaison de l'effet de la concentration de chrome (VI) entre 10 ppm et 500 ppm à (Q=0,28 ; T= 20°C ; V= 66 ,0185 ; [Aliq] =10%)**

Les courbes A et B de la figure V.1 représentent les variations de la concentration du Chrome (VI) pour les deux concentrations 10 ppm et 500 ppm. Nous remarquons que l'extraction est rapide dans le cas où la concentration est de 10 ppm mais le rendement d'extraction est meilleur quand la concentration est de 500 ppm.



## V.1.2. Effet de volume

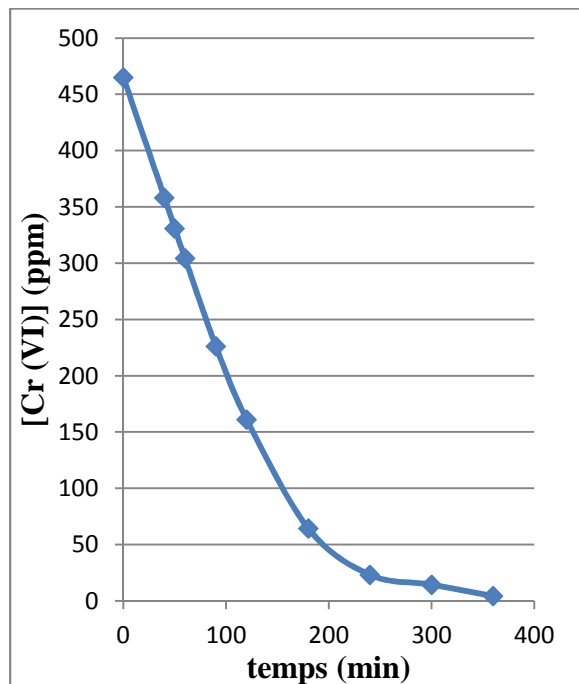


**Figure V. 2 : La comparaison de l'effet de volume entre les deux niveaux**

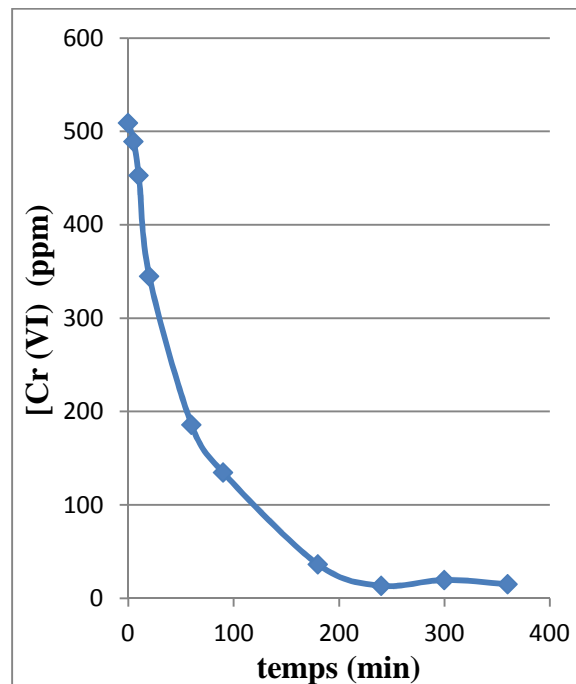
À (Q=0,28 ; T= 40°C ; [Cr (VI)]= 500 ppm ; [Aliq]=10%)

Les courbes C et D de la figure V.2 représentent les variations de la concentration du Chrome (VI) pour les deux volumes. Nous remarquons que l'extraction augmente par l'augmentation de volume. Ce qui signifie que le volume a un effet positif sur l'extraction mais cette effet reste toujours faible ce qui montre que l'augmentation du volume des chambre n'a pas vraiment une influence importante sur l'efficacité d'extraction mais par contre le temps de contact est meilleur quand le volume augmente.

### V.1.3. Effet de température



E : T=20°C



F: T=40°C

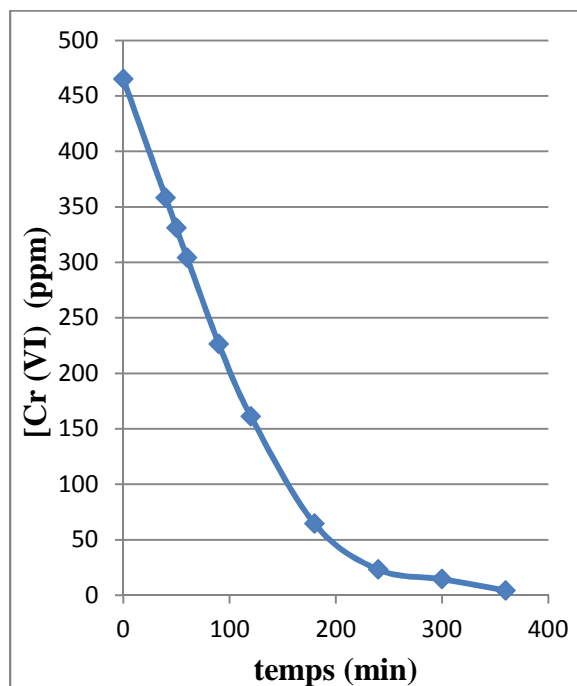
**Figure V. 3 : La comparaison d'effet de la température entre les deux niveaux**

À ( $Q=0,28$  ;  $V=66\,0185\text{ cm}^3$  ;  $[\text{Aliq}]=10\%$  ;  $[\text{Cr}]=500\text{ ppm}$ )

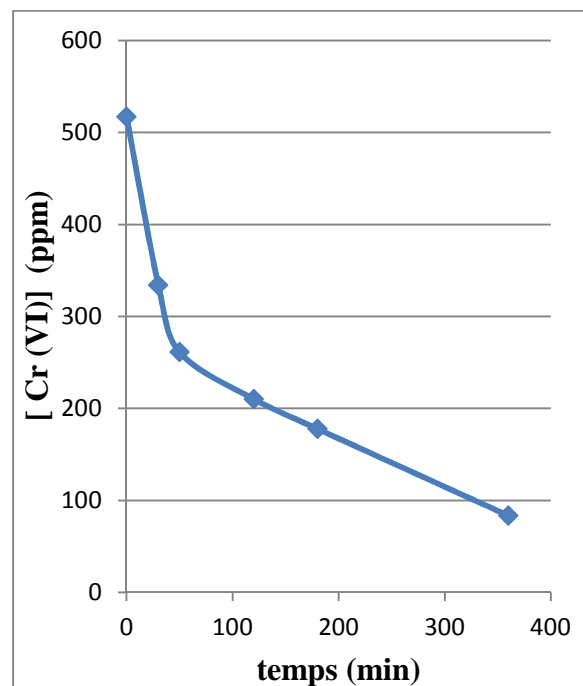
Les courbes E et F de la figures V.3 représentent les variations de la concentration du Chrome (VI) en fonction de la température. Nous remarquons que l'extraction du Cr(VI) est lente pour la température 20°C qui tend zéro a  $t=360$  min par contre a  $T=40^\circ\text{C}$  l'extraction devient plus rapide et tend vers zéro a  $t=40$ .

En effet, l'augmentation de la température diminue la viscosité de la phase organique ce qui facilite le renouvellement de l'interface phase aqueuse-phase organique.

### V.1.4 : Effet de la concentration de l'aliquat-336



G : [Aliq] à 10%



H : [Aliq] à 30%

**Figure V. 4 : La comparaison de l'effet de la concentration de l'Aliq-336 entre les deux niveaux à ( $Q=028$  ;  $T=20^{\circ}\text{C}$  ;  $V=660185\text{cm}^3$  ;  $[\text{Cr}]=500\text{ppm}$ )**

Les courbes G et H de la figure V.4 représentent les variations de la concentration du Chrome (VI) pour les deux concentrations. Nous remarquons que l'extraction du Cr(VI) est très lente pour une concentration de 30% en Aliquat-336, par contre pour la celle de 10% en Aliquat-336 il y a une extraction très rapide du Cr(VI) qui tend vers zéro. Cette diminution est probablement causée par l'augmentation de la viscosité.

