

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. MIRA – Bejaia



Faculté de Technologie



Département de Génie des Procédés

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER II

En Génie des Procédés

Option : Génie chimique

Thème

**Extraction du Chrome(VI) par des membranes
Biosourcées**

Présenté par ; FOUJIL Anaïs

BIREM Kahina

Devant le jury composé de :

Mr. M. BENAMOR

Professeur, U. de Bejaia Président

Mr. F.SELLAMI

MCB, U. de Bejaia Examineur

Mr. S. BEY

MCA, U.de Bejaia Encadreur

Année universitaire : 2021/2022

REMERCIEMENTS

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

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

Nous remercions également notre Co-promotrice Mlle N.Zeghouati pour son suivi attentif tout au long de ce travail ainsi que ces encouragements et sa bonté. Nos sincères remerciements vont également aux membres de jury qui ont accepté d'examiner et de juger ce travail.

Nous tenons à remercier tous l'équipe de laboratoire de recherche (LPMTSR). Et tous les personnels responsables du département de génie des procédés. Enfin, nous remercions également à tous ceux qui nous ont aidées et soutenues de près ou de loin.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parent, qui m'ont encouragé à aller de l'avant et qui mon donné tout leur amour, je vous aime tant !!

A mes deux chers frères ALI et BILLEL

Vous êtes si cher à mon cœur que je n'envisage pas ma vie sans vous. Je vous aime de toutes mes forces

A ma très chère unique sœur MELISSA à qui je souhaite tout le bonheur du monde.

A mes meilleurs amis OUSSAMA, HOUDA, MELISSA et WARDA et à leurs familles

A mes tantes et oncles ;

A mes cousines et cousins ;

A ma deuxième famille du laboratoire LPMTSR qui mont accueilli avec un grand sourire en particulier a Mlle N.Zeghouati qui m'a suivie vers la fin

Anaïs

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parent, qui m'ont encouragé à aller de l'avant et qui mon donné tout leur amour, je vous aime tant !!

A mon cher frère Mazigh

Vous êtes si cher à mon cœur que je n'envisage pas ma vie sans vous. Je vous aime de toutes mes forces;

A mes meilleurs amis;

A mes tantes et oncles ;

A mes cousines et cousins ;

A ma deuxième famille du laboratoire LPMTSR qui mont accueilli avec un grand sourire en particulier a Mlle N.Zeghouati qui m'a suivie vers la fin

Anaïs

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1

Chapitre I : Préparation des membranes

Introduction.....	2
I.1.Définition d'une membrane.....	2
I.2.Matériaux et procédés membranaires.....	2
I.2.1.Membranes inorganiques.....	3
I.2.2.Membranes organiques.....	3
I.3. Etude de mise en pâte	3
I.3.1 Machine à papier.....	3
I.3.2 Zone de préparation du Bouillon.....	4
I.2.3. Caisse de tête et section de formage.....	7
I.2.4. Section presse.....	9
I.2.5. Section de séchage	9
I.2.6.Section bobine	10
I.2.7.Calandrage à la machine	10
I.3.Les matériaux naturels	10
I.3.1.Argile	11
I.3.2. Zéolithes.....	11
I.3.3.Gomme arabique (AG).....	11
I.3.4. Lignine.....	11
I.3.5. Aquaporine (AQP)	12
I.4. Matières premières non fibreuses dans la fabrication du papier.....	12
I.5. Additifs fonctionnels.....	12
I.6. Auxiliaires technologiques chimiques.....	13
I.7. Le cycle de vie du papier.....	14
I.8. Repulpage de papiers renforcés par voie humide à base de PAE.....	15

I.8.Le papier renforce par le PAE	16
I.8.1.Pour prépares le PAE	16
Conclusion.....	18

Chapitre II : Les Contacteurs Membranaires

Introduction	19
Définition	19
Principe.....	19
Les différents modules des contacteurs membranaires	19
Module plan.....	20
Module spirale.....	21
Module tubulaire	21
module fibre creuse	22
Micro fluidique.....	23
Base théorique de la technologie des membranes	24
Base théorique de la micro-fluidique	24
Principe de micro-fluidique.....	25
Choix du matériau	25
Propriétés hydrophobes et hydrophiles des membranes	26
Principe de l'extraction liquide-liquide à membrane	27
Principe de l'extraction gaz-liquide à membrane	28
II.8.Cas des contacteurs membranaire gaz-gaz.....	29
Transfert de matière dans les contacteurs membranaires	29
Avantages et inconvénients des contacteurs membranaires.....	29
Avantages.....	29
II.10.2. inconvénients.....	30

Chapitre III. les plans d'expériences

Introduction.....	31
III.1. Définition plan d'expérience.....	31
III.2. Principe	31
Classes des plans d'expériences	32
Plans de criblage.....	32
Les plans pour surfaces de réponse	32
Plans de mélanges	33

III.4. type de plans d'expériences.....	33
1. Les plans factoriels complets à deux niveaux.....	33
III.4. 2. Plans factoriels fractionnaires a deux niveaux 2^{k-q}	34
Les plans de Rechtschaffner.....	34
Plans à plusieurs niveaux « Les tables de Taguchi ».....	34
Le plan composite centré.....	34
Les plans de Box-Behnken.....	35
Généralités sur les plans d'expériences.....	36
Le facteur.....	36
La réponse.....	37
Formules de codage.....	37
Modélisation par les plans d'expériences.....	38
Matrice d'expériences.....	39
Construction de plans d'expériences.....	39

Chapitre IV. Technique et mise en œuvre expérimentale

Présentation des produits chimiques, matériels et appareillage.....	41
Produit chimique.....	41
Matériels utilisé.....	42
Définition de la spectroscopie UV-visible.....	42
Préparations des solutions.....	43
Préparation de la solution phase aqueuse.....	43
Préparation de la solution phase organique.....	43
Mode opératoire.....	43
Dosage de chrome.....	44
Mesure de l'angle de contact.....	44
La mouillabilité de la Membrane.....	45
Etude de l'effet et des interactions des paramètres utilisant les plans d'expériences.....	46

Chapitre V. Résultats et discussions

choix de la Membrane.....	48
Le degré de Schopper-Riegler (SR°).....	48
Effet de la concentration initiale de Cr (VI).....	48
Effet de la température T (°C).....	49
Etude de l'effet du débit.....	50

Analyse des résultats	51
Le diagramme de Pareto.....	51
Effet individuel des paramètres.....	51
Effets des interactions	52
Analyse des résidus	54
Contour de réponse.....	55
V .9. Surface de réponse.....	56
V .10. Optimisation	57
V.11. Extraction du chrome utilisant La membrane B2.....	58
Conclusion générale	59
Références bibliographiques	

Liste des figures

Figure I.1. Schéma d'une membrane sélective.....	2
Figure I.2. Schéma des étapes du processus de fabrication du papier.....	7
Figure I.3. Schéma explicatif du procédé de fabrication du papier.....	13
Figure II.1. Schéma détaillé d'un contacteur à membrane plane.....	20
Figure II.2. Schéma d'un contacteur à membrane spiral.....	21
Figure II.3. Schéma d'un contacteur à membrane tubulaire.....	22
Figure II.4. les modules à fibres creuses.....	22
Figure II.5. Schéma d'un contacteur membranaire micro fluidique.....	25
Figure II.6. Interface entre une phase gazeuse et liquide dans une membrane hydrophobe...	27
Figure II.7. Schéma d'un bac mélangeur décanteur.....	28
Figure II.8. Illustration du transfert de matière dans un contacteur gaz-liquide à membrane microporeuse.....	28
Figure III.1. Plans factoriels complets 2^2 et 2^3	33
Figure III.2. Plan composite centré pour 3 facteurs.....	35
Figure III.3. Plan de Box-Behnken pour 3 facteurs.....	35
Figure III.4. Domaine de variation du facteur.....	37
Figure III.5. Variables centrées réduites.....	37
Figure III.6. Disposition des points expérimentaux d'un plan 2^2 (a).....	39
Figure IV.1. la spectroscopie UV-visible.....	42
Figure IV.2. Extraction liquide-liquide du chrome (VI) par les cotacteurs membranaires....	44
Figure IV.3. Dosage du chrome (VI) par DPC et H_2SO_4	44
Figure IV.4. L'angle de contacte analyseur de forme de goutte	45
Figure IV.5. Détermination de la mouillabilité pour la membrane B1.....	45
Figure IV.6. Détermination de la mouillabilité pour la membrane B2.....	46

Figure V.1. L'étude de l'effet de la concentration du Cr(VI) en fonction du temps T=40 °C, Débit =0.2 ml/s, [Cr]=50ppm et 10ppm, temps =300min.....	49
Figure V.2. Etude de l'effet de Température a 20°C et 40°C,[Cr(VI)]=10 ppm , Débit =0.2ml/S Temps= 600min.....	50
Figure V.3. Etude du débit [Cr(VI)]=10ppm, Température =40C°, Temps =300min, débit = 0.1ml/s et 0.2ml/s.....	50
Figure V.4. Diagramme de Pareto.....	51
Figure V.5. Diagramme des effets individuels des facteurs.....	52
Figure V.6. Diagramme des interactions entre les différents facteurs.....	52
Figure V.7. Réponse prédite en fonction de la réponse expérimentale.....	54
Figure V.8. Résidus en fonction de la réponse prédite.....	55
Figure V.9. Contour de réponse.....	56
Figure V.10. Surface de réponse.....	57
Figure V.11. Optimisation des paramètres expérimentaux.	57
Figure V.12. Extraction du chrome (VI) utilisant la membrane B1(80SR°) et B2(82SR°).....	58

Liste des tableaux

Tableau I.1 fonction et équipement associés utilisés dans la préparation de bouillons	4
Tableau. IV.1. Produit chimiques.....	41
Tableau IV.2. Facteurs et domaine d'étude.....	46
Tableau IV.3. Matrice des expériences.....	47
Tableau V.1. Etude de la stabilité des différentes membranes (Conditions d'extraction).....	48
Tableau V.2. Analyses de variance (ANOVA)	53
Tableau V.3. Les effets des paramètres et leurs coefficients.	54

LISTE DES ABREVIATIONS

°SR : Schopper-Riegler

SW : Softwoods

HW : hardwoods

AQP : Aquaporine

AG : Gomme arabique

AKD : dimères d'alkyl cétène

ASA : l'anhydride alcényl succinique

FFP : Frustration-Free Packaging

AOX : des halogénures organiques adsorbables

PEI : Le polyéthylèneimine

PAE : polyamideamineépichlorhydrine

K : coefficient de transfert de matière

Aliquat-336 : tri-octyl méthyl ammonium chloride.

DPC : Diphylnilcarbazine.

Introduction Générale

Introduction générale

Au fil du temps avec l'évolution des techniques industrielles, il est reconnue aujourd'hui que certains métaux lourds, ou autrement dit : les éléments traces métalliques (ETM), existent naturellement mais en quantités très faible dans les sols, l'eau et l'air. Certaines activités humaines, comme la combustion du charbon, du pétrole, des déchets et certains procédés industriels rediffusent en grande quantité dans l'environnement. Si une partie des métaux lourds retombe aux alentours de la source d'émissions, certains peuvent voyager sur de longues distances. Les métaux lourds ne posent pas seulement un problème pour la pollution de l'air : ils sont bio-persistants, perturbent les écosystèmes, détériorent les sols, les eaux de surface, les forêts et les cultures et s'accumulent dans la chaîne alimentaire. Certains sont cancérigènes pour la santé des êtres vivants.

Le chrome est l'un des métaux les plus utilisés dans l'industrie. C'est un élément chimique, métallique, dur d'une couleur gris acier-argenté [1]. Il fait partie de la famille des éléments de transition de la première série (groupe VI B), et il existe sous plusieurs états d'oxydation, allant de la forme métallique Cr(0) jusqu'au Cr(VI). Le Cr(I), Cr(II), Cr(IV) et Cr(V) sont rares dans l'environnement car ils ne présentent pas des états d'oxydation stables [2]. Il est principalement utilisé dans la production d'aciers inoxydables, la fabrication du textile, le tannage du cuir et la préservation du bois ainsi que dans l'élaboration de produits réfractaires. En raison de ces diverses applications, le chrome est le polluant métallique le plus courant dans l'environnement et les effluents industriels constituent la source principale de contamination.

Afin de préserver la santé humaine et l'environnement, plusieurs méthodes de purification ont été mis en œuvre mais l'extraction liquide-liquide est la méthode la plus courante et la plus efficace pour la séparation et la concentration d'espèces métalliques, telles que le chrome(VI) en milieu aqueux [3]. Mais cette dernière montre toujours sa présence comme un procédé industrielle simple et efficace malgré ses inconvénients.

Afin de remédier aux difficultés rencontrées dans l'extraction liquide-liquide, la technologie membranaire est présentée comme alternative technologique à cette technique. En effet, l'extraction liquide-liquide sans dispersion de phase à base des membranes planes a été utilisée en utilisant des membranes biosourcées à base de pâte de papier recyclé. Afin d'optimiser les paramètres de système, la modélisation par les plans d'expériences a été appliquée.

Chapitre I

Préparation des membranes

Introduction

La gestion des déchets représente un problème important pour tous les pays en raison de la croissance économique et l'augmentation des agglomérations urbaines, qui ont conduit à une augmentation rapide du volume et des types de déchets.

En raison de la variété des facteurs multiformes facteurs qui déterminent le sort des déchets dans l'environnement, la gestion des déchets solides est complexe et multidisciplinaire impliquant des aspects économiques et techniques, des contraintes normatives sur les exigences minimales pour le recyclage et les questions de développement durable [4].

L'intégration de cette étude est porté sur l'évolution du recyclage du papier, si l'optimisation de cette étude réussie à l'intégration du système de gestion totale serais considérée comme opportune [5].

I.1.Définition d'une membrane

Une membrane est définie comme une couche mince semi-perméable , et aussi comme une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, sélective qui va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare sous l'effet de différentes forces de transfert (physique ou chimique) [6].

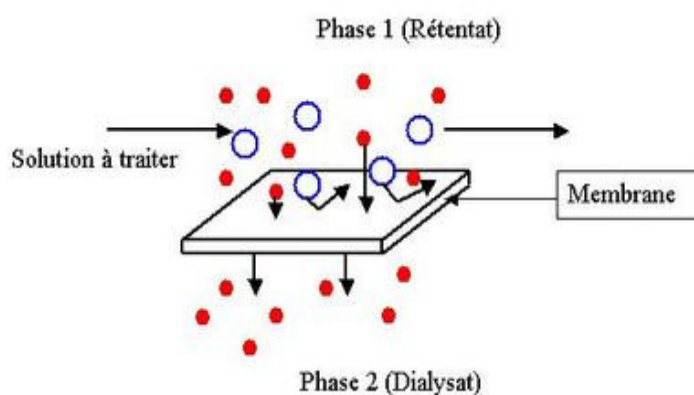


Figure I.1. Schéma d'une membrane sélective.

I.2.Matériaux membranaires

Les facteurs suivants doivent être pris en compte afin de concevoir des membranes efficaces : choix des matériaux de membrane, flux d'eau élevé, rejet de soluté élevé, configuration du module, stabilité mécanique/chimique/thermique, conception du système, y compris la capacité de traitement à grande échelle et les conditions de fonctionnement pour rentabilité. La performance d'une membrane est principalement régie par la structure de ses pores et les propriétés physico-chimiques du matériau. Des efforts intensifs ont été investis à

la fois dans l'exploration de nouveaux matériaux/procédés membranaires et dans la modification des matériaux traditionnellement utilisés.

I.2.1. Membranes inorganiques

Les membranes inorganiques ont récemment reçu une attention considérable en raison de leur résistances thermique, chimique et mécanique. Elles peuvent être préparés à partir des matériaux suivant : Céramique, verre, alumine etc [7].

I.2.2. Membranes organiques

Pratiquement toutes les membranes organiques explorées à ce jour ont été constituées de matériaux polymères. Bien que les membranes inorganiques attirent de plus en plus l'attention, la majorité des membranes sont constituées de matériaux polymères. Elles offrent en général une grande variété de structures et de propriétés[8].

I.3. Etude de mise en pâte

Théoriquement, tous les matériaux fibreux naturels peuvent être utilisés pour fabriquer du papier, et beaucoup ont été testés. La pâte de bois est de loin la source la plus importante de fibres papetières. Les procédés de réduction en pâte peuvent être regroupés en trois catégories selon la forme d'énergie utilisée pour le « détachement » des fibres[9].

I.3.1 Machine à papier

L'invention de la fabrication du papier en 105 après J.-C. est souvent attribuée à " Ts'ai Lun", un membre de la cour de l'empereur chinois. À partir de cette époque, tout le papier était fabriqué à la main jusqu'en 1798, lorsque la machine à papier a été inventée par Nicholas Louis Robert, un papetier français.

La machine de Robert a été améliorée par Bryan Donkin et John Gamble en Angleterre. Leurs travaux ont été financés par les frères Fourdrinier.

La machine à papier de Fourdrinier se compose d'une caisse de tête, d'une section de formation de quatre sections de formation du Fourdrinier, la section de presse, la section de séchage et la bobine. La pâte s'écoule de la zone de préparation de la pâte à papier vers la caisse de tête, puis vers la section de formation [10].

I.3.2 Zone de préparation du Bouillon

Dans une papeterie la pâte est préparée pour la fabrication du papier et les équipements utilisés sont démontrés dans le tableau ci-dessus. Les suspensions de fibres sont préparées à une consistance d'environ 4-5% soit par défibrant la pâte commerciale dans un pulper, soit en diluant des boues de haute consistance pompées directement de l'usine de pâte à papier.

Ensuite, les boues sont stockées dans des coffres de stockage. Si des fibres secondaires doivent être incorporées dans le four, elles sont traitées plus ou moins de la même manière, mais les opérations de nettoyage (nettoyage centrifuge et tamisage à pression décrites ci-après) sont plus intensives et une étape de désencrage peut être ajoutée au processus.

L'étape qui suit immédiatement la préparation des bouillies de pâte est généralement le battage ou le raffinage pour développer les propriétés de la pâte et du papier.

Trois types d'équipements peuvent être utilisés à cette fin :

- ❖ Les batteurs Hollandes (papier à cigarettes)
- ❖ Les raffineurs coniques
- ❖ Les raffineurs à disques (les plus courants)

Tableau I.1. Fonction et équipement associés utilisés dans la préparation de bouillons [10].

Fonction	Équipement
Réduction en pâte ou défibrage de la pâte sèche ou cassée	Pulper
Stockage des pulpes et de pâte à papier	Coffres à provisions
Ajustement de la consistance des stocks	Régulateurs de cohérence
Affinage des fibres pour développer des propriétés	Batteur, jordans, raffineurs de disque
Dosage et mélange des ingrédients de la composition	Doseurs de stock, flux magnétique
Élimination des contaminants denses du stock	Nettoyeurs (avant et arrière)
Élimination des contaminants surdimensionnés	Ecrans de pression
Élimination de l'air du stock	Boîte à outils, déculateur

Dans les trois cas, les fibres sont soumises à une action mécanique par des barres passant les unes sur les autres en présence d'eau [10].