### V.2. Etude de l'effet et des interactions des paramètres par plan d'expérience

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

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

### V.2.1. Modélisation

#### V.2.1.1. Plan d'expérimentations

Le domaine expérimental défini pour les quatre facteurs retenus pour cette étude est présenté dans le tableau V.I. ceci permet d'établir un plan factoriel complet.

Les différents domaines d'expériences ont été choisis selon une étude bibliographique.

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

**Tableau V. 1 : Facteur et domaine d'étude**

Valeurs réels	Variable centrées réduites	Niveau bas	Niveau haut
$Z_1$ : Volume de contacteur ( $\text{cm}^3$ )	$X_1$	66.0185	99.02775
$Z_2$ :Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	$X_2$	20	40
$Z_3$ : Concentration [Cr(VI)] (ppm)	$X_3$	10	500
$Z_4$ :concentration [aliquat] (%)	$X_4$	10	30

Les variables centres réduites  $X_1, X_2, X_3, X_4$  correspond respectivement aux variables réels,  $Z_1, Z_2, Z_3, Z_4$ .

En introduisant les différents paramètres et leurs valeurs minimales et maximales sur MINITAB 17 celui-ci nous fournit la matrice des essais suivante (Tableau V.2). Cette matrice est aussi appelée matrice d'HADAMART.

**Tableau V. 2 : Matrice des expériences**

RunOrder	V	T	Cr	Aliq	E	prédite	résidus
1	-1	-1	-1	1	83,32	83,2069	0,11313
2	1	1	1	1	85,21	86,4519	-1,24187
3	1	-1	1	-1	96,77	99,5919	-2,82188
4	-1	-1	-1	-1	89,11	89,3544	-0,24437
5	1	-1	-1	-1	91,67	90,9244	0,74562
6	-1	-1	1	1	83,85	86,0394	-2,18937
7	1	1	-1	1	90,92	91,7544	-0,83437
8	1	1	-1	-1	98,65	97,9469	0,70313
9	1	1	1	-1	98,59	97,2169	1,37313
10	-1	1	-1	1	90,31	88,9744	1,33563
11	-1	1	-1	-1	98,71	99,9144	-1,20438
12	-1	1	1	1	83,15	82,4094	0,74063
13	1	-1	-1	1	88,91	89,5244	-0,61438
14	-1	1	1	-1	97,05	97,9219	-0,87188
15	1	-1	1	1	96,31	93,6194	2,69062
16	-1	-1	1	-1	99,08	96,7594	2,32063

- Les niveaux des facteurs sont exprimés en valeurs centrés réduites :  
-1 et 1 : sont respectivement les niveaux bas et haut du plan factoriel.
- L'ordre des essais indiqués dans le tableau V.2 ne correspond pas à l'ordre dans lequel les essais ont été effectués.

### V.2.1.2. Elaboration de l'équation de régression

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

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4x_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4.$$

Avec:

*Y*: Variable de réponse.

$X_1, X_2, X_3, X_4$  : Variables centrées réduites.

$b_0, b_1, b_2, b_3, b_4$ : Coefficients linéaires.

$b_{12}, b_{13}, b_{14}, b_{23}, b_{24}, b_{34}$ : Termes d'interaction de deuxième ordre.

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

$$E = 91,976 + 1,403 V + 0,848 T + 0,526[\text{Cr}] - 4,228 [\text{Aliq}] - 0,884 V*T + 0,316 V*[\text{Cr}] + 1,187 V*[\text{Aliq}] - 2,349 T*[\text{Cr}] - 1,198 T*[\text{Aliq}] - 1,143 [\text{Cr}]*[\text{Aliq}]$$

Les effets individuels et d'interaction, les coefficients  $b_{is}$  et  $b_{ij}$  du modèle sont présentés dans le tableau V.3 :

**Tableau V. 3 : Coefficients de régression prévus de facteur et leur effet**

Term	Effect	Coef
Constant	91,98	
V	2,806	1,403
T	1,6963	0,8481
[Cr]	1,0512	0,5256
[Aliq]	-8,456	-4,228
V*T	-1,7688	-0,8844
V*[Cr]	0,6313	0,3156
V*[Aliq]	2,374	1,187
T*[Cr]	-4,699	-2,349
T*[Aliq]	-2,396	-1,198
[Cr]*[Aliq]	-2,286	-1,143
V*T*[Cr]	0,13125	0,06562
V*T*[Aliq]	-2,076	-1,038
V*[Cr]*[Aliq]	1,4488	0,7244
T*[Cr]*[Aliq]	-0,5013	-0,2506
V*T*[Cr]*[Aliq]	-1,4863	-0,7431

D'après l'analyse ANOVA et les valeurs représentés par le tableau V. 3 suivant on conclue que les paramètres qui représente l'équation de régression et qui ont un effet significatif sont V , [Cr] , [Aliq-336] , et les interactions V\*[Aliq-336] , T\*[Cr] ,T\*[Aliq-336] , par contre le paramètre T et les interactions V\*[Cr] ,V\*T\*[Cr] ,T\*[Cr]\*[Aliq] ,V\*T\*[Cr]\*[Aliq] on peut les négliger dans l'équation mathématique.

**Tableau V. 4 : Analyse de la variance le modèle réduit**

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Regression	10	502,298	50,230	7,06	0,022
V	1	31,500	31,500	4,43	0,089
T	1	11,509	11,509	1,62	0,259
[Cr]	1	4,421	4,421	0,62	0,466
[Aliq]	1	286,033	286,033	40,23	0,001
V*T	1	12,514	12,514	1,76	0,242
V*[Cr]	1	1,594	1,594	0,22	0,656
V*[Aliq]	1	22,539	22,539	3,17	0,135
T*[Cr]	1	88,313	88,313	12,42	0,017
T*[Aliq]	1	22,968	22,968	3,23	0,132
[Cr]*[Aliq]	1	20,908	20,908	2,94	0,147

Les effets principaux et les effets d'interaction de chaque facteur ayant P- valeur <0.05 sont considérés en tant que potentiellement significatif, et pour les valeurs >0.1 indiquent la limite modèle n'est pas significative.

D'après les résultats de tableau V. 4 on conclue que le facteur [Aliq] et l'interaction T\*[Cr] ont un effet significative sur la réponse. D'autre part V, T, [Cr], V\*T, V\*[Cr], V\*[Aliq], T\*[Aliq], [Cr]\*[Aliq]