Le passage répété de la pâte dans les zones de compression et de cisaillement provoque l'effilochage de la surface des fibres tandis que les couches internes de la paroi des fibres se séparent. En conséquence, les fibres absorbent une très grande quantité d'eau, elles gonflent et deviennent plus souples et plus conformables. Ensuite, dans la bonde formée, la surface de contact entre les fibres est améliorée et est plus flexible [11].

En résumé, les principales actions du raffinage peuvent être décrites comme suit :

Fibrillation interne causée par la décomposition des parois des fibres en lamelles séparées, ce qui augmente la flexibilité des fibres de sorte que, pendant la formation de la feuille, les fibres se conforment les unes aux autres en produisant de grandes zones de contact intime. La fibrillation externe décrite comme la création et/ou l'exposition de fibrilles à la surface de la fibre.

La génération de fines à partir des fibres lorsque celles-ci ne sont plus en mesure de supporter les forces de compression et/ou de cisaillement pendant le traitement.

Le degré de Schopper-Riegler ($^{\circ}\text{SR}$) est utilisé pour évaluer le niveau de raffinage. Il donne la capacité de l'eau à s'écouler de la bouillie de pâte dans les conditions d'un tampon de formage.

Plus le degré de raffinage est élevé, plus l'eau s'écoule lentement de la pâte. Les valeurs typiques pour les pâtes raffinées sont comprises entre 20° et 40° SR, même si des niveaux de raffinage très élevés sont nécessaires pour certaines qualités de papier (par exemple, pour les calques). De raffinage très élevés sont nécessaires pour certaines qualités de papier (papiers calques par exemple). En général, les fibres HW ont tendance à avoir une capacité plus faible que les fibres SW Softwoods (SW) and hardwoods (HW).

Le papetier au choix de raffiner les différents types de fibres soit séparément ou ensemble. Dans les usines modernes, le raffinage séparé des fibres HW et SW est toujours pratiqué. Une fois raffinées, les fibres sont stockées dans des coffres à fibres raffinées.

Ensuite, les fibres sont pompées vers un système de dosage et de mélange et enfin vers les coffres des machines, et le stock est envoyé à travers une boîte à garniture, qui est un dispositif qui fournit un flux constant de stock au poids de base. Bois résineux (SW) et feuillus (HW).

La valve de poids de base serait située immédiatement après la boîte à garniture, et sert à contrôler la quantité de garniture pompée vers la machine à papier.

Ce raccourcissement améliore la répartition des fibres dans la bande formée, mais tend à ralentir le taux d'évacuation de l'eau dans la section de formation de la machine à papier, ce système de préparation de la pâte ont toutes une consistance supérieure à 3 ou 4 %. Après l'étape de dilution, la consistance de la pâte est de 0,5 à 1% [10].

Le nettoyage par centrifugation désigne une opération en plusieurs étapes qui permet d'éliminer les petites particules contaminants dont la densité est très différente de celle des fibres. Les contaminants dont la densité est plus grande, tels que le sable, les écailles de tuyaux et d'autres petites particules denses sont éliminées par des dispositifs connus sous le nom de nettoyeurs frontaux. Les contaminants dont la densité est bien inférieure à celle des fibres sont éliminés par des dispositifs appelés " reverse cleaners " Nettoyeurs, Dans les deux

cas, le principe de fonctionnement est le même. Par exemple, dans un nettoyeur avant la pâte est introduite tangentiellement dans le corps cylindrique supérieur de l'appareil, sous haute pression.

La pâte tourbillonne vers le bas à travers le corps du nettoyeur, ce qui soumet les particules de la boue à des forces centrifuges élevées. Sous l'effet de ces forces, les particules denses ont tendance à migrer vers les parois. Lorsqu'elles frappent les parois, les particules glissent vers le bas et sont retirées à l'extrémité inférieure [10].

Dans les systèmes modernes de fabrication du papier, les acceptations de la première étape de nettoyage centrifuge passent à une étape de désaération où l'air dissous et entraîné est partiellement éliminé. Cette étape Diminue la tendance de la pâte à mousser et garantit également que l'eau s'écoule rapidement. Lorsque la feuille est formée. Le dégazeur fonctionne en soumettant la pâte à un vide, Ce qui entraîne l'évaporation de l'air.

Après les nettoyeurs, le four dégazé est pompé vers un tamis sous pression qui élimine les contaminants surdimensionnés. Il existe plusieurs configurations différentes de filtres à pression utilisées aujourd'hui. Ils exigent que le produit accepté passe par des trous ou des fentes.

Les rejets trop gros pour passer par les ouvertures du tamis sortent par un orifice de rejet. Puisque Le produit a tendance à passer par-dessus les ouvertures du crible, une unité hydrofoil tourne dans le crible et maintient le produit en place. À l'intérieur du crible et permet de maintenir les fentes et les trous exempts de fibres et d'autres matériaux. De la toile, la pâte se dirige vers la caisse de tête, qui est l'élément initial de la machine à papier [10].

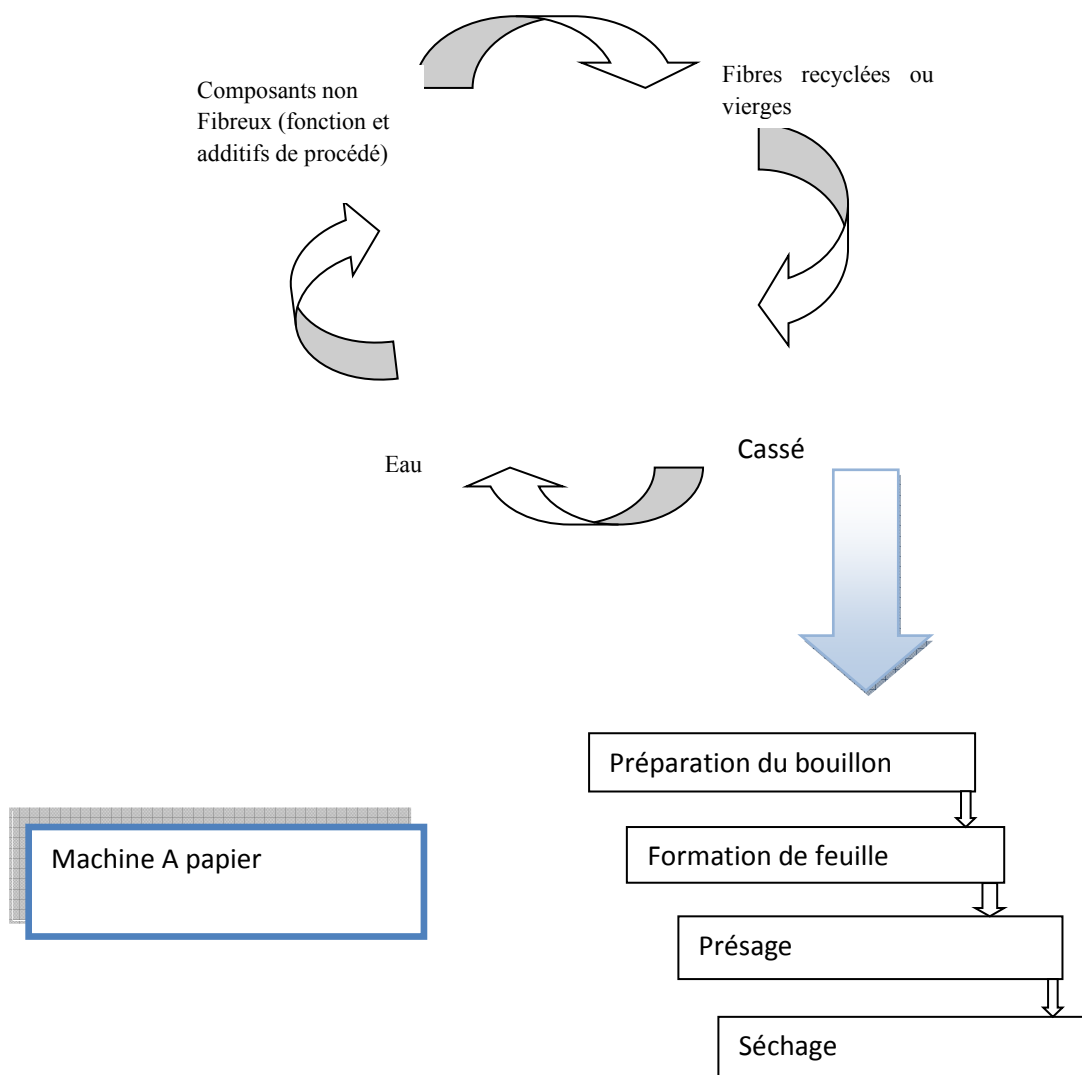


Figure I.2 schéma des étapes du processus de fabrication du papier.

I.2.3. Caisse de tête et section de formage

La caisse de tête a trois fonctions de base :

- Répartir le stock sur la largeur de la machine,
- Pour obtenir une distribution uniforme des fibres et d'autres matériaux dans toute la feuille de papier,
- Pour s'assurer que la matière se déplace aussi vite lorsque que la section des Fibres entre en contact avec la toile de formation, même si de petites différences peuvent être manipulables pour modifier les propriétés du papier [10].

Il convient de noter que la caisse de tête affecte les caractéristiques directionnelles de la feuille de deux manières.

Tout d'abord, l'accélération de la suspension de fibres dans la région de la tranche fait que de nombreuses fibres à tourner de façon à ce que leurs axes longs soient plus parallèles à la direction de l'écoulement. Cela produit la préférence d'orientation des fibres dans le sens machine que l'on trouve dans la plupart des feuilles de papier. Deuxièmement, si la suspension ne se déplace pas à la même vitesse que la toile de Fourdrinier, les fibres seront orientées dans le sens de la machine.

L'orientation des fibres sera affectée. Par exemple, si la suspension se déplace plus lentement que la toile, celle-ci a tendance à aligner les fibres davantage dans le sens de la machine. Si la suspension se déplace plus rapidement que le fil, les fibres sont ralenties lorsqu'elles touchent le fil et se tournent dans le sens transversal.

Ralenties lorsqu'elles rencontrent le fil et tournent en sens inverse, dans le sens transversal. Dans la pratique, le rapport entre la vitesse du coulis et la vitesse du fil est maintenu très proche de 1,0. Ainsi, le principal facteur contribuant l'orientation des fibres est l'accélération du flux dans la tranche [10].

Dans la section de formation de la machine à papier, la distribution des fibres peut être influencée dans une certaine mesure par les perturbations du drainage.

Influencée dans une certaine mesure par les perturbations de l'égouttage. Sur les machines plus lentes, l'extrémité supérieure de la toile de formation est souvent secouée d'avant en arrière afin de tenter de rendre aléatoire l'orientation des fibres et de rendre le papier moins directionnel. L'orientation des fibres et de rendre le papier moins directionnel. D'autre part, des conditions locales de drainage sévères sur la toile peuvent déplacer les fibres et entraîner une mauvaise formation.

En plus de l'irrégularité dans le sens machine/transversal induite par la machine à papier, les conditions d'égouttage sur les machines Fourdrinier et les machines à cylindres typiques produisent une variation de la composition de la feuille du haut vers le bas, ce qui provoque unedés deux côtés [10].

Lorsque la première couche de fibres est déposée sur le tissu de formation, les fines, la charge, Et d'autres petites particules passent au travers, laissant les fibres plus longues former la toile. Au fur et à mesure que les fibres successives sont déposées, elles forment un maillage plus serré, qui est plus efficace pour retenir les petites particules dans le tissu. Ainsi, la concentration de matériaux de petite taille Augmente lorsqu'on se déplace à travers la feuille du côté du fil au côté du feutre [10]. Cet effet peut être minimisé mais jamais complètement surmonté.

Les auxiliaires de rétention correctement utilisés peuvent limiter la double face en flocculant petits éléments (c'est-à-dire en augmentant leur taille apparente), et en fixant les petits éléments aux fibres qui sont bien retenues, le formateur à double toile permettent l'évacuation des deux côtés de la feuille et entraînent à une distribution plus symétrique des fines et de la charge à travers la feuille. Ainsi, la caisse de tête et la section de formage déterminent la formation de la feuille et l'irrégularité directionnelle du papier.

I.2.4. Section presse

Après la section de formation, la bande de papier humide est transférée sur un feutre de presse et transportée dans la section de presse. Dans la section des presses, la bande est déshydratée en la pressant entre des paires de gros rouleaux. Le feutre de presse absorbe l'eau qui s'écoule de la feuille.

La pression exercée par les presses compacte la feuille et oblige les fibres à se rapprocher les unes des autres contacts. De cette manière, le pressage est une étape essentielle pour la formation ultérieure des liaisons fibre à fibre dans la section de séchage [11].

Si une pression trop forte est appliquée très rapidement, l'eau à l'intérieur de la feuille va déplacer les fibres et perturber la formation de la feuille. Ce phénomène, appelé écrasement, doit être évité car il affecte les propriétés du papier [12]. Car il affecte négativement les propriétés du papier [10].

I.2.5. Section de séchage

Lorsque la feuille quitte la section des presses, elle contient généralement 40 % de solides et 60 % d'eau en poids. Les fibres peuvent contenir de grandes quantités d'eau dans leur structure. De nombreuses fibres contiennent également beaucoup d'eau dans les pores et les interstices de leurs parois.

Cette eau est très bien retenue et un séchage par évaporation est nécessaire pour éliminer davantage d'eau du papier et le ramener à son état initial. L'eau du papier et l'amener à sa teneur en eau finale de 4 à 7 % [10].

Une fonction importante de la section de séchage est la "fixation" des liaisons inter fibres dans la feuille. On pense que, lorsque le taux d'humidité de la bande approche de sa valeur finale, de fortes pressions capillaires s'établissent à l'intérieur de la feuille finale, de fortes pressions capillaires s'établissent à l'intérieur de la feuille, ce qui force les fibres à entrer en contact très étroit nécessaire à l'établissement de liaisons fibre à fibre. Ces forces sont souvent appelées "forces Campbell".

Lorsque les feuilles quittent les séchoirs, les tensions d'étirage sont relâchées, mais les contraintes internes au niveau des croisements de fibres demeurent, car les fibres sont maintenant étroitement liées entre elles.

Ces contraintes internes affectent de manière significative les valeurs relatives des propriétés mécaniques dans le sens machine et dans le sens travers (Scott et Abbott). Ces contraintes internes sont également une source d'instabilité dimensionnelle du papier lorsqu'une feuille est exposée à une humidité relative accrue. Il en résulte un gonflement des fibres qui relâche les tensions aux points de liaison entre les fibres, ce qui entraîne une ondulation ou une coque de la feuille. D'après cette discussion, il apparaît que la section de séchage influence de nombreuses autres propriétés des feuilles de papier en plus de sa teneur en humidité.

I.2.6. Section bobine

Une fois que la feuille a été formée, pressée et séchée, elle est recueillie sur un grand rouleau de la bobine de la machine à papier. Le papier est enroulé autour d'une broche jusqu'à ce qu'un rouleau de grand diamètre soit constitué. Le papier est ensuite cassé et transféré sur une nouvelle broche. Le rouleau ou la bûche de papier terminée est retirée de la machine pour d'autres traitements. La bûche peut contenir jusqu'à 20 tonnes de papier. Le transfert du papier d'une broche à une autre est appelé "retournement" et peut être effectué à la main sur les machines à papier plus lentes. Sur les machines modernes à grande vitesse, le retournement des bobines est effectué automatiquement [10].

I.2.7. Calandrage à la machine

La dernière opération de la machine à papier que nous allons examiner est le calandrage à la machine. Ici, le papier séché passe dans un ou plusieurs interstices formés par des rouleaux d'acier refroidis sous pression. L'une des principales fonctions de la pile de calendres est de régler l'uniformité et la valeur de l'épaisseur du papier. Le lissé est une autre propriété qui est améliorée par le calandrage à la machine. La réponse de la bande de papier dépend de l'humidité de la feuille. Plus le taux d'humidité est élevé, plus les fibres sont souples et plastiques et plus les effets du calandrage sont importants [10].

I.3. Les matériaux naturels

Les matériaux sont obtenus à partir des sources naturelles, ils ont été utilisés directement sans autre traitement ou avec une légère modification structurelle. Des matériaux naturels ont été exploités pour minimiser le coût de fabrication de la membrane.

I.3.1. Argile

Ces matériaux naturels ont été intensivement utilisés pour les procédés de traitement de solutions aqueuses tels que les adsorbants, les matériaux de membrane et les additifs pour la fabrication de membranes à matrice mixte. Le succès de ces applications a été attribué à leur rapport d'aspect élevé, leur stabilité chimique et mécanique, leur microporosité, capacité d'adsorption élevée, structure en couches, simplicité de préparation et de mise à l'échelle et faible coût [13]. Les argiles pourraient être exploitées pour la modification de surface et de masse.

I.3.2. Zéolithes

Les zéolithes sont des cristaux naturels à structure microporeuse, possèdent des pores et des tailles de canaux uniformes. Grâce à ses propriétés combinées, les zéolithes peuvent adsorber sélectivement les matériaux en fonction de leur forme, de leur géométrie et de leurs propriétés chimiques [14]

I.3.3. Gomme arabique (AG)

La gomme arabique, également appelée gomme d'acacia (AG) est un matériau naturel hydrophile, biodégradable, biocompatible et respectueux de l'environnement qui est extrait de l'exsudation gommeuse produite par certaines espèces d'acacias, en particulier l'*acacia Sénégal* [15,16]. Il a également été rapporté que l'ajout d'AG à la membrane polymère augmente leur stabilité mécanique.

I.3.4. Lignine

La lignine est un polymère organique largement disponible dans la nature [17]. La lignine fait partie intégrante des parois cellulaires des plantes [18]. La lignine est naturellement synthétisée par les plantes et s'accumule dans les parois secondaires de cellules végétales spécifiques telles que les vaisseaux du xylème, les fibres et les trachéides [19]. La lignine joue un rôle important dans le maintien de l'intégrité structurelle des plantes en fixant des polymères dans les cellules végétales du bois, ce qui confère au bois sa rigidité, servant de colle pour maintenir les cellules ensemble

Il est également utilisé dans de nombreuses formes de stabilisants thermiques, de stabilisants de moulage, de stabilisants légers, d'adsorbants, de dispersants, d'antioxydants, de tensioactifs et d'autres matériaux fonctionnels préparés à partir de lignine [20].

I.3.5. Aquaporine (AQP)

Les aquaporines (AQP), également définies comme des protéines de canaux d'eau transmembranaires, des molécules amphiphiles ou une majeure des protéines intrinsèques

(MIP), sont une famille de membranes intégrales qui sont omniprésentes dans les règnes animal et végétal et permettent aux molécules d'eau de transporter et de rejeter d'ions[21,22]. Ces protéines canaux forment des pores dans la membrane des cellules biologiques, facilitant principalement le transport des molécules d'eau entre les cellules.

I.4. Matières premières non fibreuses dans la fabrication du papier

Seule une gamme limitée de propriétés peut être obtenue dans les papiers fabriqués à partir de fibres de bois uniquement. C'est pourquoi le papetier combine le choix des fibres de bois avec un large éventail d'additifs chimiques lors de la préparation de la pâte. Ces additifs se répartissent en deux catégories : les additifs fonctionnels et les additifs de traitement[10]. Quelques exemples d'additifs non fibreux dans la composition du papier sont : les résines de résistance à l'état humide (Améliorant la résistance du papier lorsqu'il est saturé d'eau), les agents de résistance à sec (Amélioration de la résistance à l'état sec), les colorants (coloration et ombrage du papier), les charges (amélioration de l'opacité, de la brillance, du lissé du papier), agents d'encollage (conférant une résistance à la pénétration des Liquides aqueux), les agents de rétention (amélioration de la rétention des charges et des fines pendant la formation de la feuille), agents de contrôle de la poix (empêchant les dépôts de poix sur les machines), anti mousses (Empêchant le moussage de la pâte à papier), les anti mousses (empêchant la croissance des boues et autres substances biologiques dans le système de fabrication du papier) etc.

I.5. Additifs fonctionnels

Les additifs fonctionnels sont des produits chimiques qui améliorent une propriété existante ou qui confèrent une nouvelle propriété au papier. Quelques exemples : les agents d'encollage tels que la colophane, les dimères d'alkyl cétène (AKD) et l'anhydride alcényl succinique (ASA) ; les agents de résistance à la sécheresse comme l'amidon cationique, les gommes et les polyacrylamides ; les résines à résistance humide comme les résines à base de formaldéhyde et les résines de polyamideamine; agents de coloration et de teinture tels que comme les colorants acides, basiques et directs, et les pigments colorés ; les charges comme le talc, l'argile et le carbonate de calcium.

I.6. Auxiliaires technologiques chimiques

Les auxiliaires technologiques chimiques favorisent la performance d'un additif fonctionnel, Ou aident le papetier à maintenir la propreté et la capacité de fonctionnement d'un système de machine à papier. En voici quelques exemples : les agents de rétention tels que les

polyacrylamides cationiques et anioniques, les polyamines et l'amidon cationique, les agents anti mousse, les agents de contrôle Microbiologiques ; agents de contrôle de la poix tels que le talc, l'alun et les dispersants ; aides au drainage ; aides à la formation de formation tels que les polymères anioniques à haut poids moléculaire.

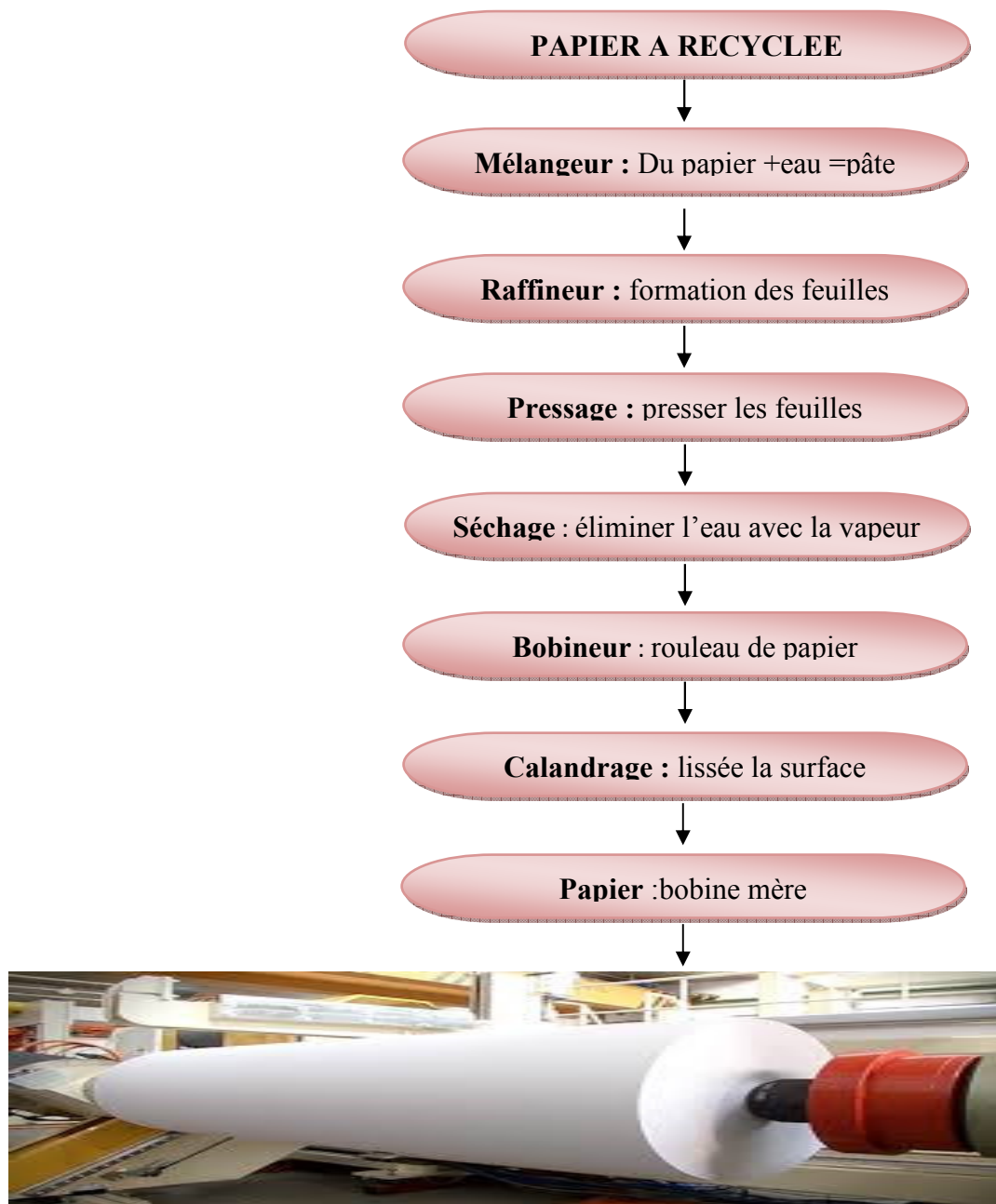


Figure I.3. Schéma explicatif du procédé de fabrication du papier.

I.7. Le cycle de vie du papier

Les déchets issus de substrats à base de papier et de carton représentent plus de 67 millions de tonnes de déchets solides municipaux produits chaque année aux États-Unis (EPA, 2020). Bien que les déchets à base de papier et de carton constituent une source précieuse de

biomasse lignocellulosique, seuls 68 % d'entre eux sont globalement recyclés. Le reste est soit mis en décharge, soit incinéré, ce qui a un impact négatif sur l'environnement (EPA, 2020).

Il est tout à fait possible de récupérer les fibres qui composent le papier pour en faire une nouvelle matière première, transformée à son tour en du nouveau papier, des cartons d'emballage, des produits d'hygiène ou des matériaux d'isolation.

L'industrie de l'emballage est l'une des principales industries qui exploite et valorise les déchets de papier comme source de fibres. Différents produits peuvent être conçus à partir de fibres recyclées, comme les cartons pour conteneurs destinés à l'expédition et au transport, les cartons pour la vente au détail (par exemple, les boîtes de céréales et de médicaments) et les sacs en papier pour les achats, l'expédition et le transport de marchandises. (American Forest and Paper Association, 2019).

Le principal défi de l'utilisation de fibres recyclées pour l'ingénierie de l'emballage réside dans la faible qualité des fibres recyclées[23,24].

Les fibres recyclées présentent généralement des propriétés mécaniques et de barrière inférieures à celles des fibres vierges jamais séchées [25].

Cependant, malgré les nombreux efforts déployés pour améliorer les performances des fibres recyclées, la présence d'une grande quantité de contaminants très divers dans la composition de la pâte recyclée, et en particulier de stickies (c'est-à-dire des contaminants adhésifs ayant la capacité de se déposer et d'adhérer aux fibres et aux équipements de traitement), continue d'affecter négativement la qualité des pâtes recyclées. Les contaminants tels que les encres, les colles thermo fusibles, les adhésifs et les cires peuvent perturber les opérations de fabrication et de recyclage du papier, en plus d'altérer la performance des produits finis.

Bien que de nombreux articles aient démontré que la présence de contaminants affecte négativement les propriétés des produits recyclés.

À ce jour, il y a encore un manque d'études qui évaluent soigneusement comment l'origine, la nature et la composition chimique des contaminants et des stickers influencent la performance des produits recyclés. Les travaux récemment publiés sont pour la plupart consacrés à l'amélioration des méthodes de suivi et de caractérisation des contaminants et au développement de nouvelles approches pour améliorer les propriétés des fibres et produits recyclés.

Une augmentation significative de l'utilisation de fibres et de produits recyclés a été observée au cours des 10 dernières années dans l'industrie de l'emballage, une tendance qui a été stimulée par trois principaux changements sociétaux. L'activité de vente au détail en ligne (i) a considérablement augmenté, les consommateurs préférant acheter en ligne plutôt qu'en

magasin. La pandémie de COVID-19 a également accéléré de manière drastique cette nouvelle tendance d'achat. Par conséquent, des matériaux d'emballage supplémentaires sont nécessaires pour le transport des produits et la livraison à domicile. Le deuxième changement sociétal (ii) est lié aux objectifs de développement durable qui encouragent l'utilisation de ressources renouvelables et de meilleures pratiques de gestion des déchets. Le commerce électronique apporte confort et commodité aux utilisateurs, mais en retour, il génère une quantité importante de déchets de papier qui ont un impact négatif sur l'environnement. Le recyclage est donc une stratégie solide pour réduire l'accumulation des déchets d'emballage dans les décharges, économiser les ressources en énergie et en eau et réduire les émissions de gaz à effet de serre. Enfin, les préoccupations croissantes des consommateurs concernant la fin de vie des emballages constituent le troisième changement sociétal (iii) qui a poussé l'industrie de l'emballage à mettre en œuvre de nouvelles stratégies pour utiliser une plus grande quantité de fibres recyclées et remplacer les éléments nocifs et polluants par des alternatives respectueuses de l'environnement. Le programme FFP (Frustration-Free Packaging) d'Amazon (lancé en 2008) a, par exemple, contribué à l'élimination d'un million de tonnes de matériaux d'emballage. Ce programme a permis de repenser les bouteilles en plastique de détergent à lessive pour en faire des éco-boîtes fabriquées avec 60% de plastique en moins, qui peuvent remplir les fonctions d'emballage primaire et secondaire et qui peuvent être recyclées [26].

I.8.Repulpage de papiers renforcés par voie humide à base de PAE

Le papetier peut réduire les coûts des matières premières en mélangeant des fibres vierges avec des déchets de coupe au lieu de les jeter dans des décharges de déchets solides. Les papiers ayant une résistance élevée à l'état humide étaient traditionnellement considérés comme non recyclables, et leur repulpage fait l'objet de certaines études pendant des années, l'hypochlorite de sodium ou de calcium a été le réactif préféré pour le repulpage des papiers renforcés par voie humide à base de PAE.

Cependant, principalement en raison des préoccupations liées au du chloroforme, des tétrachlorodibenzodioxines et des halogénures organiques adsorbables (AOX) dans les effluents des usines, on s'intéresse de plus en plus à d'éventuels adjuvants de repulpage non chlorés. Les sels de persulfate sont une alternative sans chlore efficace à l'hypochlorite (OCI-) pour repulpage des papiers renforcés neutres/alcalins préparés à partir de résines PAE et de leurs cassés.

I.9.Le papier renforcé par le PAE

La résistance mécanique du papier lorsqu'il est mouillé est très faible, il peut être conservé par des additifs de résistance à l'état humide, qui sont ajoutés dans certains produits tels que : les serviettes en papier, le papier de soie et les cartons[27]. Selon leur composition chimique, ils peuvent agir comme : agents de protection pour empêcher le gonflement des fibres et en protégeant les liaisons déjà existantes. Ils forment de nouvelles liaisons résistantes à l'eau par des mécanismes de renforcement [28].

Le polyéthylèneimine (PEI) est le premier agent de résistance à l'humidité dans la fabrication du papier en 1930 mais son mécanisme n'a pas été bien compris. Les résines de résistance à l'humidité à base de polyamideamineépichlorhydrine (PAE) ont partiellement remplacé les résines à base de formaldéhyde (Obokata et Isis). Elles induisent une rigidification du papier et peuvent diminuer légèrement la capacité d'absorption d'eau, ce qui est utile pour les produits d'emballage mais pas pour les papiers tissés. Pour la plupart des résines, le traitement de résistance humide des papiers consiste généralement à introduire l'additif dans la suspension fibreuse avant la formation du matériau fibreux[29].

Chapitre II

Les Contacteurs Membranaires

Introduction

De nos jours, le dimensionnement de nouvelles installations de production industrielle nécessite l'inclusion de divers types de procédés membranaires convenables pour les unités de séparation et de conversion.

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, où l'aire d'échange permet une opération facilement contrôlée indépendamment de la dynamique des fluides.

D'une manière générale, le terme "contacteur membranaire" est employé pour identifier des systèmes de membrane utilisés pour "maintenir deux phases en contact" [30].

II.1. Définition

Un contacteur à membrane est un système qui permet un transfert de masse gaz-liquide ou liquide-liquide gaz-gaz sans dispersion de phases [31]. Cela est réalisable en faisant circuler les deux fluides l'un d'un côté et l'autre du côté opposé de la membrane de tel sorte que l'interface fluide-fluide soit située à l'embouchure de chaque pore de la membrane [32, 33].

II.2.Principe

Le principe essentiel de fonctionnement d'un contacteur à membrane est de mettre en contact deux phases séparées par une membrane par exemple dans le cas de l'extraction liquide-liquide une phase aqueuse et une phase organique. Le rôle principal de la membrane est d'éviter la dispersion d'une phase dans l'autre [34]. La membrane peut être hydrophobe ou hydrophile, la membrane hydrophobe est capable de bloquer à son interface la phase polaire c'est-à-dire la phase aqueuse [35] tandis que la membrane hydrophile est capable de bloquer à son interface la phase apolaire c'est-à-dire la phase organique [36].

II.3.Les différents modules des contacteurs membranaires

Les membranes se présentent sous forme de films plans (feuilles), de tubes ou de fibre creuses Afin d'être utilisées à l'échelle industrielle ou au laboratoire, les membranes doivent être montées dans des supports appelés modules. Elles sont mises en œuvre dans des modules regroupant un ou plusieurs éléments de base.

Les différents types de modules développés au cours du temps se distinguent en termes de performance par leur coût, la surface filtrante par module, la consommation énergétique par

unité de volume de perméat produit, la susceptibilité au colmatage, la facilité de nettoyage et l'aptitude à travailler dans les conditions de procédé (température, viscosité, pression, débit et pH, abrasion, résistance aux traitements de nettoyage). Les quatre types de module disponibles de nos jours pour des applications industrielles sont les suivants [37]

- Modules plan
- Module spiral
- Modules tubulaire
- Module fibre creuse
- Micro fluïdique

II.3.1. Module plan

Les modules plans sont la première version des modules de contacteurs membranaires. Cette configuration dérivée des filtres-presses est constituée d'un empilement de membranes sous forme de feuilles. Les membranes sont disposées parallèlement les unes aux autres et sont séparées par des grilles ou support. Le module plan est un assemblage de type filtre-pressé. Dans le cas du module Ray-Flow la membrane est disposée à plat sur un support permettant l'écoulement et la collecte du perméat. L'écoulement de l'alimentation est tangentiel à la membrane et l'épaisseur de la veine liquide est assurée par l'épaisseur du joint qui rend étanche le montage (Figure II.1). Ce type de module est peu compact, mais facilement démontable pour le changement d'une ou plusieurs membranes [38].

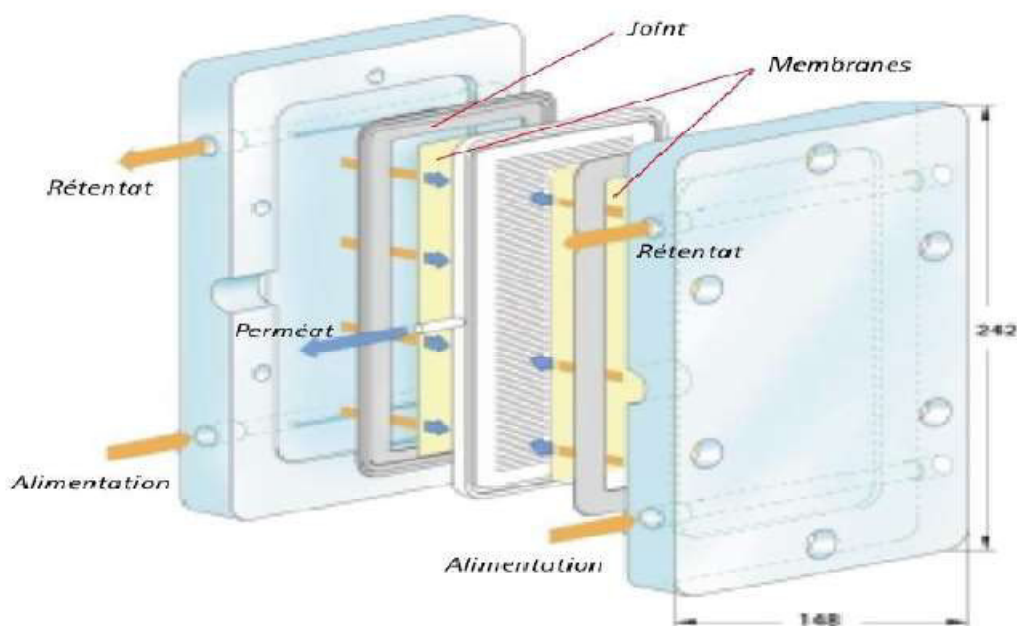
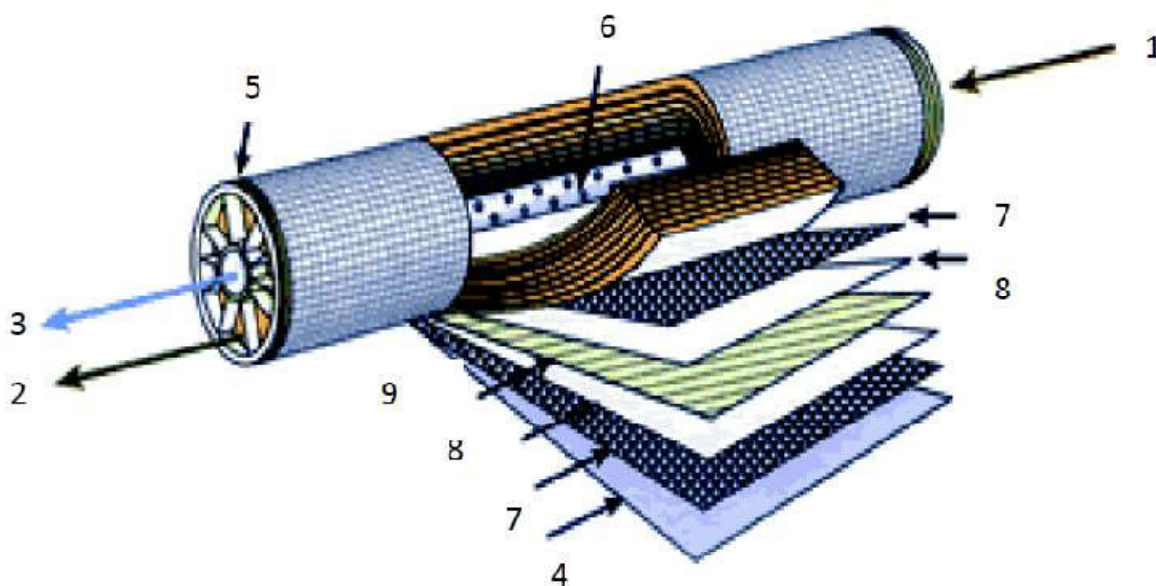


Figure II.1. Schéma détaillé d'un contacteur à membrane plane [39].