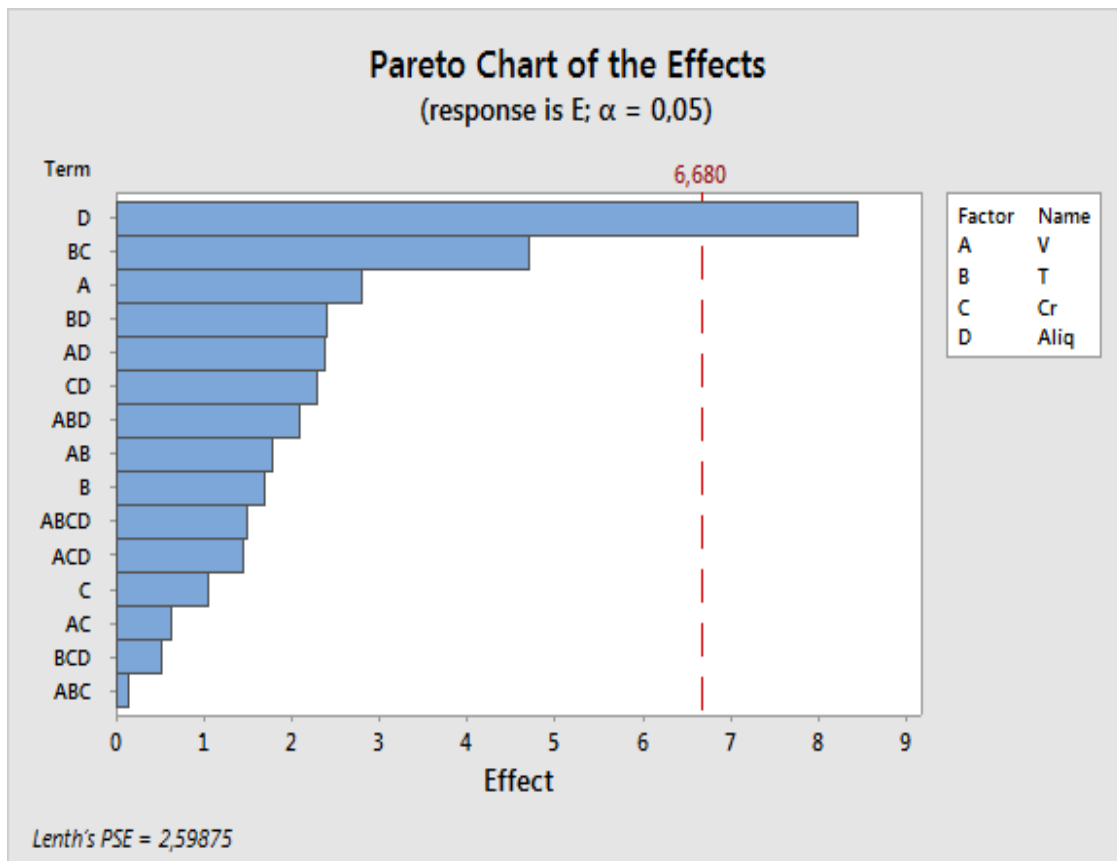
En outre, quelques coefficients de l'équation de régression sont négligeables, le modèle empirique final pour l'adsorption de capacité dans l'équilibre devient :

$$E = 91,976 + 1,403 V + 0,848 T + 0,526[Cr] - 4,228 [Aliq] - 0,884 V*T + 0,316 V*[Cr] + 1,187 V*[Aliq] - 2,349 T*[Cr] - 1,198 T*[Aliq] - 1,143 [Cr]*[Aliq]$$



## V.2.2. Analyse des modèles et exploitation

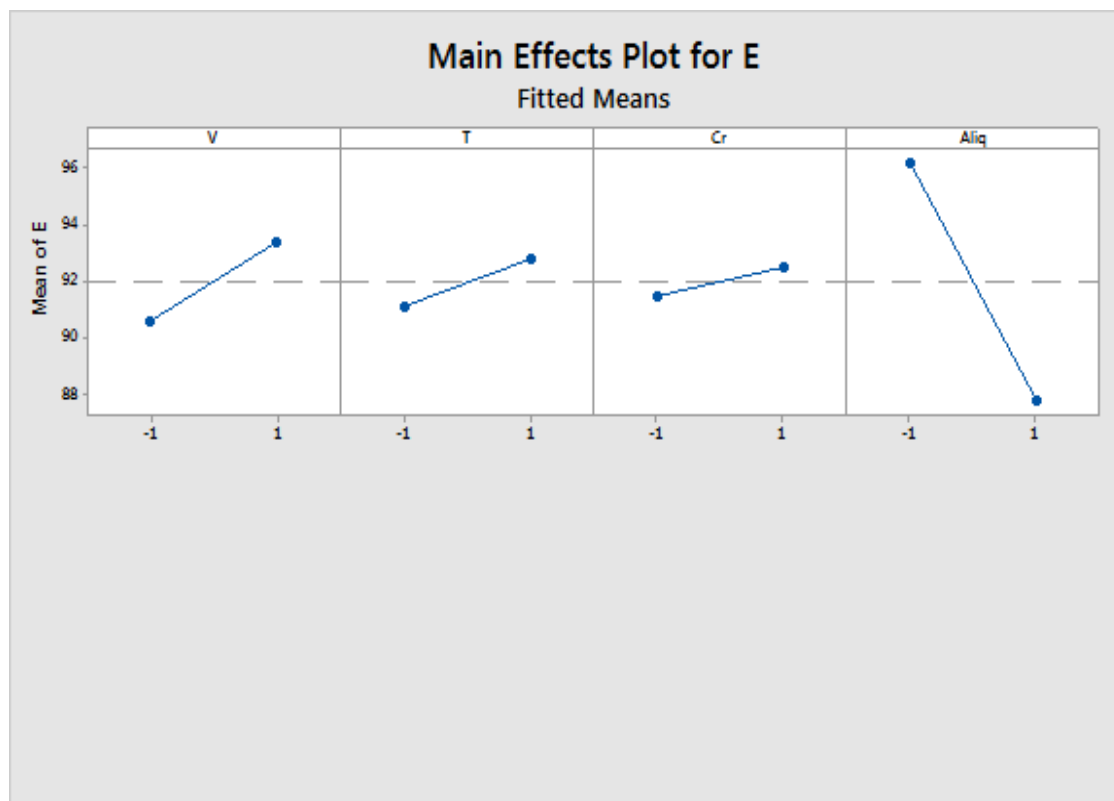
### V.2.2.1. Effets de paramètres



**Figure V. 5 : Diagramme d'Effet de Pareto Chart**

Le diagramme d'effets de Pareto est un champ utile pour identifier les facteurs les plus importants. De la figure V. 5, nous pouvons voir que le facteur le plus important est la concentration de l'Aliquat-336. Le volume a un effet important par contre la concentration de chrome et la température ont un faible effet.

## V.2.2.2. Analyse de la variance



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

Lorsqu'il existe plusieurs facteurs le diagramme des effets principaux est le plus outil pour déduire l'influence de tous les facteurs. Ces effets peuvent être positifs ou négatifs.

De la figure V. 6 on peut voir que les facteurs qui ont un effet positif sur la performance de l'extraction sont: la concentration de la phase aqueuse [Cr(VI)] , température et le volume.

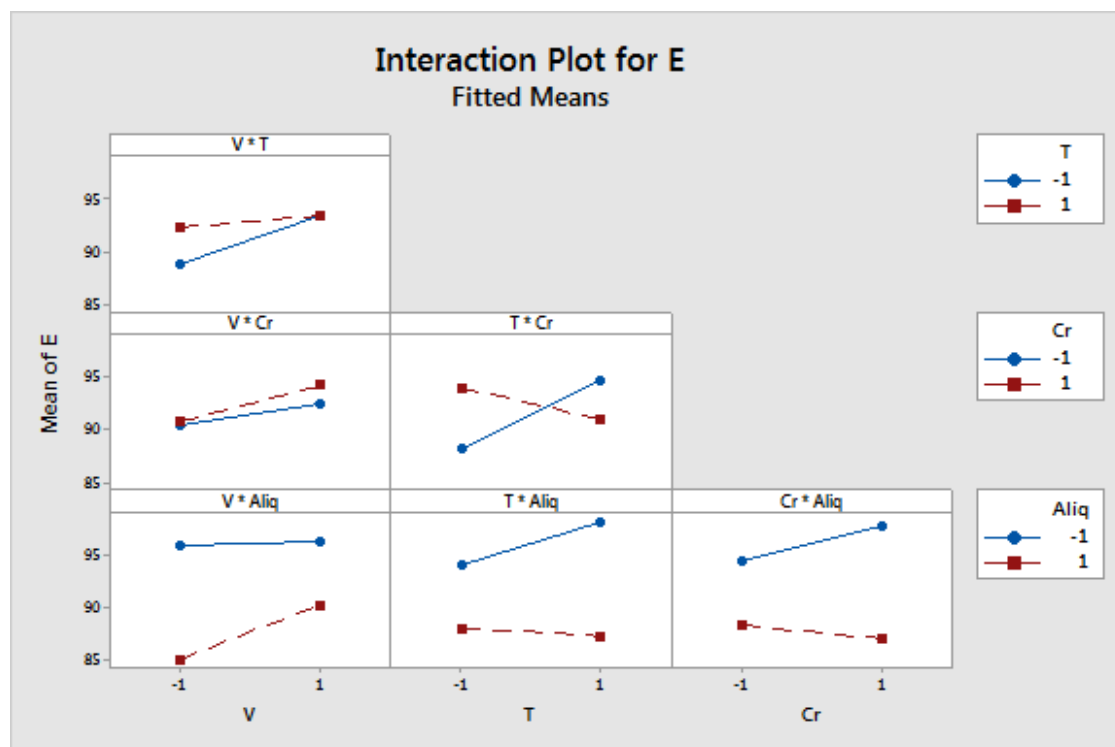
D'autre part, les facteurs ayant un effet négatif sur le rendement de l'extraction sont: la concentration de la phase organique Aliquat-336.