II.3.2. Module spirale

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.2) [40].



- 1 Entrée d'eau
- 2 Sortie de concentrat
- 3 Sortie de perméat
- 4 Matériau de protection
- 5 Joint d'étanchéité entre module et enveloppe
- 6 Perforations collectant le perméat
- 7 Espaceur
- 8 Membrane
- 9 Collecteur de perméat

Figure II.2. Schéma d'un contacteur à membrane spirale [41].

II.3.3. Module tubulaire

Les modules tubulaires sont constitués par un faisceau de tubes de 4 à 25 mm de diamètre intérieur figure(II.3). 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 m²/m³ [42].

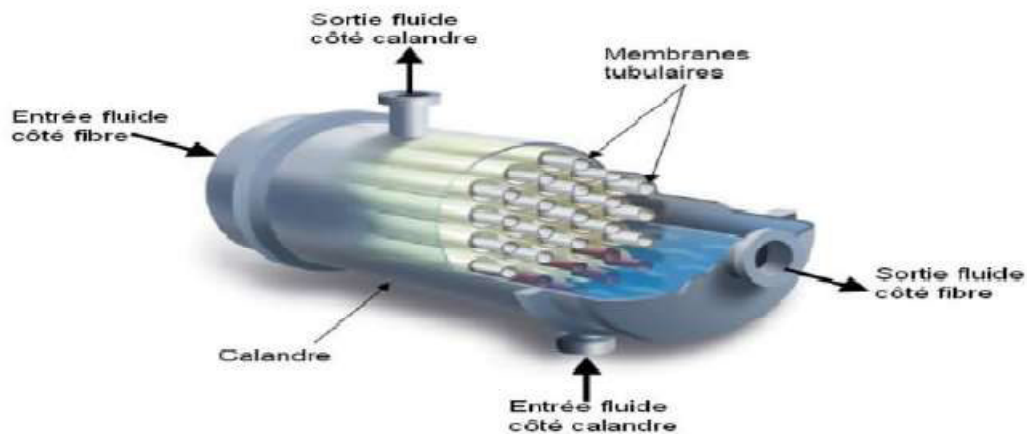


Figure II.3. Schéma d'un contacteur à membrane tubulaire [43].

II.3.4. module fibre creuse

Il ressemble aux modules tubulaires, leur principale différence réside dans le diamètre des fibres inférieur à 2 mm et l'absence de support mécanique (contraintes matériaux et pressions limites) (Figure II.4) Quant à la couche de filtration, elle peut tout autant se situer à l'intérieur qu'à l'extérieur de fibres. Du fait de leur configuration (plusieurs centaines de fibres par faisceau), ils possèdent la plus forte densité d'écoulement par module. Elles sont majoritairement de nature organique. Leur principal avantage est leur faible coût, tant pour la production que pour la maintenance. Leur application se retrouve néanmoins limitée à des solutions à faible capacité de colmatage (eau à faible teneur en particules solides, lait entier, émulsion) [44].

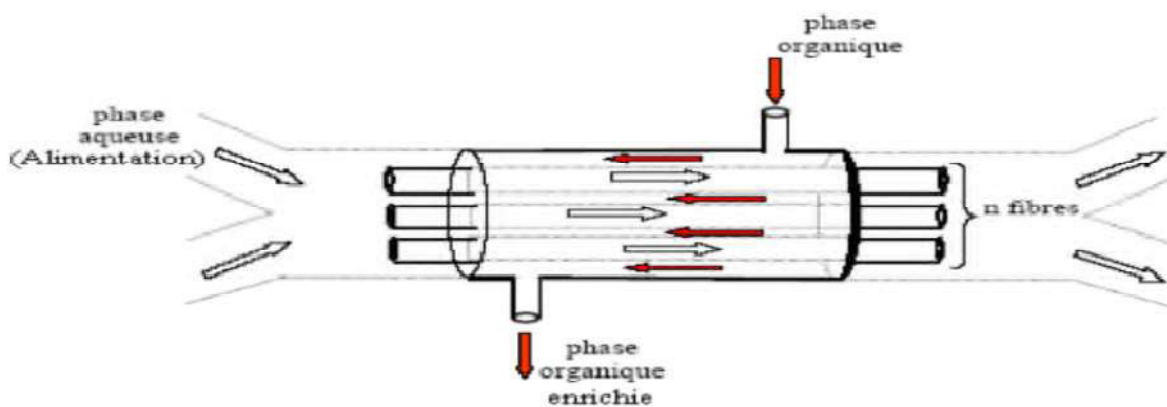


Figure II.4 : les modules à fibres creuses [45]

II.3.5. Micro fluidique

Depuis que le concept des microsystèmes d'analyse totale (μ TAS) a été présenté les systèmes micro fluidiques ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison de leurs importantes applications en génie chimique et en bio-ingénierie [46,47].

Les membranes sont définies comme une barrière poreuse ou dense qui permet le passage de certains composés de manière sélective dans un fluide.

La perméation des molécules à travers une barrière de membrane est entraînée par une variété de forces telles que le gradient de concentration, la différence de pression, la variation thermique, la force électrique, etc.

La technologie des membranes présente de nombreux avantages inhérents, notamment la rentabilité, la commodité d'utilisation, la polyvalence des fonctions et le respect de l'environnement, par rapport aux techniques de séparation conventionnelles compatible avec l'environnement par rapport aux techniques de séparation conventionnelles.

De nos jours, La technologie membranaire est aujourd'hui largement utilisée dans l'industrie chimique et le génie biologique.

De nombreux travaux de recherche significatifs ont été menés et des études distinctes et complètes ont été publiées par Lee et al. ont passé en revue les récents développements sur l'amélioration de la conception du module de membrane avec la technologie d'impression 3D [48].

Kosinov et al. Ont passé en revue les dernières avancées dans le domaine des membranes zéolitiques pour la séparation des gaz en mettant l'accent sur les nouveaux protocoles de synthèse [49].

Chekli et al. Ont fait état du développement récent et des performances des systèmes hybrides d'osmose directe dans différentes applications [49].

La combinaison des membranes avec la micro fluidique peut amplifier leurs avantages respectifs pour fournir des applications plus précieuses.

Gel et al. Rapportent une méthode de préparation robuste pour des membranes poreuses libres en copolymère d'oléfine cyclique poreuses et libres, appliquées à des modèles in vitro de tissus et d'organes. [50].

II.5.1. Base théorique de la technologie des membranes

La membrane est définie comme une barrière sélective entre deux phases homogènes sous l'influence d'une force agissante, les molécules ou les particules passent à travers une membrane d'une phase à l'autre.

Neeves et al. ont présenté un dispositif microfluidique à base de membranes pour contrôler le flux de plaquettes, pour contrôler le flux d'agonistes plaquettaires dans le sang en circulation [51].

II.5.2. Base théorique de la microfluidique

La principale caractéristique de la puce microfluidique est que sa structure effective qui abrite un fluide est à l'échelle du micron, au moins pour une dimension. La caractéristique de la structure micrométrique de la puce microfluidique augmente de manière significative le rapport surface/volume dans un environnement fluide. Ce changement entraîne une série d'effets uniques liés à la surface dans un système microfluidique.

Ces effets uniques comprennent l'effet d'écoulement laminaire, la tension de surface et l'effet capillaire, l'effet de conduction thermique rapide et l'effet de diffusion.

La plupart de ces effets font que les performances du système d'analyse microfluidique dépassent largement les performances du système d'analyse macroscopique. D'une manière générale, l'amélioration des performances comprend principalement la réduction du volume des dispositifs, l'intégration élevée.

L'automatisation est une efficacité d'analyse élevée et une faible consommation de réactifs. Les avantages de l'amélioration des performances comprennent la réduction des coûts et la réduction des émissions de déchets polluants dans l'environnement.

Cependant, la miniaturisation des systèmes entraîne en même temps certaines limitations dues à cet effet.

Par l'effet ci-dessus. Ainsi, elle doit donner lieu à une attention suffisante dans la conception et l'utilisation de la puce microfluidique. Par exemple, les systèmes microfluidiques sont généralement sensibles aux changements des propriétés physiques et chimiques de la surface.

Propriétés physiques et chimiques de la surface et, par conséquent, il faut prêter attention aux effets du changement des propriétés de surface sur l'adsorption, les propriétés d'électro-osmose la tension de surface, etc. Autre exemple, en raison de l'étroitesse du canal, même si

De très petites particules en suspension dans une solution peuvent également provoquer un blocage partiel ou total du système, et donc le fonctionnement de l'installation du système, et donc l'opération doit être plus prudente.

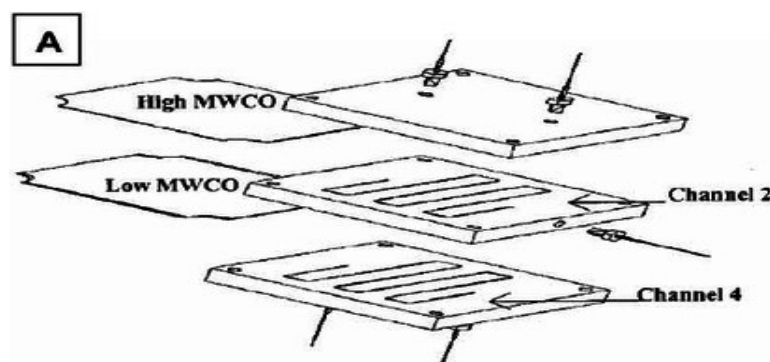


Figure II.5. Schéma d'un contacteur membranaire micro fluidique

II.5.3.Principe de micro-fluidique

Les principes de fonctionnement des dispositifs de la micro-fluidique peuvent s'expliquer Par les concepts habituels de la mécanique des micro-fluides aux faibles nombre de Reynolds, dans les Hypothèses requises pour l'application de la loi de Poiseuille : les écoulements sont donc stationnaire set laminaires. La micro-fluidique est capable de contrôler les débits d'entrée et de sortie et de réaliser aussi bien des gradients de concentration, des mélanges, que des réactions chimiques [52].

II.4. Choix du matériau

Bien que les membranes dans les contacteurs puissent être réalisées à partir de divers matériaux, dont ils sont à base de matériaux polymériques. Ce choix est motivé par les nombreux avantages que procurent ces polymères, à savoir leur disponibilité commerciale à des prix compétitifs et sous diverses géométries (film plan, spirale et fibre creuse), et structures variées (homogène, composite, poreuse et dense [53]).

Le choix de polymère est très important car il conditionne le choix de système solvant/non-solvant. En effet, sa stabilité chimique, thermique, mécanique et le type de polymère (hydrophile, hydrophobe)...etc. jouent aussi un rôle important dans la structure finale de la membrane [54].

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 les pores. Cette propriété est liée à l'hydrophobicité du matériau [55].

II.5. Propriétés hydrophobes et hydrophiles des membranes

En général elles sont microporeuses et symétriques, elles peuvent être hydrophobes ou hydrophiles. Les deux phases étant séparées par la paroi membranaire, aucun phénomène de dispersion ne se produit 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 (figure II.6). 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

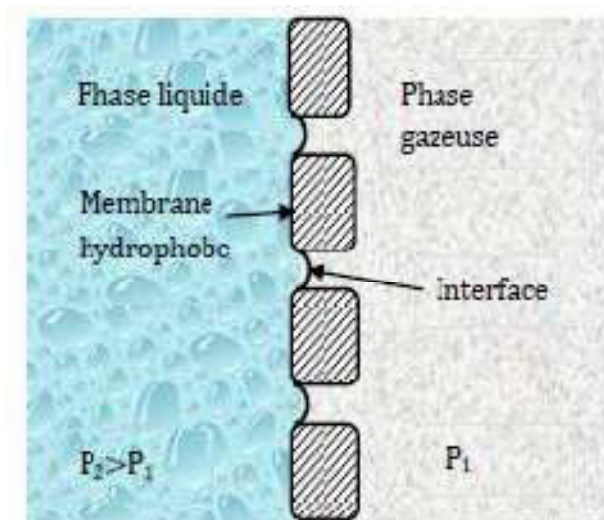


Figure II.6. Interface entre une phase gazeuse et liquide dans une membrane hydrophobe [56].

II.6. Principe de l'extraction liquide-liquide à membrane

C'est une opération fondamentale de transfert de matière entre deux phases liquides non miscibles. L'extraction liquide-liquide parfois appelée extraction par solvant consiste à transférer un ou plusieurs solutés contenus dans une solution liquide L_0 vers un autre liquide non miscible S_0 (le solvant). La concentration finale du soluté dans chaque phase (L et S) dépend de sa solubilité dans les liquides mis en jeu. Le solvant s'enrichit en soluté et est alors appelé extrait (E), la solution de départ s'appauvrit en soluté, elle est alors appelée raffinat (R). La solution initiale L_0 et le solvant pur S_0 sont mis en contact pour favoriser le transfert du soluté. Généralement, la densité des deux phases liquides sortantes sont différentes et peuvent donc être séparées par décantation. Ces deux étapes sont réalisées dans un bac mélangeur-décanteur représenté sur la figure(II.7)

L'extraction liquide-liquide sans dispersion de phase ou à base de membrane consiste à mettre en contact les deux phases (organique et aqueuse) à travers une membrane microporeuse. Cette dernière peut être hydrophobe ou hydrophile. Dans le cas où le support membranaire est hydrophobe, la mouillabilité du support se fait instantanément par la phase organique et passe à travers les pores vers la phase aqueuse [54].

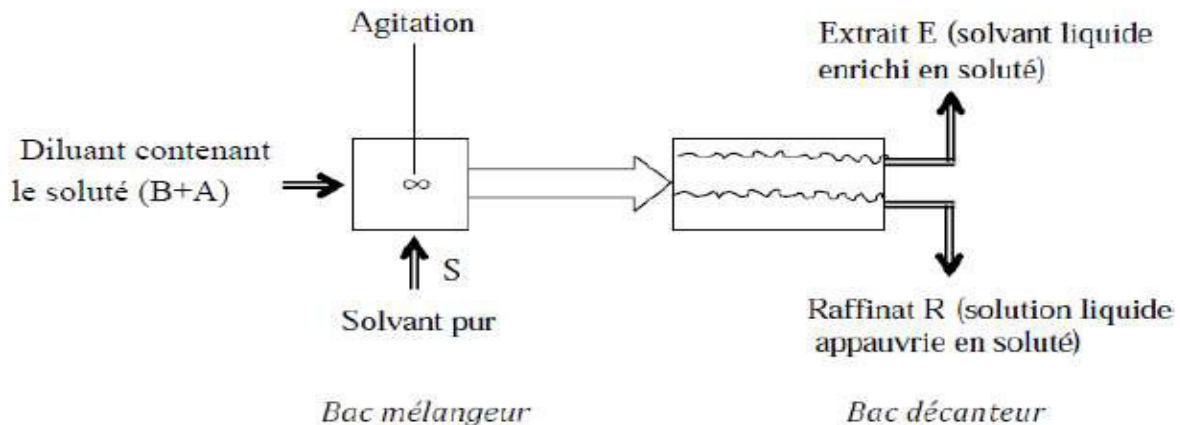


Figure II.7. Schéma d'un bac mélangeur décanteur.

II.7.Principe de l'extraction gaz-liquide à membrane

Dans un contacteur membranaire gaz-liquide, la membrane fonctionne comme une barrière entre la phase gazeuse et la phase liquide permettant ainsi une séparation physique : il n'y a pas de mélange des fluides qui peuvent donc être contrôlés de manière indépendante. Par ailleurs, une séparation de gaz peut avoir lieu car un (ou plusieurs) composé(s) de la phase gazeuse sont susceptibles de passer d'un fluide à l'autre sous l'effet d'un gradient de pression partielle à travers une aire interfaciale bien précise. Les membranes polymères microporeuses (dont les pores sont remplis de gaz) sont souvent employées car cette structure permet d'obtenir des flux de transfert de matière très importants. Néanmoins un contrôle précis des pressions est nécessaire pour maintenir une interface gaz/liquide stable à l'entrée des pores côté liquide (voir figure II.8) [57,58].

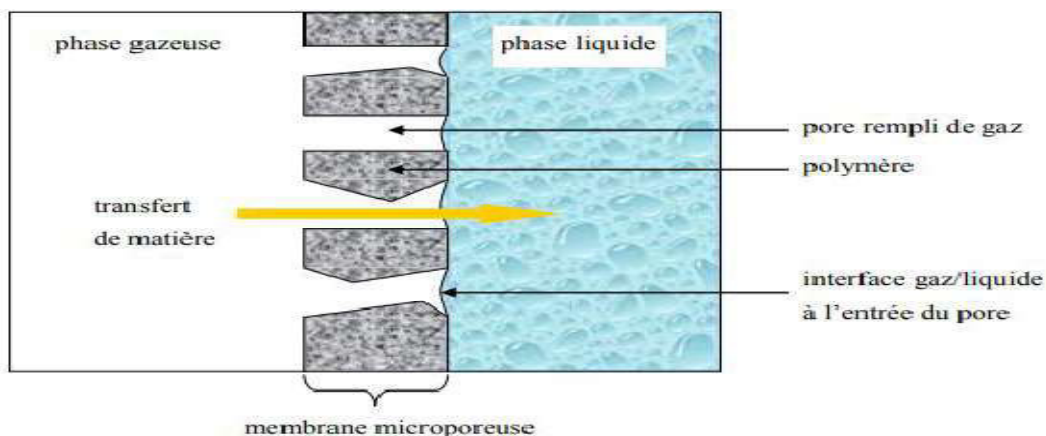


Figure II.8. Illustration du transfert de matière dans un contacteur gaz-liquide à membrane microporeuse [59,60]

II.8.Cas des contacteurs membranaire gaz-gaz

Les types de membranes les plus utilisés dans l'absorption de gaz sont encore les matériaux polymères denses où le transport prend place selon un mécanisme de solution-diffusion. Pour les membranes microporeuses (inorganiques ou hybrides), les mécanismes de transport peuvent être conformes à l'un des mécanismes suivants ou à leur combinaison : la solution-diffusion, ou le tamisage moléculaire

La taille moyenne des pores et leur distribution sont importantes puisqu'ils permettent de prédire le mécanisme de transport qui prévaut dans la séparation d'un mélange de gaz donné dans un matériau défini tout en tenant compte des conditions opératoires du processus[43].

II.9.Transfert de matière dans les contacteurs membranaires

Les transferts de matières ont lieu d'une phase à une autre. Chaque type de transfert est désigné de façon particulière. Le principe des transferts de matière est basé sur le fait que le composant qui est l'objet du transfert a une solubilité différente dans chacune des phases ; cela provoque le passage de ce composant de la phase où il est le moins soluble à celle où il l'est de façon appréciable.