Des résultats semblables ont été reportés sur l'effet de la concentration de l'aliquat-336. Une série d'expérience ont été réalisés à différentes concentration de l'extractant allant de 10% à 50% en volume, il a observé que l'efficacité d'extraction de système augmente avec l'augmentation de la concentration d'Aliquat-336 jusqu'à atteindre un palier au-delà de 30% ou plus de Cr(VI) a été récupéré ce qui explique que l'augmentation de la concentration de phase organique en transporteur engendre l'augmentation de sa viscosité réduisant ainsi la diffusion des complexes formés.

Des essais préliminaires au laboratoire ont révélé que le système est efficace pour des concentrations 10 à 1000 ppm de chrome.

Des résultats similaires ont été rapportés par Said.Bey sur L'effet de la température dont l'augmentation de la température augmente l'efficacité d'extraction qui atteint 99% à 50°C.

### V.2.2.3. Effets des interactions

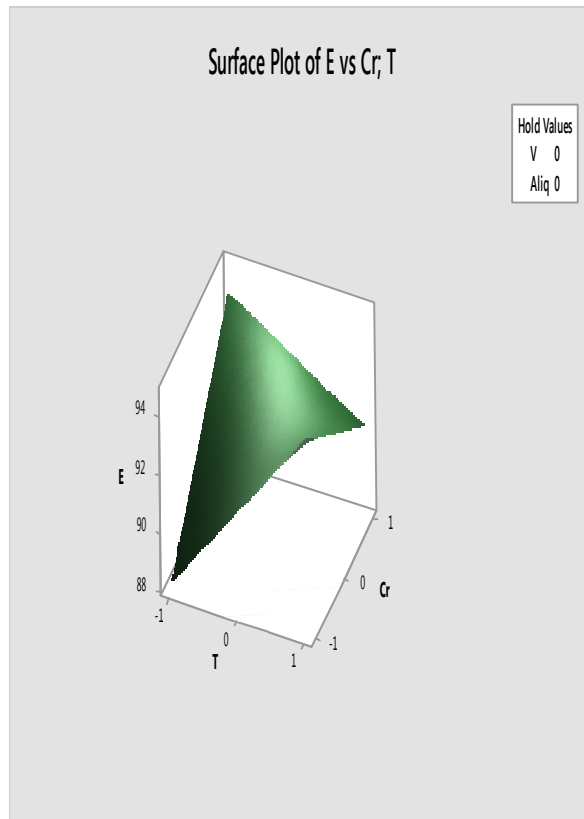


**Figure V.7 : Représentation de l'interaction entre les différents paramètres**

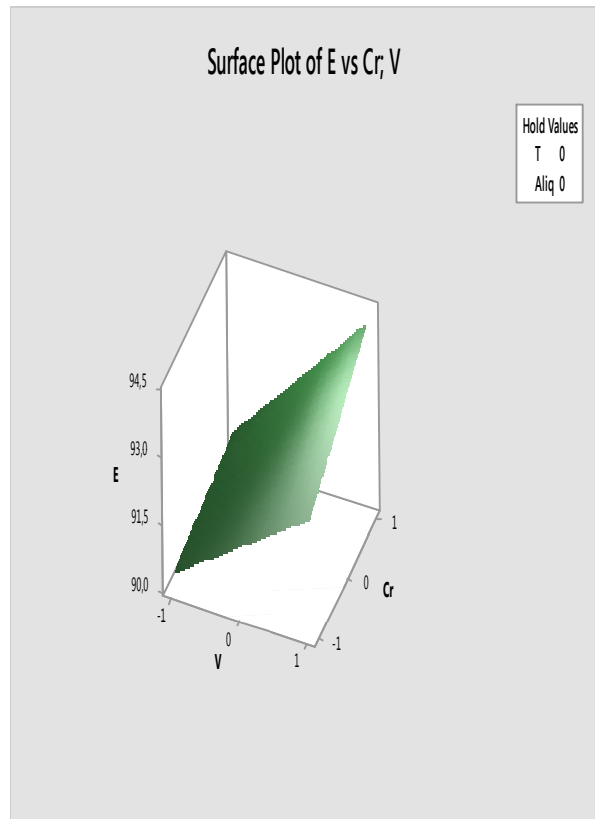
La figure V.7 représente l'effet d'interaction entre les différents paramètres à deux niveaux -1 et 1 par deux lignes rouge et bleu respectivement, leur disposition montre que les interactions suivantes : V\*[Aliq], T\*[Aliq], [Cr]\*[Aliq] sont non significatives dans le domaine de notre étude. D'autre part les interactions V\*T, V\*[Cr], T\*[Cr] ont un effet significatif c'est pour cela que ces paramètres sont les plus importants et doivent bien être présents dans l'équation mathématique qui représente nos expériences.