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.10.Avantages et inconvénients des contacteurs membranaires

II.10.1. Avantages

- Aire interfaciale définie
- Aire interracciale spécifique importante.
- Taille et poids des modules réduits
- Pas de dispersion entre phases.
- Pas de débordement de moussage, ni d'émulsion.

- Bas besoin de séparation de phases en aval du processus.
- Possibilité de séparer des fluides de même densité.
- Grande flexibilité et modularité.

II.10.2. inconvénients

- Durée de vie limitée de la membrane.
- Pression opératoire dépend de celle de percée.
- Faible stabilité au solvant.
- Problème de by-pass et de channe Ling.
- La membrane crée une résistance.
- Encrassement et risque de mouillage des pores [43].

Chapitre III

Les Plans D'expériences

Introduction

La méthode des plans d'expériences est un outil indispensable pour conduire une étude de façon optimale. Elle est utilisée dans de nombreux domaines industriels ou de recherche comme les industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques...etc. Pour la conception et l'amélioration des produits. 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 [61].

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. 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 : $y = f(x_i)$ [62].

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiées [63].

III.1. Définition plan d'expérience

Le plan d'expérience est une technique qui permet de quantifier les effets de divers facteurs sur une réponse dans des domaines expérimentaux bien déterminés dans le but de les optimiser [64]. L'élaboration d'un plan d'expérience commence par l'extraction d'un nombre suffisant de combinaisons à partir du domaine d'étude, pour estimer avec une incertitude, les coefficients du modèle polynomiale en respectant les contraintes qui peuvent être liées à l'étude que ce soit technique ou bien économique [65].

III.2. 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 [66][67] :

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

Afin d'obtenir des informations pertinentes, une démarche méthodologique doit être suivie :

- Définition des objectifs et critères;
- Définition des facteurs à étudier et du domaine expérimental;
- Construction du plan d'expériences;
- Expérimentation;
- analyse des résultats;
- conduite éventuelle d'essais supplémentaires;
- Validation des résultats;
- Conclusion de l'étude.

A l'issue de cette procédure, on pourra conclure sur les résultats obtenus par les plans [66] [67].

III.3. Classes des plans d'expériences

Il existe trois grandes familles de plans d'expériences :

III.3.1. Plans de criblage

Les plans de criblage ont pour but de cribler un nombre conséquent de facteurs afin d'en extraire le maximum d'information d'un processus. Ces plans sont limités et nécessitent généralement une seconde étude afin de lever les confusions et d'aborder les effets du second ordre. Présenté en 2011, le plan de criblage définitif est une approche de criblage des facteurs permettant de récupérer en un nombre d'essais minime ($2k+1$), un maximum d'information, évitant toute confusion sur les impacts de facteurs et allant jusqu'à proposer des informations sur les effets du second ordre [68].

III.3.2. Les plans pour surfaces de réponse

Plans pour surfaces de réponse permettent d'établir des modèles mathématiques du second degré [69].

Pour deux facteurs, on a :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + e$$

Ce système possède un nombre d'équations inférieur au nombre d'inconnues. Il y a n équations et p + n inconnues. Pour le résoudre, on utilise une méthode de régression basée sur

le critère des moindres carrés. On obtient ainsi les estimations des coefficients que l'on note : \hat{a}

Le résultat de ce calcul est :

$$\hat{a} = (X' X)^{-1} X' y$$

Formule dans laquelle la matrice X est la matrice transposée de X. De nombreux logiciels exécutent ce calcul et donnent directement les valeurs des coefficients.

III.3.3. Plans de mélanges

Dont l'objectif est le même que la deuxième famille mais où les facteurs ne sont pas indépendants et sont contraints. Comme exemple de contrainte, la somme des fractions molaires d'un mélange doit être égale à 1.

III.4. type de plans d'expériences

III.4. 1. Les plans factoriels complets à deux niveaux

Les plans factoriels à deux niveaux sont les plus simples, ils permettent de bien comprendre le principe de la méthode, et ont de nombreuses applications. Le nombre d'expériences à réaliser se calcule par (Gillon, 1997) :

Le nombre d'expériences = 2^k

Le 2 signifie le nombre de niveaux par facteurs. Toutes les combinaisons de niveaux sont effectuées au cours de l'expérimentation. Ces plans peuvent être utilisés indistinctement pour les variables continues et pour les variables discrètes, pour un plan factoriel complet à 3 facteurs noté 2^3 , les points expérimentaux sont représentés aux sommets d'un cube comme représenté sur la Figure III.1, et la matrice des expériences, représentée sur le tableau III.1, traduit l'emplacement de ces points en indiquant leurs trois coordonnées en variables codées [70].

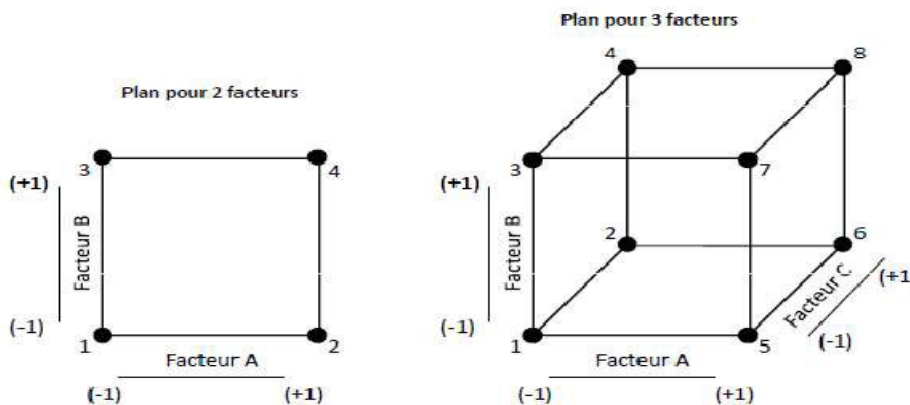


Figure III.1. Plans factoriels complets 2^2 et 2^3

III.4.2. Plans factoriels fractionnaires a deux niveaux 2^{k-q}

Les plans factoriels fractionnaires sont des plans factoriels qui permettent d'étudier tous les facteurs mais dont le nombre d'essais est réduit par rapport aux plans factoriels complets. Un plan factoriel fractionnaire à 2 fois moins, ou 4 fois moins ou 2^q fois moins d'essais que le factoriel complet correspondant [71].

III.4.3. Les plans de Rechtschaffner

Les plans de Rechtschaffner sont des plans factoriels fractionnaires qui considèrent les effets principaux des facteurs et leurs interactions d'ordre deux. Les interactions d'ordre supérieur à 2 sont supposées négligées. L'équation montre le modèle mathématique adopté [71].

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{i < j} \sum_{i < j}^k a_{ij} x_i x_j + \epsilon$$

III.4.4. Plans à plusieurs niveaux « Les tables de Taguchi »

Les plans de tables orthogonales de Taguchi est un type de plans factoriels fractionnaires général. Il s'agit d'un plan orthogonal très fractionné basé sur une matrice proposée par M. Genichi Taguchi permettant de considérer un sous-ensemble sélectionné de combinaisons de plusieurs facteurs à plusieurs niveaux. Les tables orthogonales de Taguchi sont équilibrées pour garantir que tous les niveaux de tous les facteurs sont pris en compte de manière égale. Pour cette raison, les facteurs peuvent être évalués indépendamment les uns des autres malgré la fractionalité du plan.

Dans le plan de Taguchi, seuls les effets principaux et les interactions à deux facteurs sont pris en compte, et les interactions d'ordre supérieur sont supposées inexistantes [71].

III.4.5. Le plan composite centré

Le plan composite centré est le plan de surface de réponse le plus utilisé. Les plans composites centrés comprennent un plan factoriel ou un plan factoriel fractionnaire avec des points centraux, auxquels s'ajoute un groupe de points axiaux (ou étoiles) qui permettent d'estimer la courbure.

Un plan d'expérience composite centré pour m facteurs est constitué par la partie factorielle qui est un plan composite centré ou bien une fraction régulière de résolution V (ou plus), La partie axiale constituée par tous les points situés sur les axes du repère et à une même distance α du centre du domaine expérimental et la partie centrale constituée par $n_0 \in \mathbb{N}$ expériences au centre du domaine.

Le nombre d'expériences d'un tel plan est alors (lorsque la fraction régulière est définie à l'aide de q générateurs) [72]:

$$n = 2^{m-q} + 2m + n_0$$

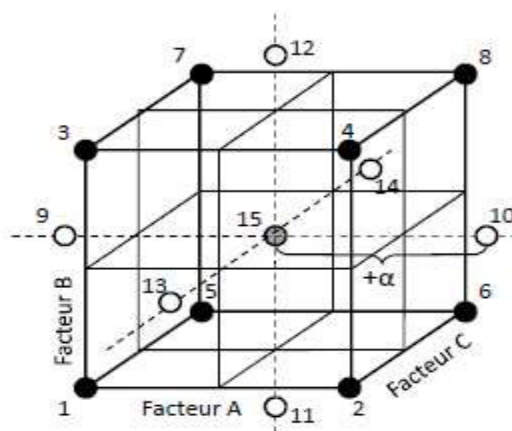


Figure III.2. Plan composite centré pour 3 facteurs

III.4.6. Les plans de Box-Behnken

Un plan de Box-Behnken est un type de plan de surface de réponse qui ne contient pas un plan factoriel fractionnaire ou un plan factoriel imbriqué.

Le plan de Box-Behnken est une méthodologie pour surfaces de réponse (RSM) qui ne nécessite que trois niveaux pour exécuter une expérience (Figure III.3). Il s'agit d'un plan spécial à 3 niveaux car il ne contient aucun point aux sommets de la région expérimentale. Cela peut être avantageux lorsque les points situés aux angles du cube représentent des combinaisons de niveaux d'un coût prohibitif ou impossibles à tester en raison des contraintes du processus [72].

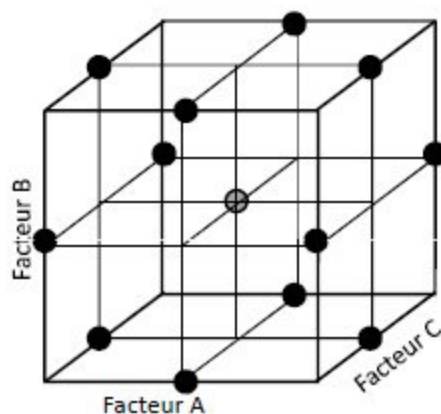


Figure III.3. Plan de Box-Behnken pour 3 facteurs

III.5. L'avantage du plan d'expériences

Les expérimentateurs ont constaté que la méthode des plans d'expériences est plus efficace que les démarches habituelles de conduite des essais. Par ailleurs, elle apporte à l'expérimentateur un puissant outil de réflexion et d'analyse qui lui permettra de mener son expérimentation avec sûreté et précision. Les principaux avantages de cette méthode sont [73]

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

III.6. Généralités sur les plans d'expériences

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

III.6.1. Le facteur

Un facteur est une variable que l'on désire étudier qui peut être continue ou discrète (x_1, x_2, \dots, x_n). En général, un facteur varie entre deux bornes : la borne inférieure que l'on note -1 (niveau bas) et la borne supérieure que l'on note +1 (niveau haut). L'ensemble des points que peut prendre le facteur entre ces deux niveaux s'appelle le domaine de variation [74].

III.6.1.1. Les différents types de facteurs

On distingue plusieurs types de facteurs [69] :

III.6.1.1.1. Facteurs continus

Ce sont des facteurs représentés par des nombres continus : concentration, longueur, pression...

III.6.1.1.2. Facteurs discrets

Ils ne prennent que des valeurs particulières ; ils ne sont pas forcément numériques : un nom, une lettre, une propriété...

III.6.1.1.3. Facteurs ordonnables

Ce sont des facteurs discrets que l'on peut mettre dans un ordre logique : premier, deuxième...

III.6.1.1.4. Facteurs booléens

Ce sont des facteurs discrets qui ne peut prendre que deux valeurs : haut, bas...

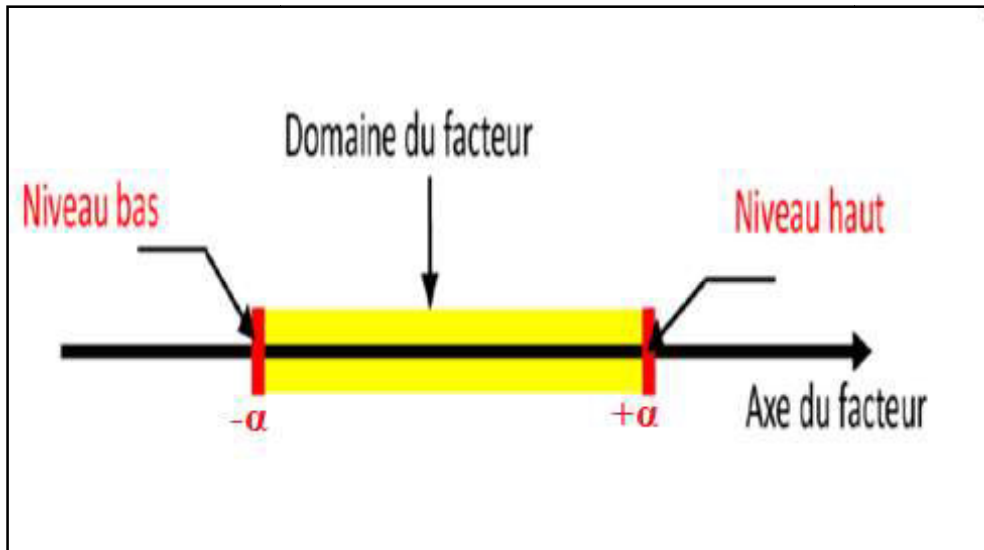


Figure III.4. Domaine de variation du facteur.

III.6.2. La réponse

C'est la grandeur qui intéresse l'expérimentateur et qui est mesurée à chaque expérience, elle dépend de plusieurs variables (facteurs) [74].

On qualifie de réponse la grandeur qui est observée pour chaque expérience réalisée [72]. En d'autres termes, c'est le résultat mesuré d'une étude. Sachant qu'à chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. L'ensemble de ces dernières, forme la surface de réponse. La valeur d'une réponse ne peut être modifiée que de manière indirecte en faisant varier les facteurs [75].

III.6.3. Formules de codage

Les niveaux sont représentés par les signes (+1) et (-1) symbolisant la valeur maximale et minimale d'un facteur. Grâce à cette représentation les différentes variables se transforment en variables centrées réduites, ce qui permet de comparer des variables de grandeurs totalement différentes. La formule qui permet le passage des variables courantes (Z_j) aux variables centrées réduites est la suivante [76] :

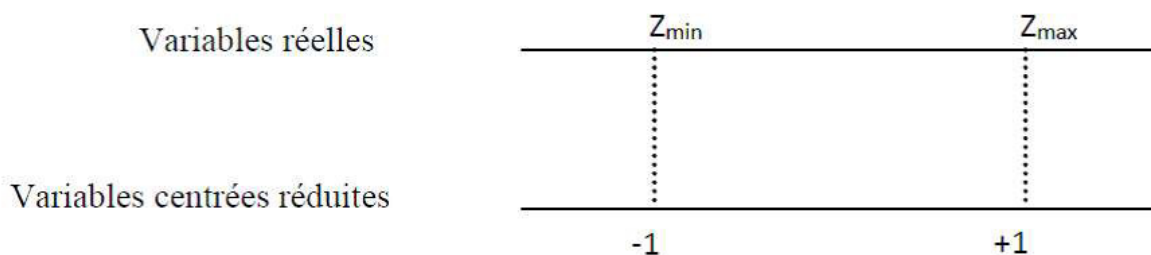


Figure III.5. Variables centrées réduites.

$$x_j = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j}$$

$$Z_j^0 = \frac{Z_{j\max} + Z_{j\min}}{2}$$

$$\Delta Z_j = \frac{Z_{j\max} - Z_{j\min}}{2}$$

Avec :

x_j : variable centrée réduite correspondant à Z_j ;

Z_j : variable réelle ;

Z_j^0 : valeur moyenne des variables réelles ;

ΔZ_j : unité ou intervalle de variation suivant l'axe des Z_j ;

$Z_{j\max}$: valeur maximale de la variable réelle ;

$Z_{j\min}$: valeur minimale de la variable réelle.

III.7. 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.

Toute réponse expérimentale peut être écrite sous la forme suivante :

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

• y : réponse expérimentale ;

• z_1, z_2, \dots, z_k : Facteurs contrôlés ;

• ε : Erreurs expérimental.

Où f est une fonction inconnue (modèle théorique) des facteurs influents contrôlés (Z_1, Z_2, \dots, Z_k).

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.

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{u,j=1}^k b_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2$$

Où x_j sont les coordonnées des facteurs Z_j exprimées en variables centrées réduites, ($j=1, 2, k$). \hat{Y} est l'estimée (valeur prédite par le modèle) de y (valeur expérimentale). Chaque valeur expérimentale y_i est sujette aux erreurs aléatoires ε_i à distribution normale telle que [76].

$$y_i = \hat{y}_i + \varepsilon_i$$

Avec :

b_0 : terme constant de l'équation de régression ;

b_j : effets linéaires ;

b_{ij} : effets d'interactions ;

b_{jj} : effets quadratiques.

III.7.1. Matrice d'expériences

Une matrice d'expérience est un objet mathématique qui représente l'ensemble des expériences à réaliser. Elle est toujours écrite sous forme codée. Elle est constituée de N lignes correspondant au nombre d'expériences et K colonnes correspondant au nombre de variables [77].

III.7.2. Construction de plans d'expériences

Les plans d'expériences permettent d'étudier k facteurs à raison de 2 niveaux par facteur. Ils sont formés des 2^k combinaisons possibles des niveaux minimum Z_{\min} et niveau maximum Z_{\max} des k facteurs.

Le nombre d'expériences = 2^k

L'hypothèse de base est d'assigner à chaque facteur sa valeur codée. Il est donc plus aisé, à partir de cette hypothèse, de passer par une matrice d'expérience permettant de planifier les différents essais à réaliser [78].

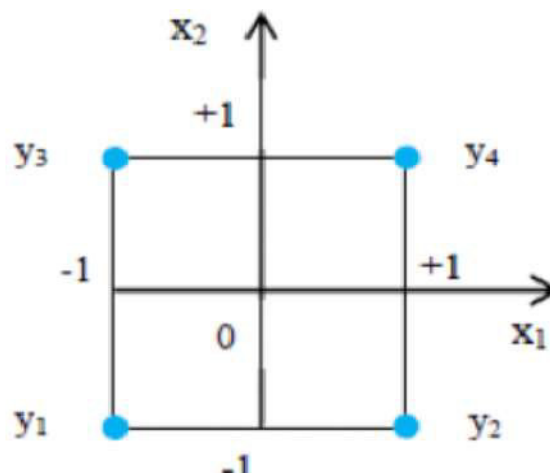


Figure III.6. Disposition des points expérimentaux d'un plan $2^2(a)$.