V.2.2.4. Analyse et interprétations des réponses

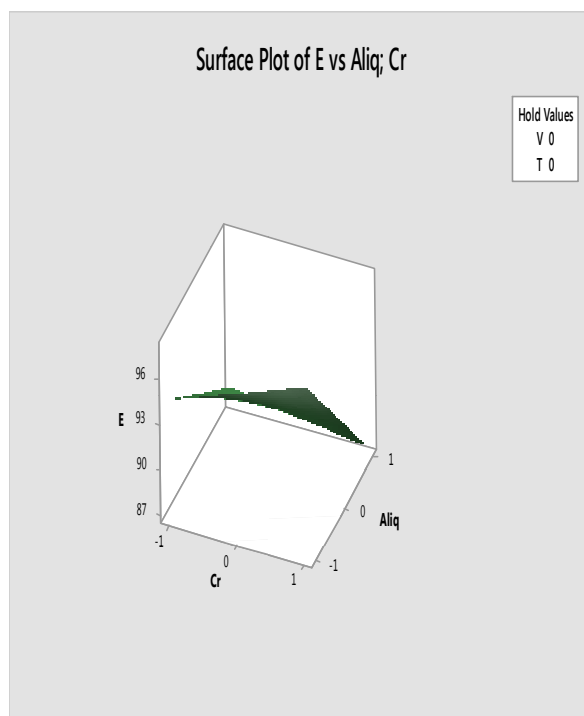
V.2.2.4.1. Surface de réponse



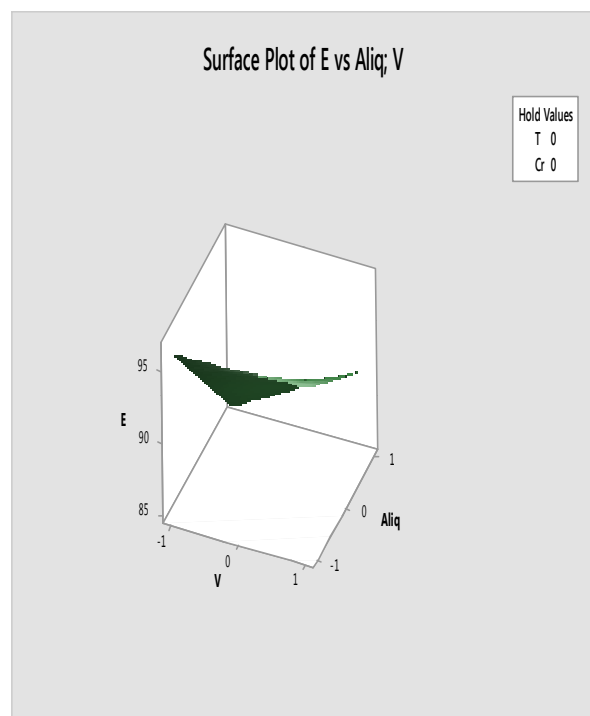
A



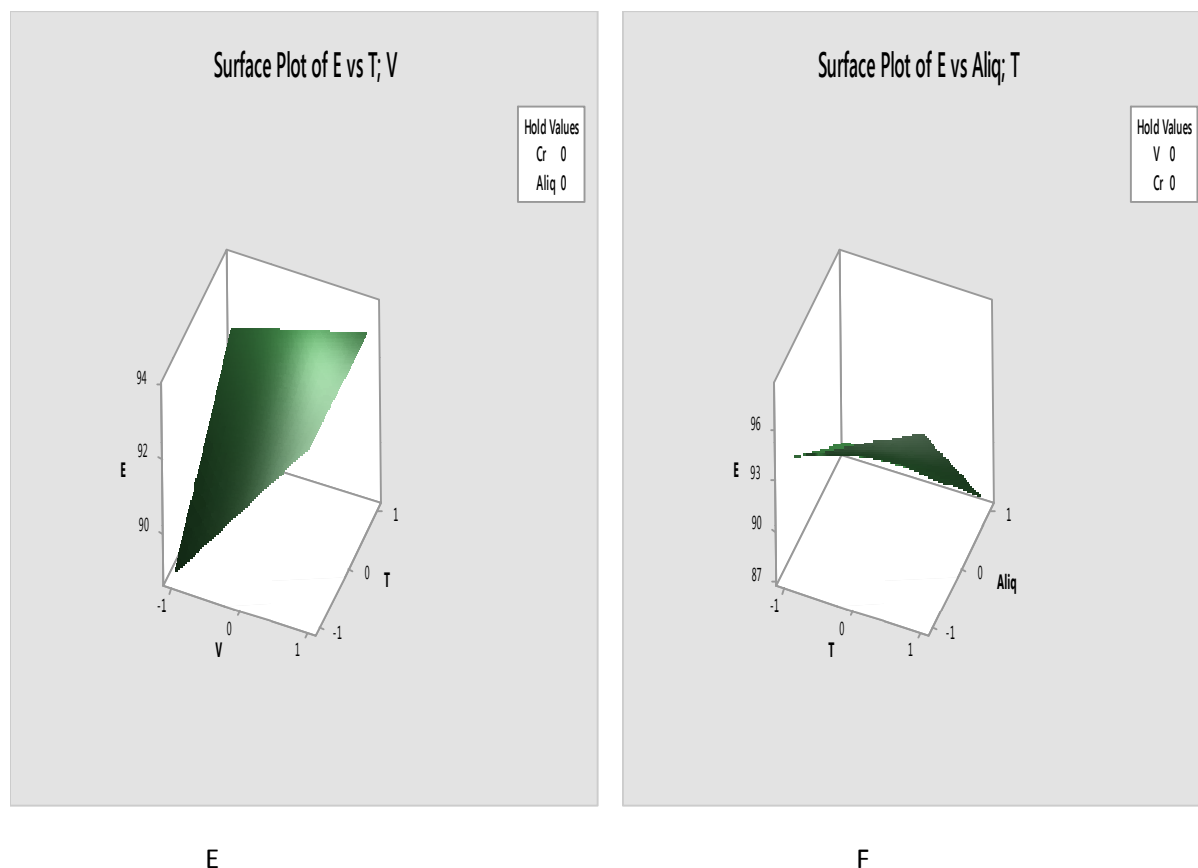
B



C



D

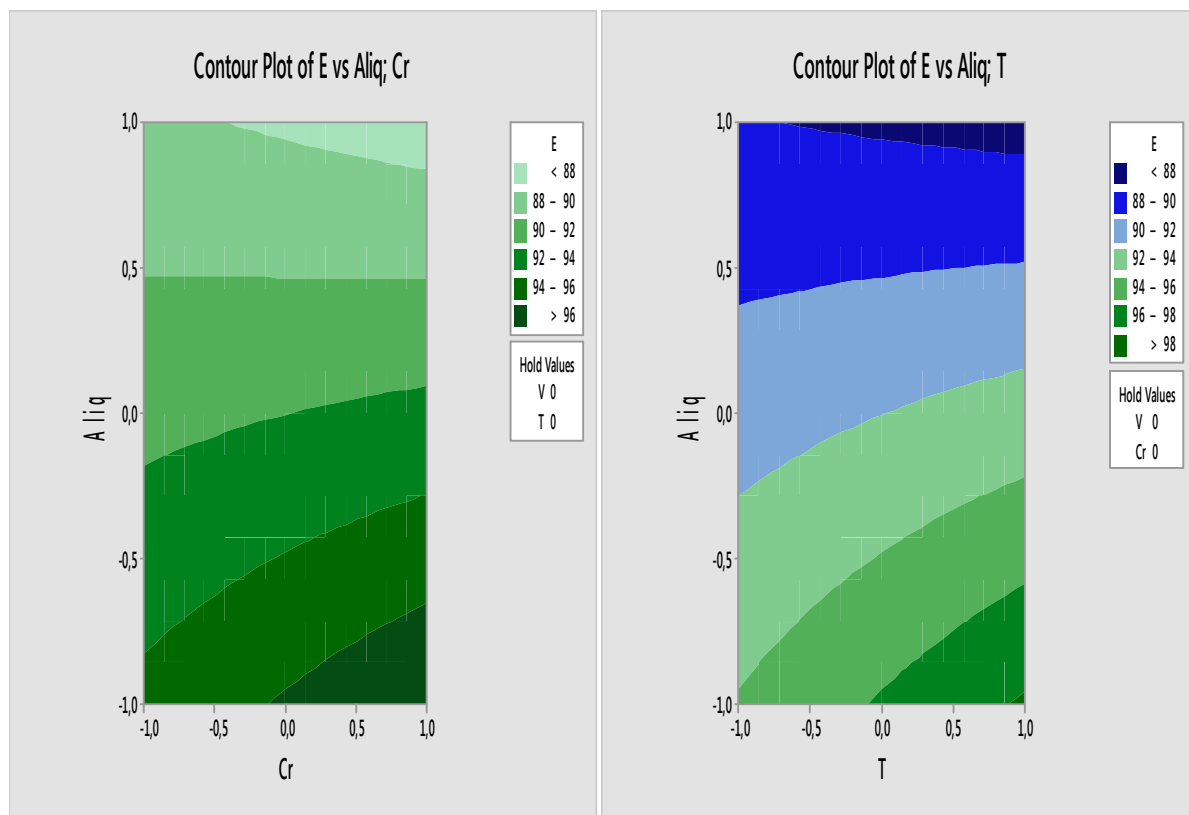


**Figure V. 8 : La surface de réponse du rendement**

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

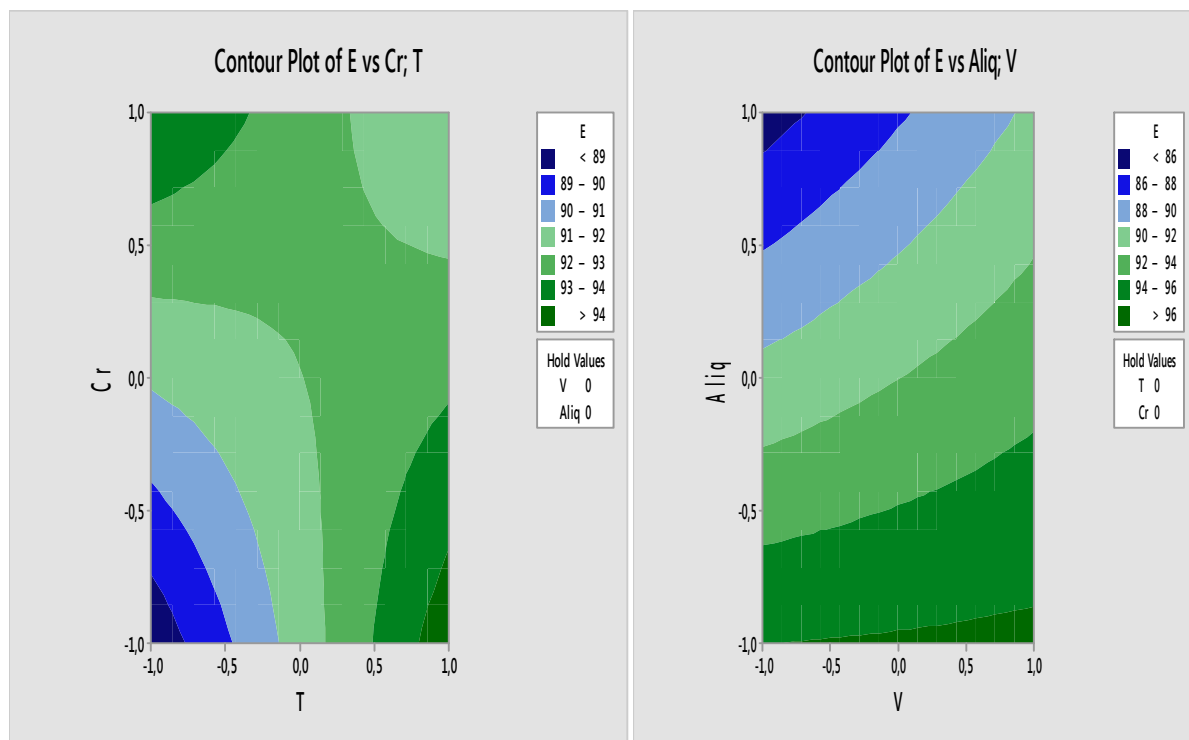
La figures V. 8 est représenté par un rendement maximum dans les surfaces de réponse du plans V - [Cr] , T - V et T- [Cr] un faible rendement pour T - [Aliq] lorsque sont au niveau (-1) et (1) respectivement. De plan [Aliq] - T et [Cr] - [Aliq] la surfaces de réponse a une forme convexe correspond à un rendement d'extraction de 93 % par contre le plan V - [Aliq] a une forme concave avec un rendement de 92%.

V .2.2.4.2. Découpe de réponse



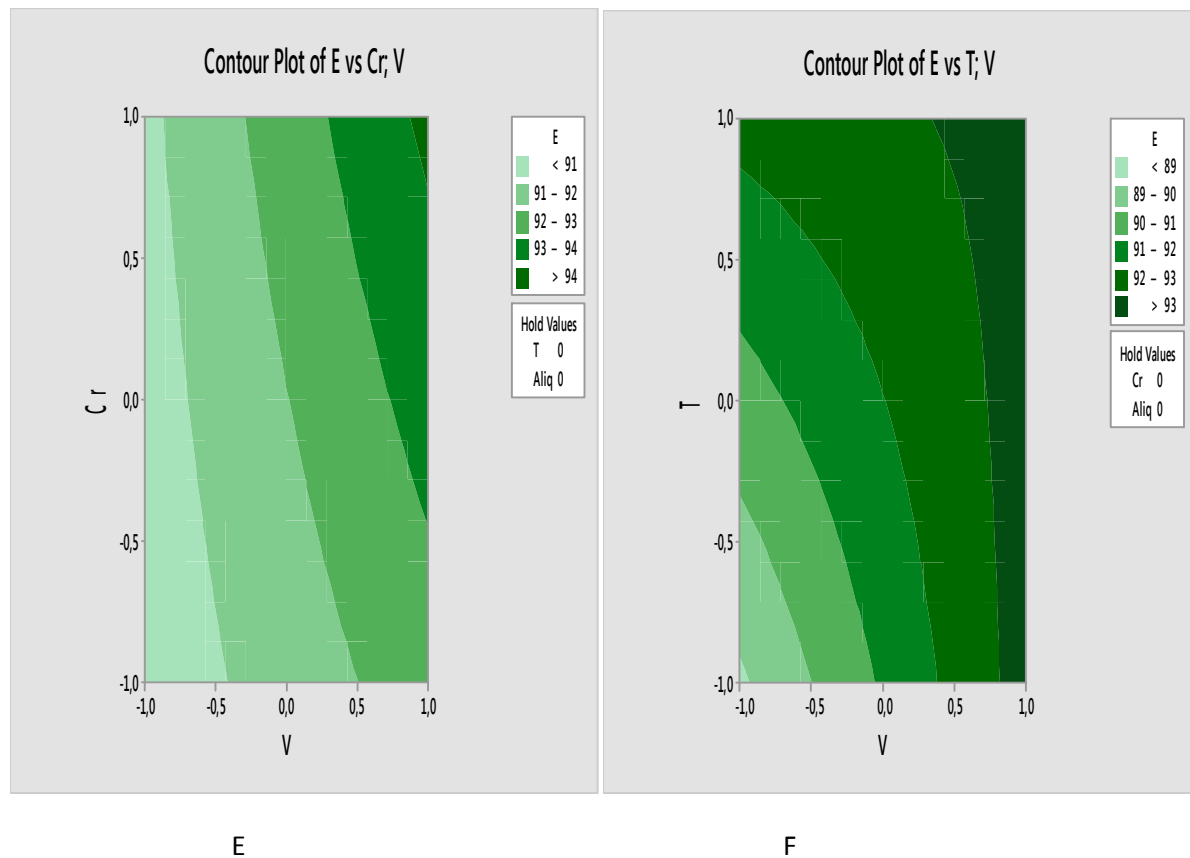
A

B



C

D



**Figure V. 9 : Surface de découpe de rendement**

Les courbes d'iso-réponse, dessinées dans la région expérimentale, étaient utilisées pour interpréter les résultats. La figure V. 9 montre les courbes d'iso-réponse. Dans toutes les figures (A-F), l'effet combiné de deux facteurs est étudié sur la réponse.

- La figure V.9.A montre que le rendement d'extraction est élevé supérieure a 96% quand la concentration de Cr (VI) est élevée et la concentration de l'Aliquat-336 est faible.
- La figure V.9.B montre que l'efficacité d'extraction est meilleure plus de 98% quand la concentration de l'Aliquat-366 est faible mais La température augmente .
- La figure V.9.C montre que l'efficacité d'extraction est élevée supérieure à 94% quand la concentration du Cr(VI) augmente et la température diminue.
- La figure V.9.D montre que le rendement est maximal plus de 96% quand la concentration de l'aliquat-336 est faible mais le volume est grand.
- la figure V.9 pour E-F montre que le rendement d'extraction est élevé 94%, 93% respectivement sachant que les paramètres de chaque plan sont à leur valeur maximale.