La construction des plans d'expériences est souvent facile et il suffit de choisir parmi les matrices déjà publiées. Mais, il importe que le plan soit adapté à l'étude et non pas l'inverse. Il y a donc des situations où il faut absolument tailler un plan sur mesure. Les logiciels de plan

d'expériences possèdent des bibliothèques de plans classiques et ils permettent aussi de construire les plans sur mesures. En particulier, les plans de mélanges et les plans avec contraintes sur le domaine d'étude nécessitent l'usage d'un logiciel pour construire le plan le mieux adapté à l'étude.

Chapitre IV

**Technique et mise en œuvre
expérimentale**

Technique et mise en œuvre expérimentale

Dans ce chapitre, nous présentons les produits chimiques et le matériel utilisés ainsi que la procédure expérimentale étudiée au cours de notre travail pour l'extraction liquide-liquide du chrome sans dispersion de phase.

IV.1. Présentation des produits chimiques, matériels et appareillage

IV.1.1. Produit chimique

Tableau. IV.1. Produit chimiques

Produit	Propriétés	Unité de fabrication	Pays
Aliquate-336	-Nom Chlorure de N-méthyl-N, N trioctylammonium. -Formule Chimique $C_{25}H_{54}ClN$ -Masse molaire 404,16 g/mol -Points d'ébullition $225^{\circ}C$ -Densité $0.884g/cm^3$ -Apparence chimique liquide visqueux sans couleur -Insoluble dans l'eau mais soluble dans les solvants - organique.	Sigma Aldrich	USA
Dichromate de potassium	-Formule chimique $K_2Cr_2O_7$ -Masse molaire 294.28g/mol -Pureté 98%	Prolabo	France
Diphényl-1,5-carbazide	-Formule chimique $C_{13}H_{14}N_4O$ -Masse molaire 242.24g/mol	Sigma Aldrich	USA
Acide Sulfurique (0.1M)	-Formule Chimique H_2SO_4 -Masse molaire 98.079g/mol -Miscibilité miscible avec l'eau et l'alcool apparence -Liquide hygroscopique huileux, inodore et incolore -PKa -3 et 1.9	biochem	France
Acétone	-Formule Chimique C_2H_6OS -Masse molaire 78.133g/mol -Points d'ébullition $190.85^{\circ}C$ -Points de fusion $18.5^{\circ}C$ -Masse volumique $1.1g/cm^3$	biochem	France
Huile de tournesol	-Origine végétant non polluant meilleur et efficace dans l'extraction.	Fleurial	Algérie

Chapitre IV Technique et mise en œuvre expérimentale

Chlorure de sodium	-Formule Chimique	NaCl	biochem	France
	-Masse molaire	58.44 g/mol		
	-Solubilité dans l'eau a	25C°		
	-Points de fusion	801C°		
	-Masse volumique	2.16g/Cm ³		

IV.2. Définition de la spectroscopie UV-visible

Spectroscopie UV-visible permet de doser les molécules présentes en solution lorsque celles-ci sont capables d'adsorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde situées entre 200 et 800 nm.



Figure IV.1. La spectroscopie UV-visible

IV.4. Mode opératoire

La phase aqueuse préparée à différentes concentrations (10, 30 et 50ppm) à un pH de 4,5 a été introduite dans le module. Puis de l'autre côté du module, la phase organique circule à contre-courant, contenant 10% de l'Aliquat-336 dilué dans de l'huile de tournesol. La circulation des phases est régulée par une pompe péristaltique. Les expériences ont été réalisées à différentes températures (20, 30 et 40°C) et débits (0,1, 0,15 et 0,2 ml/s) pour chaque phase. Afin d'étudier l'effet de la température et du débit sur l'élimination du chrome (VI).

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



Figure IV.2. Extraction liquide-liquide du chrome (VI) par le cotacteur membranaire

IV.5. Dosage du chrome

Pour le dosage du Cr(VI) contenu dans la phase aqueuse, l'échantillon prélevé a été mélangé avec de l'acide sulfurique H_2SO_4 (0.1M) et 1 ml de diphenylcarbazide (DPC) qui nous donne une couleur violette. Puis analysé par UV-Visible à une longueur d'onde correspondant au maximum d'absorbance du complexe 542 nm



Figure IV.3. Dosage du chrome (VI)

IV.6. Mesure de l'angle de contact

La mesure de l'angle de contact mise en évidence l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. Elle consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. Elle permet la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface. Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la

Chapitre IV Technique et mise en œuvre expérimentale

tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact (θ). La mesure de cet angle nous donne trois types d'information [79].

- 1) $\theta < 90$ (grand angle, faible énergie de surface) ou hydrophile (petit angle, grande énergie de surface) de la surface.
- 2) l'énergie libre de la surface selon le modèle de Good Van Oss ou celui d'Owens Wendt, (à partir de plusieurs liquides de référence différents).
- 3) la non homogénéité physique (rugosité) ou chimique de la surface, en mesurant l'hystérésis entre l'angle à l'avancée de la goutte et au retrait de la goutte.

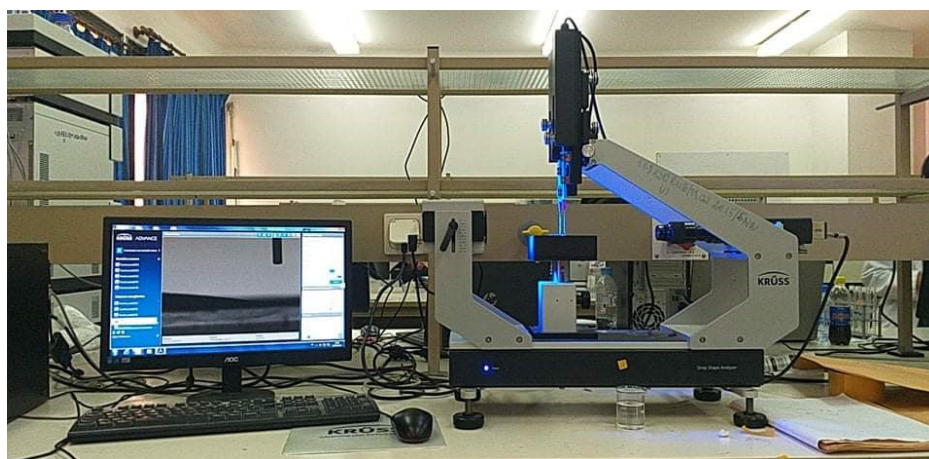


Figure IV.4.L'angle de contact analyseur de forme de goutte

IV.7. La mouillabilité de la Membrane

Une gouttelette d'eau distillée de $0,2 \mu\text{L}$ a été déposée sur les surfaces de la membrane à une température de 20°C . La mesure de l'angle de contact des deux membranes nous donne :

Pour B 1 :

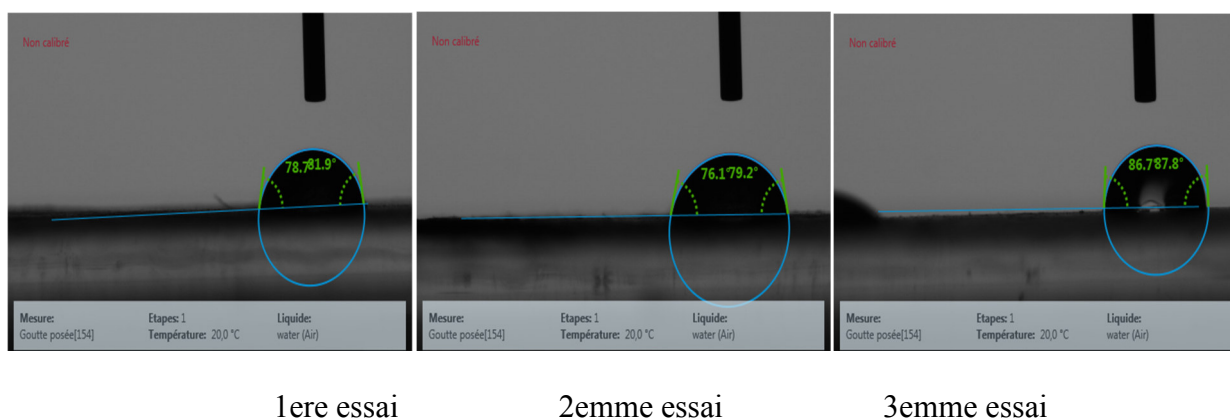
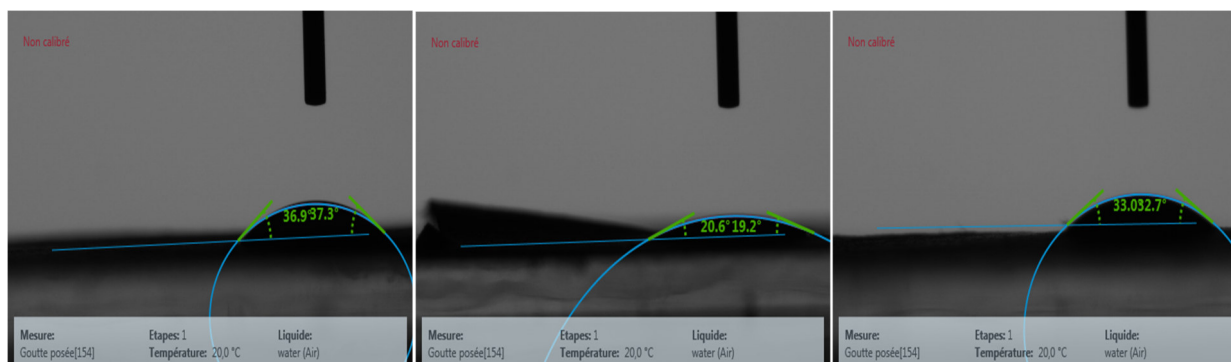


Figure IV.5. Détermination de la mouillabilité pour la membrane B1

Chapitre IV Technique et mise en œuvre expérimentale

On a effectuée 3 essais pour avoir un ongle de contact de 80.5° , Donc La membrane B1 est hydrophile.

Pour B 2 :



1ere essai

2emme essai 3emme essai

Figure IV.6. Détermination de la mouillabilité pour la membrane B2

On a effectuée 3 essais pour avoir un ongle de contact de 30.17° , Donc La Membrane B2 est hydrophile.

IV.8. Etude de l'effet et des interactions des paramètres utilisant les plans d'expériences

L'extraction liquide-liquide du chrome (VI) sans dispersion de phase a été réalisée en utilisant la méthodologie des plans d'expériences avec MINITAB 17 qui permet d'évaluer les effets des différents paramètres ainsi que leurs interactions. Un plan factoriel complet a été utilisé de type n^k ou n = nombre de niveaux et k = nombre de facteurs (Dans notre cas on a 2^3 plus les 5 points au centre du domaine). Dans cette étude, le nombre total d'expériences effectués est de 13. Le domaine expérimental défini pour les trois facteurs choisis pour cette étude est présenté dans le tableau IV.2. Les différents domaines d'étude pour chaque facteur ont été choisis selon une étude bibliographique.

Tableau IV.2. Facteurs et domaine d'étude

Valeur Réels	Variable centrées Réduites	Niveau bas	Niveau haut
Z1 : Concentration [Cr(VI)] (ppm)	X1	10	50
Z2: Température (°C)	X2	20	40
Z3 : Débit (ml/s)	X3	0.1	0.2

Chapitre IV Technique et mise en œuvre expérimentale

Les variables centrées réduites X1, X2, X3 correspondent respectivement aux variables réelles Z1, Z2, Z3.

En introduisant les différents paramètres et leurs valeurs minimales et maximales sur MINITAB 17 celui-ci nous fournit la matrice des essais suivante

- Les niveaux des facteurs sont exprimés en valeurs centrées réduites : -1 et 1 : sont respectivement les niveaux bas et haut du plan factoriel.

Tableau IV.3.Matrice des expériences.

RunOrder	Centre Pt	[Cr(VI)]	T	Débit	%E	Prédite	Résidus
1	1	-1	1	1	94,2027	95,0744	-0,87168
2	1	0	0	0	75,1026	74,9359	0,16670
3	1	0	0	0	73,5959	74,9359	-1,34007
4	1	-1	1	-1	88,2796	87,7534	0,52618
5	1	0	0	0	75,9509	74,9359	1,01499
6	1	0	0	0	75,8103	74,9359	0,87438
7	1	-1	-1	1	95,2570	94,7308	0,52618
8	1	1	1	-1	36,9543	37,8259	-0,87168
9	1	0	0	0	75,6019	74,9359	0,66600
10	1	1	1	1	45,7439	45,2177	0,52618
11	1	1	-1	-1	72,5680	72,0418	0,52618
12	1	1	-1	1	71,3414	72,2130	-0,87168
13	1	-1	-1	-1	93,7588	94,6304	-0,87168

Chapitre V

Résultats et discussions

V.I. choix de la Membrane

La stabilité de système est un paramètre important. A cet effet, des membranes à différentes taux de grade ont été testées afin de choisir celles qui permettent une meilleure stabilité, c-à-d absence de la dispersion d'une phase dans une autre. Des résultats obtenus les membranes sont stables avec un taux d'extraction supérieure en augmentant la valeur de SR (Schopper-Riegler) degré d'affinage de la pate. Pour les faibles valeurs d'affinage, inférieures 80 °SR, les membranes sont instables et se détériorent facilement. Pour la suite des travaux d'extraction la membrane B1 a été retenue.

Tableau V.1. Etude de la stabilité des différentes membranes (Conditions d'extraction)

Membrane	Composition	Stabilité (*)	%Extraction
B1	80 SR	+	44.642
B2	82SR	+	40.911
B3	61SR	+	15.752455
B4	64SR	-	*
B5	64SR	-	*
B6	50SR	-	*
B7	40SR	-	*
B8	43,5SR	-	*
B9	43,5SR	-	*

(*) Membrane détruite ;(+)système stable (sans dispersion) ;(-) système instable (dispersion)

Le degré de Schopper-Riegler (SR°)

Le degré de Schopper-Riegler (SR°) est utilisé pour évaluer le niveau de raffinage. Il donne la capacité de l'eau s'écoule dans la suspension de pâte a des conditions tampon de formage. Plus le degré de raffinage est élevé, plus l'eau s'écoule lentement dans la suspension. Les valeurs typiques pour les pâtes raffinées vont de 20 à 40° SR, même si des niveaux de raffinage très élevés sont requis pour certaines qualités de papier (papiers calques par exemple) [29].

Effet de la concentration initiale de Cr (VI)

L'effet de La concentration de la phase aqueuse a été étudiée et suivie pour une extraction du [Cr(VI)] à 10 ppm et 50 ppm, Les résultats obtenus sont représenté sur La figure :L'étude de l'effet de la concentration du Cr(VI).

L'efficacité d'extraction et constaté réduite a une concentration de 50ppm un rendement de 45,74% ont été extraite, cela peut être expliquiez par la saturation de la phase organique par

les complexes [Cr(VI)] et Aliquate-336) au niveau des pores de la membrane, par conséquent, le renouvellement de l'interface phase organique-phase aqueuse est ralenti. Celle-ci peut être améliorée par l'augmentation de la surface d'échange, à faible concentration du chrome, un taux d'extraction de 94.20% pour 10 ppm après 6h d'extraction.

Donc en tire de ces extractions qu'à des grandes concentrations du chrome les pores de la membrane sont saturés par les complexes, ce qui réduit le renouvellement de l'interface phase aqueuse-phase organiques [80].

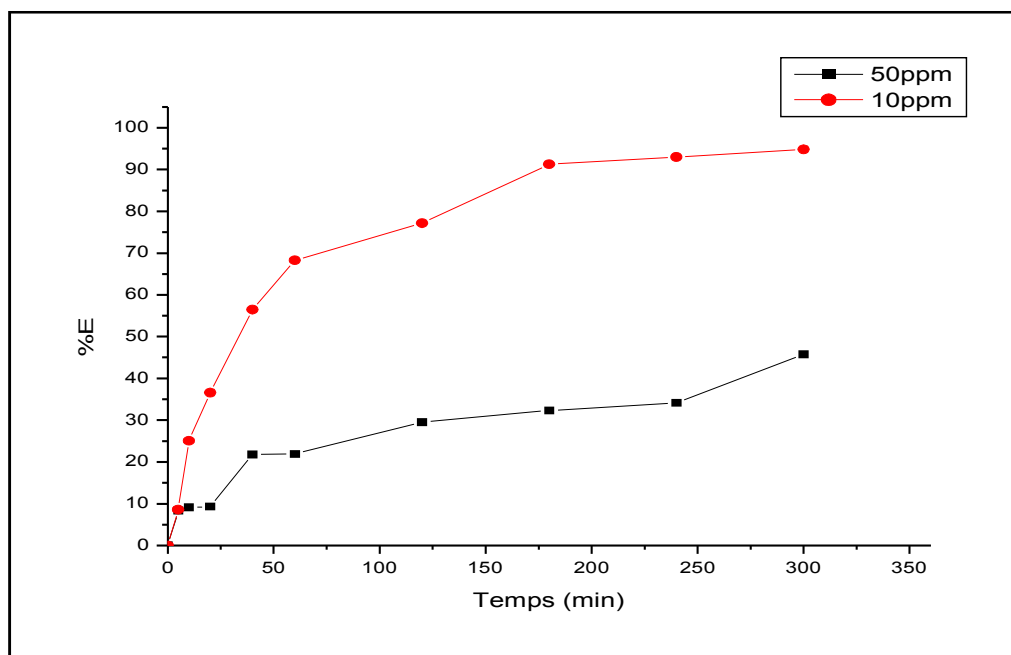


Figure V.1. L'étude de l'effet de la concentration du Cr(VI) en fonction du temps
Débit = 0.2 ml/s, [Cr] = 50ppm et 10ppm, temps = 300min

Effet de la température T (°C)

On remarque que la température n'a pas un effet significatif sur le taux d'extraction.

Cependant, la cinétique au début de l'extraction est plus rapide en augmentant la température de 20°C à 40°C.

Cela est dû probablement à la diminution de la viscosité de la phase organique qui permet le renouvellement facile de l'interface entre les deux phases.

Des résultats similaires ont été trouvés par La viscosité de la phase organique augmente, ce qui ralentit la diffusion du complexe organique à travers les pores, La Concentration d'extractant sur l'efficacité d'extraction ont été trouvés dans des travaux précédents [81].

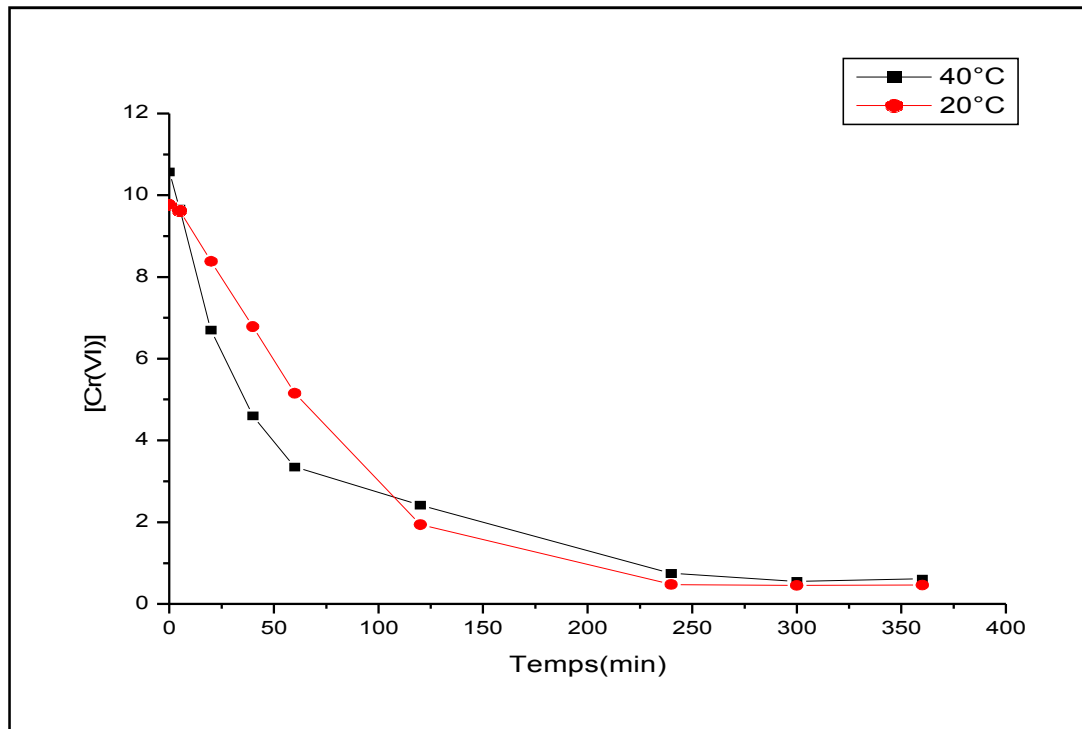


Figure V.2. Etude de l'effet de Température a 20°C et 40°C, [Cr(VI)]=10 ppm , Débit =0.2ml/S Temps= 600min

Etude de l'effet du débit

L'effet du débit a été étudié à deux valeur 0,1ml/s et 0,2ml/s. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3. Le débit à 0,2ml/s offre une cinétique d'extraction plus rapide et une meilleure stabilité pour le système, atteignant un taux d'extraction 94%. En effet, la diffusion des espèces est plus accélérée. Aucun effet d'entraînement n'a été observés dans cette étude

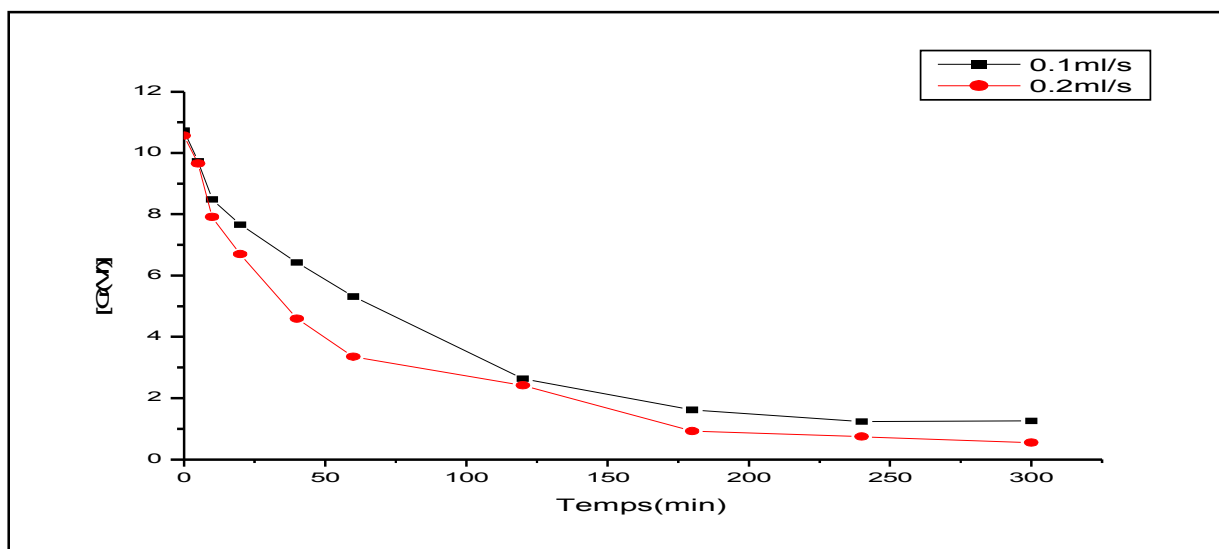


Figure V.3. Etude du débit [Cr(VI)]=10ppm, Temps =300min, débit =0.1ml/s et 0.2ml/s.

Analyse des résultats

Le diagramme de Pareto

L'effet Pareto est un champ utile pour identifier les facteurs les plus importants. D'après le graphique, le facteur le plus important est la concentration en chrome (VI), suivie par la température et en dernier le Débit.

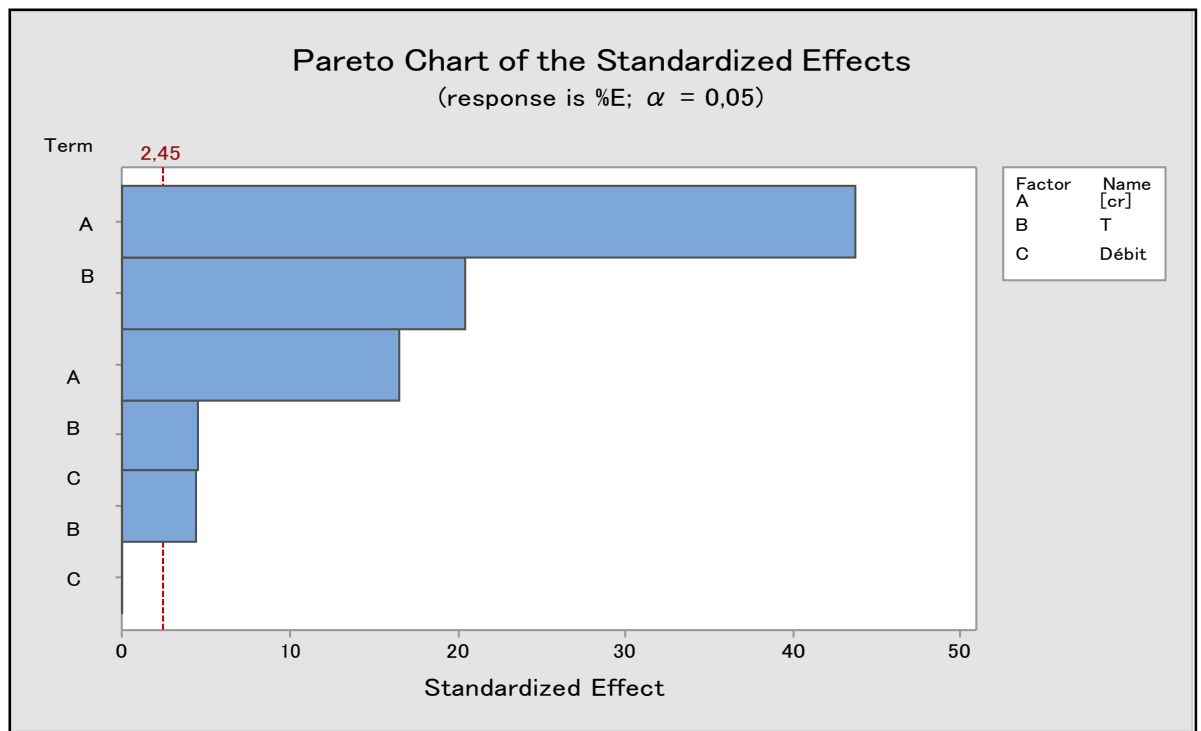


Figure V.4. Diagramme de Pareto.

Effet individuel des paramètres

La figure montre les principaux effets des différents facteurs. Les résultats révèlent que :

- Avec l'augmentation de la concentration du Cr(VI) de(-1)à (+1), le taux d'extraction diminue de 94% à 57%.
- En augmentant la température, Un effet négatif a été enregistré.
- La concentration du Cr(VI) à un effet négatif sur le procédé d'extraction ;
- En augmentant le débit des deux phases, un effet positif sur l'efficacité de l'extraction a été observé.

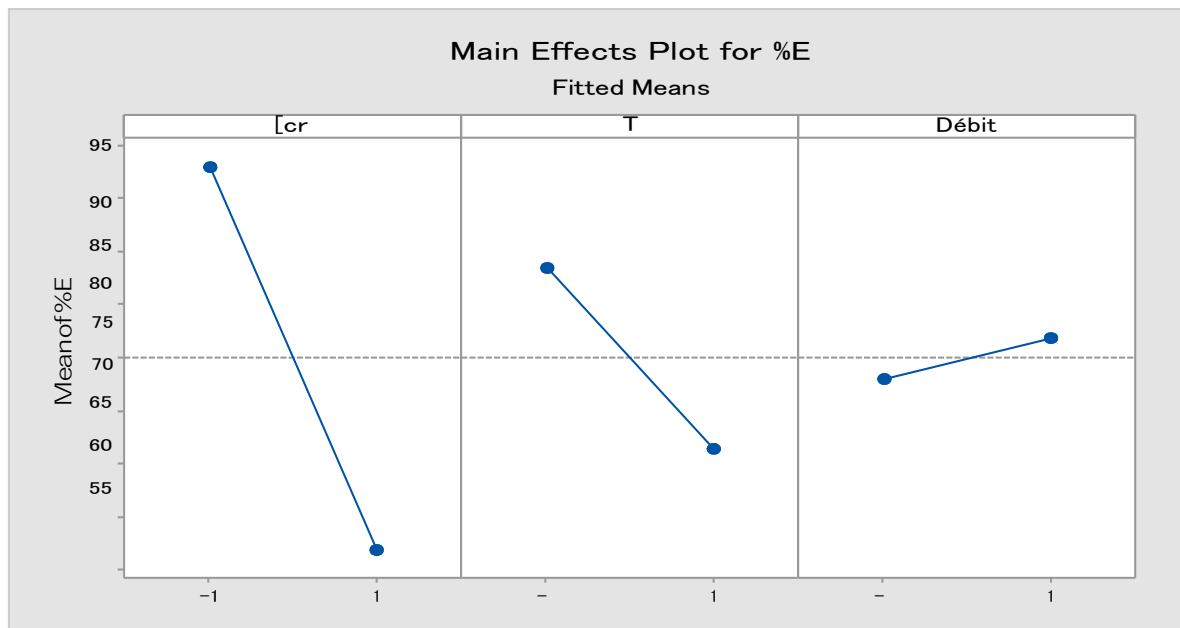


Figure V.5. Diagramme des effets individuels des facteurs

Effets des interactions :

La figure suivante représente l'effet d'interaction des différents paramètres entre les deux niveaux -1 et 1. Dans le domaine d'étude, l'interaction entre la T*Débit est significative car l'augmentation de la température et du débit permet le renouvellement de la l'interface entre les deux phases. Cependant, les interactions [Cr]*T et [Cr]*Débit n'ont aucun effet significatif sur l'efficacité d'extraction. En effet, l'augmentation de la concentration du Cr(VI) rend la diffusion des complexes formés à l'interface difficile.

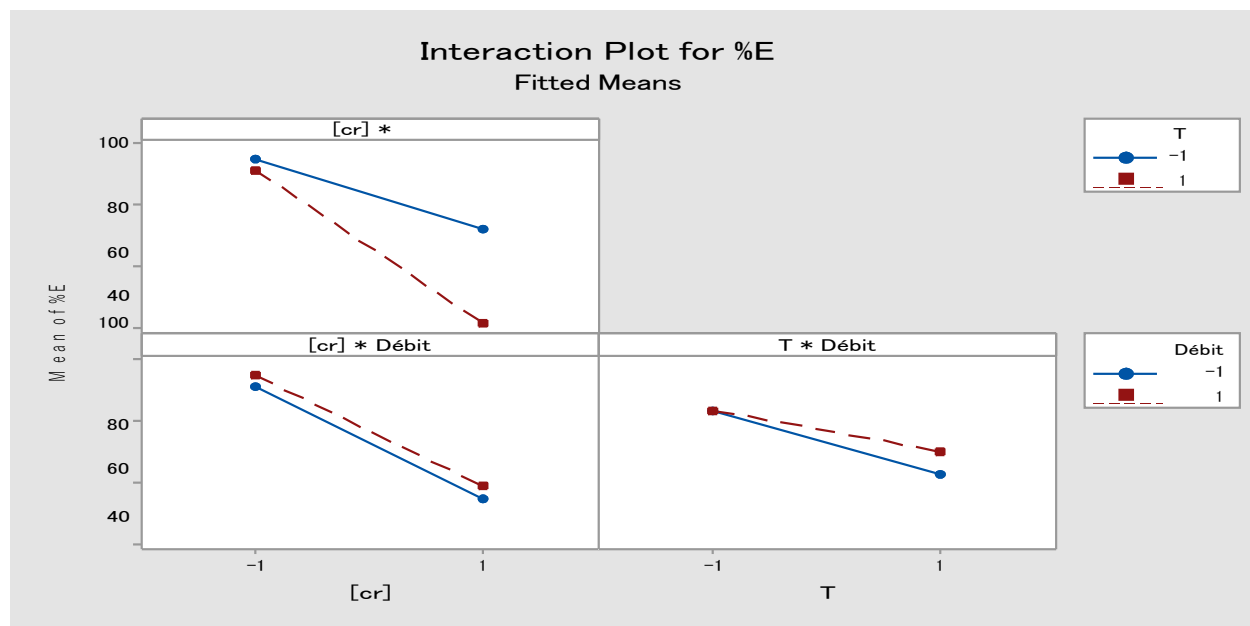


Figure V.6. Diagramme des interactions entre les différents facteurs.

Tableau V.2. Analyses de variance (ANOVA)

Source	DF	ADJ SS	ADJ MS	F-value	P-value
Model	6	3625.67	604.28	441.69	0.000
Linéaire	3	3225.89	1075.30	785.98	0.000
[Cr]	1	2624.16	2624.16	1918.10	0.000
T	1	573.67	573.67	419.32	0.000
Débit	1	28.07	28.07	20.51	0.004
Interactions	3	399.78	133.26	97.40	0.000
[Cr]*T	1	373.71	373.71	273.16	0.000
[Cr]*Débit	1	0.00	0.00	0.00	0.967
T*Débit	1	26.07	26.07	19.05	0.005
Erreur	6	8.21	1.37		
Manque D'ajustement	2	4.53	2.26	2.46	0.201
Erreur pure	4	3.68	0.92		
Total	12	3633.88			

La valeur F affirme la signification de l'équation de régression et la valeur P examine l'importance de chaque coefficient, pour un niveau de confiance de 95% ; plus la valeur F est grand plus le terme correspondant est important. En revanche, plus la valeur de p est petite (≤ 0.05), plus le coefficient correspondant est significatif.

L'analyse de la variance révèle que l'interaction [Cr]*débit est non significative ($p > 0.05$) alors que les autres interactions sont significatives.

$$\%E = 74,936 - 18,111 [\text{Cr}] - 8,468 T + 1,873 \text{ Débit} - 6,835 [\text{Cr}] * T + 0,018 [\text{Cr}] * \text{Débit} + 1,805 T * \text{Débit}$$

Après élimination de l'interaction non significative l'équation devient

$$\%E = 74,936 - 18,111 [\text{Cr}] - 8,468 T + 1,873 \text{ Débit} - 6,835 [\text{Cr}] * T + 1,805 T * \text{Débit}$$

$$R^2 = 99,77\%, R^2_{\text{adj}} = 99,55\%, R^2_{\text{prédit}} = 96,06\%.$$

La figure compare les résultats expérimentaux d'extraction du Cr(VI) avec ceux prédit, montrant un bon accord entre les rendements expérimentaux et prédits. Le modèle montre une régression linéaire du premier ordre avec un coefficient de détermination élevé, Le modèle mathématique établie par le système est donné ci-dessous :

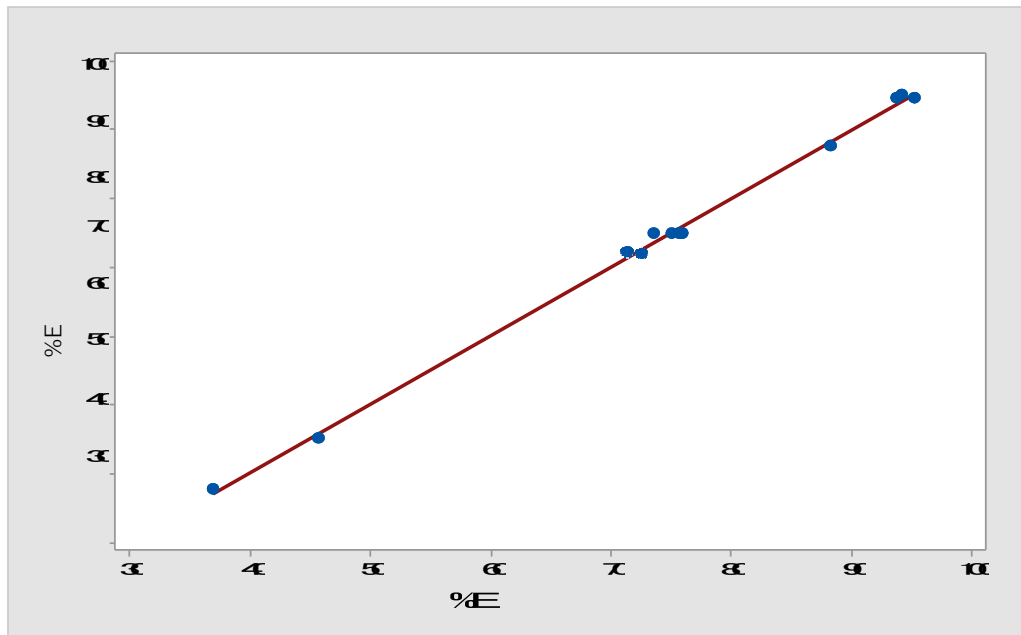


Figure V.7. Réponse prédite en fonction de la réponse expérimentale

Tableau V.3. Les effets des paramètres et leurs coefficients

Term	Effet	Coef
Constant		74,936
[Cr]	-36,223	-18,111
T	-16,936	-8,468
Débit	3,746	1,87
[Cr]*T	-13,669	-6,835
[Cr]*Débit	0,035	0,018
T*Débit	3,610	1,805

Le signe des coefficients permet d'indiquer l'influence des facteurs sur la réponse, le signe positif influence positivement la réponse, tandis que le signe négatif affecte négativement la réponse [82].

Analyse des résidus

La figure représente les résidus en fonction de la réponse prédite. Les résidus sont dispersés de manière aléatoire autour de zéro, ce qui indique l'absence d'informations dans les résidus, on constate donc que toutes les informations sur la réponse étudiée sont expliquées par le modèle.