### V.2.2.4.3.Optimisation

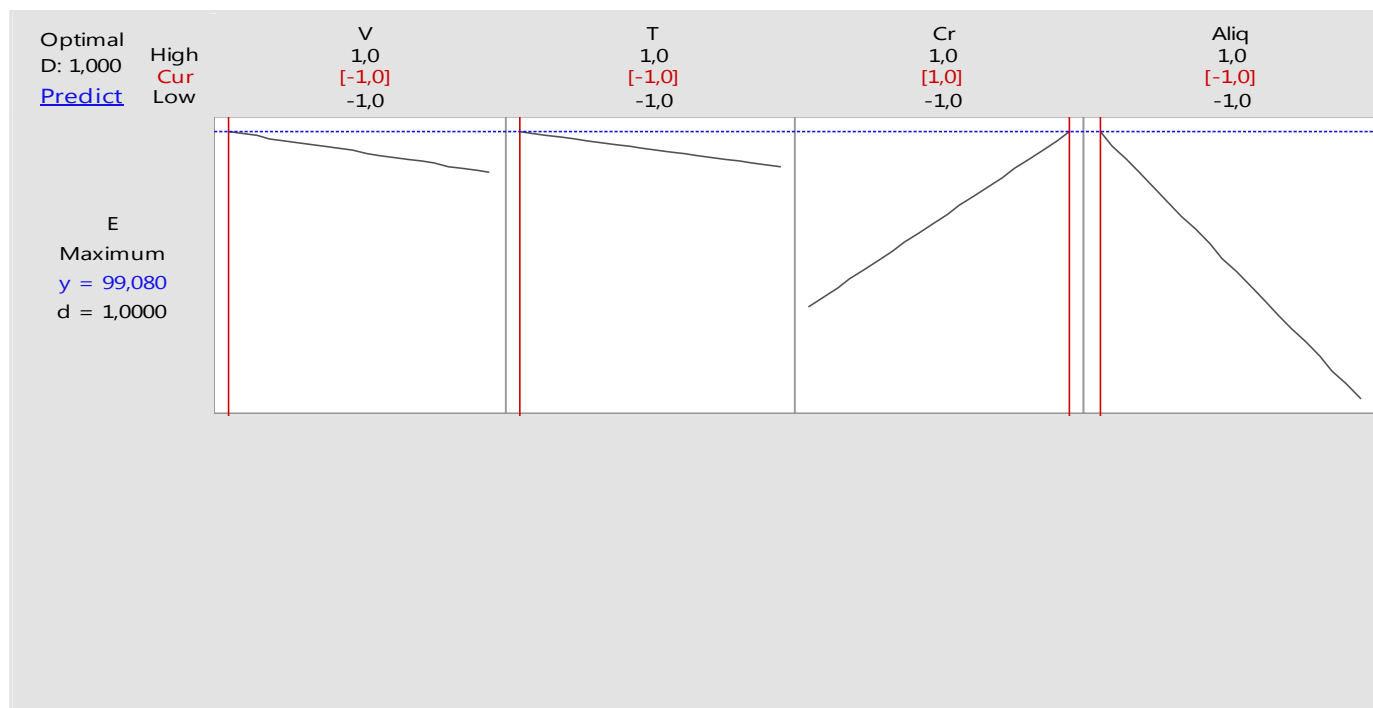


Figure V.10 : Optimisation des paramètres expérimentaux

Les résultats d'optimisation pourraient indiquer les valeurs optimales pour chaque facteur et la valeur optimale du rendement d'extraction. De la Figure V.10 le rendement d'extraction pourrait être obtenu avec une valeur de 99.080% et dans on l'a constate que la réponse était meilleur quand les valeurs optimales des paramètres sont comme suit : 1 pour [Cr], -1 pour T, V et [aliq].

#### V.2.2.4.3.1.Conclusion

Cette étude a montre qu'un modèle polynomiale d'ordre deux complet semble modéliser correctement le phénomène étudié ici. Il apparait que les conditions expérimentales optimales sont obtenues pour les niveaux codées suivants :

$$V = -1, T = -1, [Cr(VI)] = 1, [Aliq] = -1$$

En revenant aux variables réelles ceci correspond donc aux réglages donnés ci-dessous :

Volume (cm <sup>3</sup> )	66,0185
Température (°C)	20
[Chrome (VI)] (ppm)	500
[ Aliquat-336] (%)	10





# Conclusion

## Conclusion générale

Dans ce travail, l'extraction liquide-liquide sans dispersion de phase du chrome (VI) par l'Aliquat-336 comme extractant dilué dans le kérosène a été réalisée en utilisant des membranes planes hydrophobes dans un contacteur membranaire.

Une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres selon un plan d'expériences ; plan factoriel complet a deux niveaux ( $2^k$ ) pour la modélisation et optimisation de l'extraction de chrome par membrane, nous a permis d'aboutir à une fonction mathématique linéaire (modèle) de premier degré qui relie les quatre paramètres suivants : [Aliq], [Cr(VI)], température et volume .

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

- Le paramètre le plus influant est la concentration de l'Aliquat-336.
- La concentration de l'Aliquat -336 influence négativement sur le rendement d'extraction par contre le volume, la température et la concentration de chrome qui ont un effet positif sur la performance de l'extraction.
- Les interactions  $V*T$ ,  $V*[Cr]$  et  $T*[Cr]$  sont significatives d'autre part  $V*[Aliq]$ ,  $T*[Aliq]$  et  $[Cr]*[Aliq]$  un effet non significatif sur le rendement d'extraction.
- Cette étude a montré qu'un modèle polynomial d'ordre deux complet semble modéliser correctement le phénomène étudié ici. Il apparaît que les conditions expérimentales optimales sont obtenues pour les niveaux codés suivants :

$$V = 66,0185 \text{ cm}^3 \quad , \quad T = 20^\circ\text{C} \quad , \quad [Cr (VI)] = 500 \text{ ppm} \quad , \quad [Aliq] = 10 \%$$

## Perspectives

- Utilisation des membranes hydrophile pour l'extraction de chrome (VI) pour faire une comparaison avec les membranes hydrophobe.
- L'ajout des points de centre dans la méthode de la planification expérimentale si ce n'est pas le manque de produit.
- Préparation des membranes au laboratoire.
- Utilisation d'autre paramètre comme la surface et détermination de son effet sur l'expérience.

# REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

**Reference bibliographique**

- [1] I. Ait khaldoun. Optimisation du transport des cations Cu(II), Zn ET Cd(II) par le tri-n-butylphosphate (TBP) à travers les membranes d'affinité. Mémoire de magister. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. 2011.
- [2] A. Boudaa. Récupération et séparation du système Co(II)/Ni a partir des solutions chlorhydriques. Mémoire de magister. Université Houari Boumediene (USTHB)-Alger. 2012.
- [3] M. A. Didi, A.R. Sekkal, D. villemin. Procèdes de pollution par extractions sur membranes liquides supportées et liquide- liquide du Chrome (III) en milieu chlorure avec l'acide di-2-ethylhexyl -phosphorique et l'oxyde de trioctyl- phosphine- base sur leur mélange synergique. Université de Tlemcen, Université de France. 2006.
- [4] K. Anarakdim. Modélisation et optimisation du procédé d'Extraction du chrome Hexavalent par Membranes liquides émulsionnées. Mémoire de master. Université A. Mira-Bejaia. 2013.
- [5] A. ABABSA. Élimination des métaux lourds par Complexation-Ultrafiltration. Etude expérimentale de l'ultrafiltration. Mémoire de magister. Université Mohamed Cherif Messaadia Souk Ahras. 2013.
- [6] M. Ngoc NGUYEN. Étude et caractérisation des propriétés d'absorption électromagnétique du silicium micro/nano-structuré. Thèse doctorat. Université Paris-Est. 2012.
- [7] A. Alidi. Étude de l'élimination de chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse de doctorat. Université Mohammed V-Agdal Rabat. Maroc. 2006.
- [8] L. Jean. Mobilisation du chrome et du nickel à partir des sols contaminés en présence d'un complexant. Thèse doctorat. Université de Limoges. 2007.
- [9] D. Begriche. Elaboration de membranes d'affinité pour la récupération du chrome hexavalent. Thèse de magister. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. 2011.
- [10] D. Samak. Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base de l'argile. Thèse de doctorat .Ecole Doctorat Terre Univers et Environnement. Bamako. 2008.

- [11] G.V. Alexceff. K. Stain. P. Parter. L. Zeis. G. Popejoy. Murchisun. Science and Total Environment. 86.1989.156-168
- [12] Y. Benlatreche. Synthèse et caractérisation de couches minces dures de chrome et nitrures de chrome élaborées par PVD. Mémoire de magister. Université mentouri constantine.
- [13] L. Aitmaamar. N. Choudar. Élimination des ions du chrome (VI) par adsorption sur les microsphères préparées à base de PVC et imprégnées avec l'Aliquat-336. Mémoire de master. Université A. Mira- Bejaia. 2011.
- [14] J. Mallevialle. P.E. Odendaal. M.R. Wiesner. The emergence of in water and waseate water tearment, In: Water treatment Membranes Process. Chapitre1. Mcgrawhill. 1996. P10.
- [15] J-P. Brun. Procédés de séparation par membrane. 1989. p88-136.
- [16] N. Boucif. modilisation et simulation de contacteurs membranaire pour les procédés d'absorption de gaz acides par solvant chimique. Université de lorraine. 2012.
- [17] L. Mansouri. Extraction du cadium(II) par membranes polymères à inclusion à base de triacétate de cellulose.Mémoire de magister. Universite A. Mira-Bejaia. 2007.
- [18] K. Annane. Extraction et transport des ions de cadium (II) par membranes d'affinité dans des dispositifs micro fluidiques. Thèse de doctorat. Université de mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. 2015.
- [19] J. M. Berland. C. Juery. Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau. Office International de l'eau(SNIDE). France. 2002.
- [20] Membrane et santé : Membrane et eau : Membrane et industrie 18-20-Novembre 2006, Alger. Algérie.
- [21] Z. Ykene. Transport facilité des cations  $Zn^{+2}$  et  $Cd^{+2}$  à travers une membrane liquide supportées(MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP). Thèse de magister. Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou. 2011.
- [22] E. Moamer. Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur a disques tournants. Thèse doctorat .Institut national des sciences appliquées de Rouen. 2011.
- [23] Z. Sefrou. *Etude de la formulation d'émulsion dans l'extraction du Plomb(II) Par Membrane Liquide. Mémoire De Master.* Université Aboubekr Belkaid- Tlemcen. 2012.
- [24] M. Mesli. Séparation et pré-concentration du Pb(II) et du Cu(II) par la technique de membrane liquide émulsionnée (MLE). Thèse de magister. Université Abou BekrBelkaid Tlemcen. 2012.

- [25] S. Iadaden. Extraction micro fluide de cations métalliques divalent par membranes d'affinité. Mémoire de magister. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. 2010.
- [26] Burgess. J. Wileys Sons. « Metal ion in solution». 1978.
- [27] N. Megersa. T. Solomon. J. Jönsson. *Chromatography (A)*. 830 (1999) 203.
- [28] B. Lindegård. H. Björk. J. A. Jönsson, J.L.A.M. Mathiasso. Olsson, *Anal. Chem.* 66. 1994. 4490.
- [29] B.W. Reed. M.J. Semmens. E.L. Cussler. "Membrane Contactors". In Membrane Separations Technology. Principles and applications, Noble. R.D. And Stern. S.A. Eds. Elsevier Science B.V. Amsterdam. 474. 1995.
- [30] K.K. Sirkar. "Other new membrane processes". In membrane mandbook. Ho. W.S.W. And k.k. Sirkar. Eds. Chapman and Hall. New York. 904-909. 1992.
- [31] A. H. kadous. Extraction de l'ion uranyle par procédés d'extractions solide-liquide & membrane liquide supportée. Université Abou Baker Belkaid. Tlemcen. 2011.
- [32] E. Chabanon. Contacteurs à membranes composites et contacteurs microporeux pour procédés gaz-liquide intensifiés de captage du CO<sub>2</sub> en post-combustion : Expérimentation et Modélisation. Ecole nationale supérieure des mines de Paris.
- [33] A. Dupuy. Stabilisation de l'interface liquide-liquide dans un contacteur membranaire : Application à l'extraction sélective de terpènes oxygénés d'huiles essentielles d'agrumes, L'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'environnement (AgroParisTech). 2010.
- [34] K.K. Sirkar. Membranes, phase interfaces. And separations: Novel techniques and membranes - An overview. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 47(15): 5250-5266. 2008.
- [35] I. Yahiaoui. *Les plans d'expériences Initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré*. Université de Bejaia. 2014.
- [36] J. Demonsant. Comprendre et mener des plans d'expériences. AFNOR. Paris Pp : 175. 1996.
- [37] J. Goupy. «Introduction aux Plans d'expériences». Dunod. Paris. 303. 2001.
- [38] J. Goupy. Introduction aux Plans d'expériences. Ed 3<sup>ème</sup> : Dunod. Paris.Pp324. 2006.
- [39] P. Ozil. J.P. Caire. Introduction aux plans d'expériences. Exposes théoriques. Cours. Ed-INPG. 2002.
- [40] J. Goupy. Introduction aux Plans d'expériences. 2<sup>ème</sup> Edition Dunod. Paris. 2001.
- [41] I. Yahiaoui. Etude cinétique et modélisation du plan de cimentation l'argent (Ag<sup>+</sup>) dans un réacteur a lit fixe. Mémoire de magister. Université de Bejaia. 2007.



[42] F. Oughlis-Hammache. Modélisation et optimisation du procédés d'adsorption du phénol sur le charbon actif a lit fixe. Mémoire de magister. Université de Bejaia. 2007.

[43] W. Tinson. Plan d'expérience : constructuins et analyses statistiques. Softcover XV 532.

[44] S. Bey. Preparation et caractérisation des memembraines polymériques modifiant. Etude et application. Thèse doctorat. Université A. Mira-Bejaia. 2011

### Résumé

Dans le présent travail, nous avons étudié le procédé d'extraction liquide-liquide du chrome(VI) par membrane sans dispersion de phases, dans lequel on a utilisé comme un extractant l'Aliquat-336 dilué dans le kérosène.

On a constaté que l'extraction liquide-liquide du chrome par les membranes sans dispersion de phase dépend de plusieurs paramètres qui n'agissent pas de la même manière. Il est donc utile d'effectuer un plan d'expérience pour identifier les paramètres les plus influents lors de l'extraction du chrome (VI). Et parmi ces paramètres on cite (température, volume, concentration de chrome et concentration de l'extractant Aliquat-336).

Les différentes expériences effectuées ont montré que:

- Le paramètre le plus influent est la concentration de l'Aliquat-336.
- La concentration de l'Aliquat -336 influence négativement sur le rendement d'extraction par contre le volume, la température et la concentration de chrome qui ont un effet positif sur la performance de l'extraction.
- Les interactions  $V \cdot T$ ,  $V \cdot Cr$  et  $T \cdot Cr$  sont significatives d'autre part  $V \cdot [Aliq]$ ,  $T \cdot [Aliq]$  et  $[Cr] \cdot [Aliq]$  un effet non significatif sur l'efficacité d'extraction.