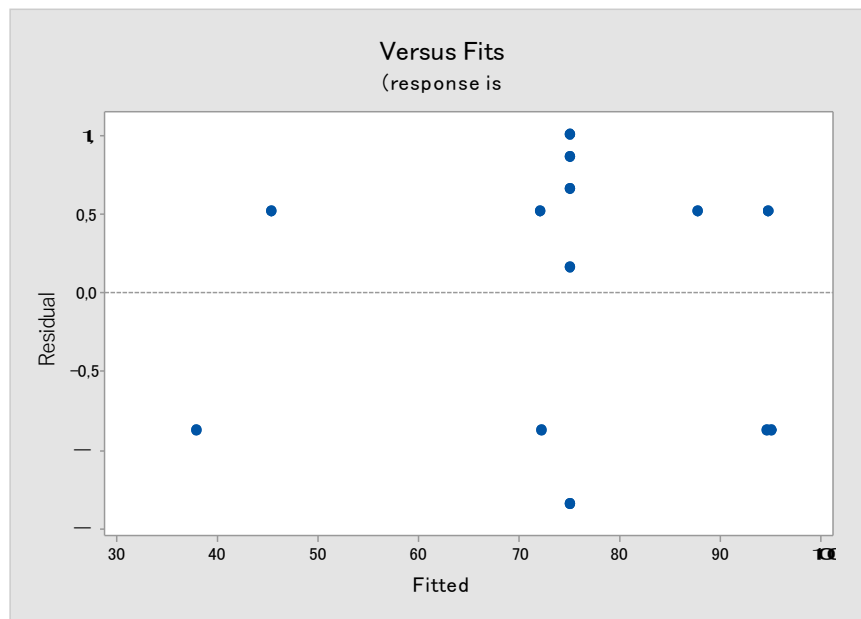


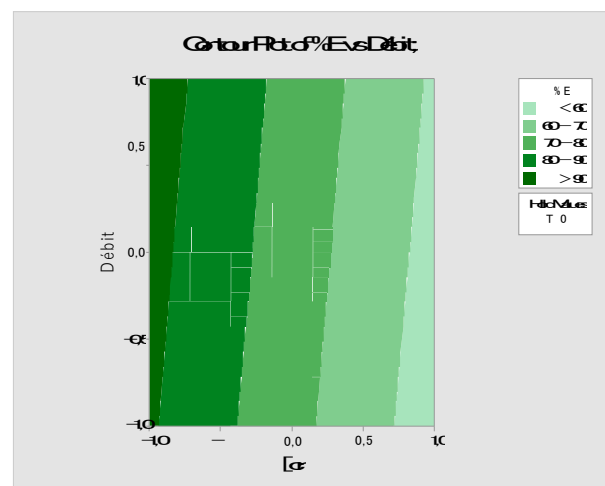
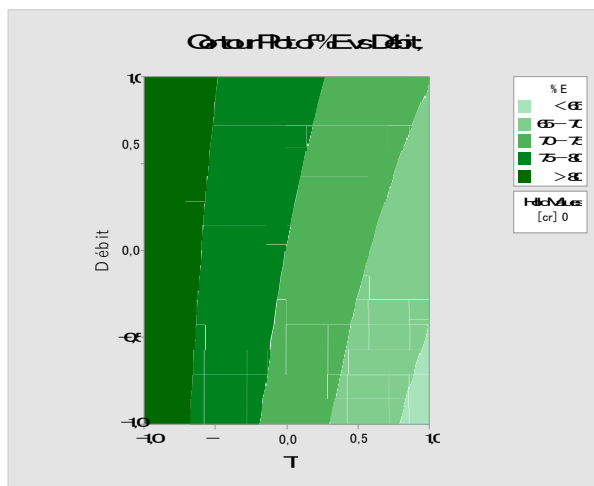
Figure V.8. Résidus en fonction de la réponse prédite

Contour de réponse

Les contours de réponse analysent les interactions entre deux paramètres pour voir l'effet combiné de chaque paire sur l'efficacité d'extraction du Cr(VI) tout en gardant le troisième paramètre fixe.

D'après la figure il résulte que :

- L'extraction est supérieure à 80% à des faibles valeurs de la température quelle que soit la valeur du débit.
- L'extraction est supérieure à 90% à des valeurs minimales de la concentration du Cr(VI) quelle que soit la valeur du débit.
- L'extraction est supérieure à 90% à des faibles valeurs de concentration du Cr (VI) et à n'importe quelle valeur de la température dans le domaine choisi.



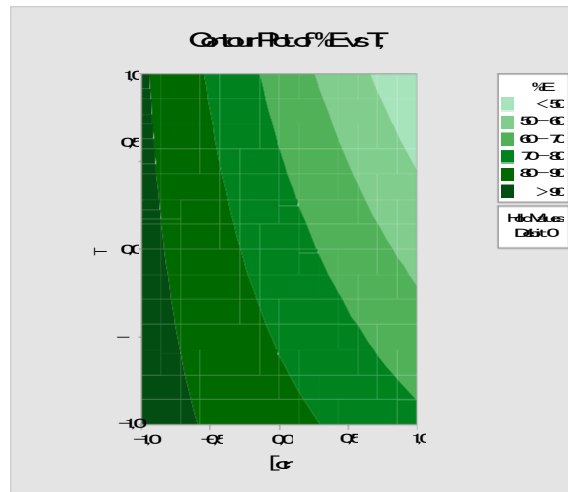
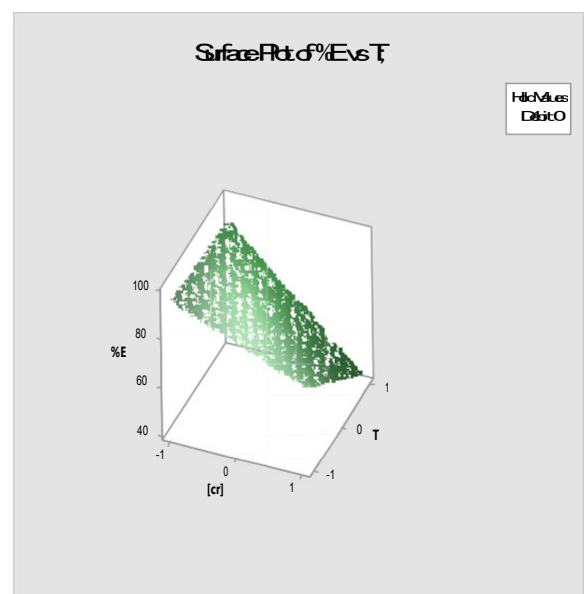
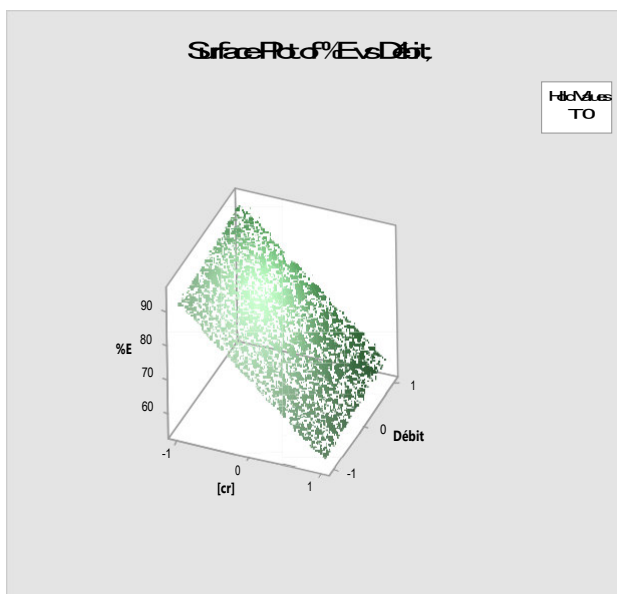


Figure V.9. Contour de réponse

V.9. Surface de réponse

La figure représente les surfaces de réponse du taux d'extraction en fonction des trois paramètres, il résulte que :

- Du plan [Cr]-Débit : un taux d'extraction supérieur à 90% correspond à des faibles concentrations du chrome et à des débits élevés.
- Du plan [Cr]-Température : une extraction supérieure à 90% a été obtenue à des faibles concentrations du chrome et à des fortes températures.
- Du plan Température-Débit : un taux d'extraction supérieur à 80% a été atteint à des basses températures et à des valeurs élevées du débit.



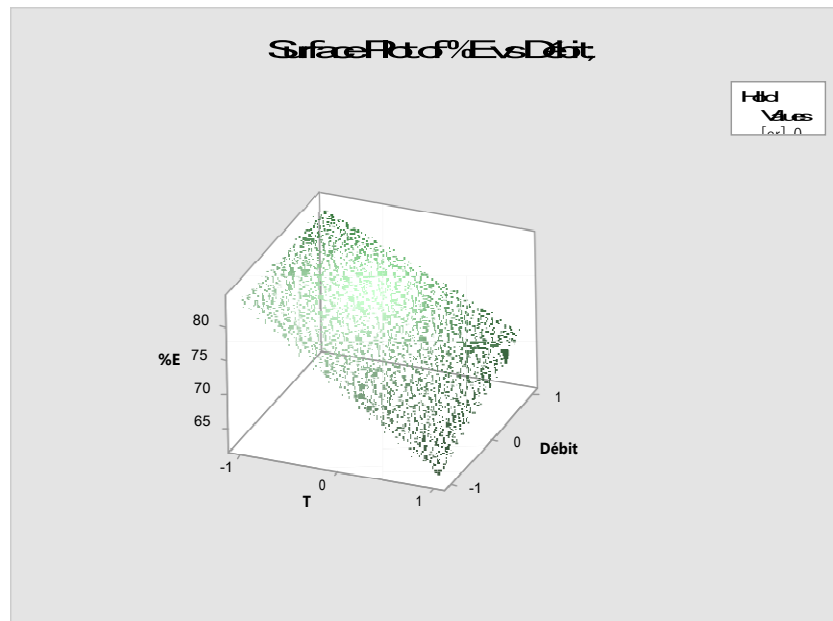


Figure V.10. Surface de réponse

V.10. Optimisation

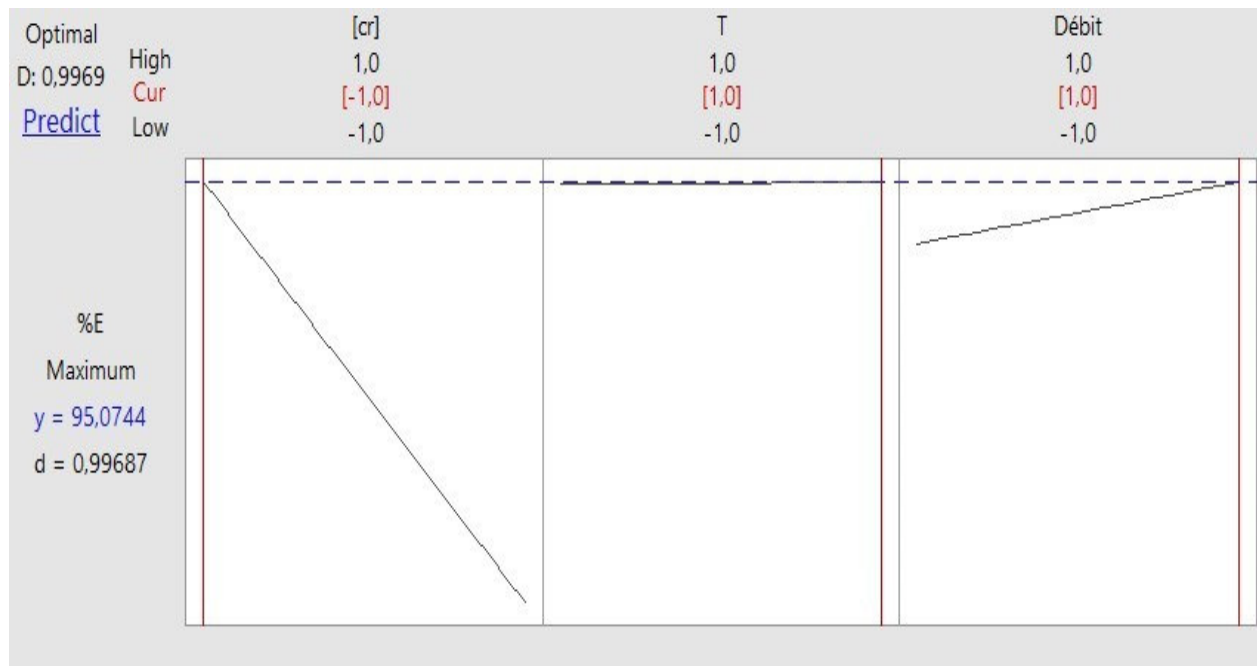


Figure V.11. Optimisation des paramètres expérimentaux.

L'objectif principal de cette étude est d'optimiser les paramètres du système étudié pour obtenir un taux d'extraction élevé. Ce dernier est optimal soit une valeur de 95.0744% pour les valeurs optimales des trois paramètres ci-dessous :

- La concentration du chrome(VI) doit être à 10ppm.
- La température doit être fixée à 40°C.
- Le débit à sa valeur maximale de 0.2ml/s.

V.11. Extraction du chrome utilisant La membrane B2

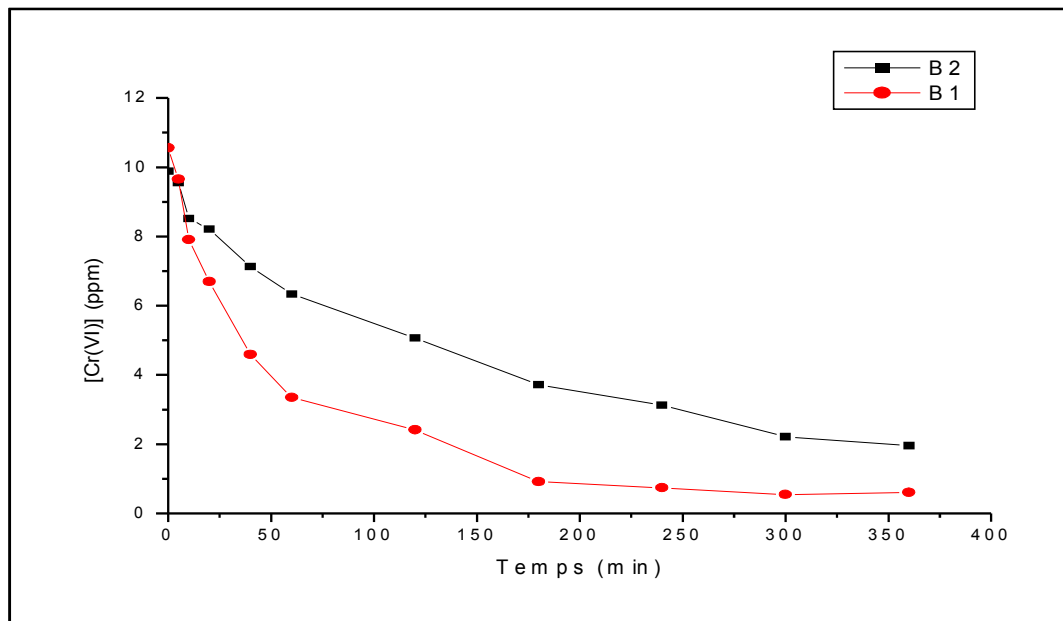


Figure V.12. Extraction du chrome (VI) utilisant la membrane B1(80SR°) et B2(82SR°)

Les conditions optimales obtenues de l'extraction du chrome utilisant la membrane B1 ([Cr]=10 ppm, T=40°C, Débit = 0.2) sont testées sur la membrane B2

La figure V.12 représente la variation de la concentration du Cr (VI) en fonction du temps.

Des résultats obtenus il en ressort que la membrane B1 est plus performant que B2.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au terme de ce travail, l'extraction du chrome (VI) par l'extraction liquide-liquide sans dispersion de phase a été réalisée. En premier lieu, le travail a été axé sur le choix du support membranaire qui permet une meilleure stabilité de système suivi de son application pour l'extraction du Cr(VI).

La membrane utilisée est celle ayant un degré d'affinage plus élevé de l'ordre de 82 °SR qui permet une meilleure intégrité physique du support, un meilleur taux d'extraction de l'ordre de 44 %.

L'étude des différents paramètres influant le rendement d'extraction du Cr(VI) en utilisant un plan factoriel complet à deux niveaux (2^K). Les trois paramètres choisis selon une étude bibliographique sont : la concentration du chrome, le débit et la température.

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

- Le paramètre le plus influent est la concentration de chrome
- La température et le débit ont un effet positif sur la performance de l'extraction
- Les interactions $[Cr] * T$ et $T * Débit$ ont un effet significatif, et $[Cr] * Débit$ ont un effet non significatif sur le rendement d'extraction
- L'analyse de la variance (ANOVA) présente l'équation de régression :
$$E = 74.936 - 18.111 [Cr] - 8.468 T + 1.873 Débit - 6.835 [Cr] * T + 0.018 [Cr] * débit + 1.805 T * Débit$$
- Le modèle révèle un coefficient de détermination $R^2 = 99.77\%$ d'où on peut conclure que notre modèle mathématique est validé.
- Pour une valeur optimale d'efficacité d'extraction du Cr(VI) de 94,2027% dans le module conçu, les valeurs optimisées des paramètres sont les suivants :
 - La concentration du $[Cr(VI)] = 10 \text{ ppm}$
 - Le débit = 0.2 ml/s
 - La température = 40°C.

Références bibliographiques

- [1] B.J. Alloway, ed. Heavy Metals in Soils, Springer Netherlands, Dordrecht, 2013.
- [2] A. Hamouche, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, thèse de doctorat Université M'hamed Bougara de Boumerdès, 2013.
- [3] B. Wionczyk, W. Apostoluk, W.A. Charewicz, Solvent extraction of chromium (III) from spent tanning liquors with Aliquat 336, *Hydrometallurgy* 82 (2006) 83–92.
- [4] Fiorucci et al. McDougall et al, 2001 ; OCDE, 2007a, 2003..
- [5] Fiorucci P., Minciardi R., Robba M., Sacile R. Solidewaste management in urban areas Développent and application of décision support Systems, *Resource, Conservation and Recycling*, 37, 301-328, 2003.
- [6] J. Mallevalle. P.E. Odendaal. M.R. Wiesner. The emergence of in water and waseate water tearment, In : *Water treatment MembranesProcess*. Chapitre 1. Mcgrawhill. 1996. P10.
- [7] JJ Qin, Y. Li, LS Lee et H. Lee, *J. Membr. Sci.* , 2003, **218**, 173–183.
- [8] F. Soyekwo, QG Zhang, C. Deng, Y. Gong, AM Zhu et QL Liu, *J. Membr. Sci.* , 2014, 454 , 339–345.
- [9] SIXTA H. HANDBOOK OF PULP, WILLEIY-VCH, 2006.
- [10] SCOTT W.E, ABBOT C.G. PROPERTIES OF paper : introduction, Tappi Press, 1995.
- [11] LINDSTRÖM T., WÄGGERG L., LARSSON T. On the nature of joint strength in paper, 13th Fundamental Research Symposium, 2005.
- [12] LINDSAY J.M., ROBERTSON R.E.A., SHEPHERD J.B. et SHAHIBA A., sous la direction de (2005) - Volcanic atlas of the Lesser Antilles. Édit. Seismic Research Unit of University of West Indies, St-Augustine (Trinidad and Tobago), 279 p.
- [13] Asadi F., Zerafat M. M. Adsorption of toluene from aqueous solutions using clay based nanostructures. *Sep. Sci. Tech.* 51: 569-574, 2016.

- [14] JDF Ramsay, S. Kallus Membranes de zéolithe NK Kanellopoulos (Ed.), Membrane Science and Technology, 6, Elsevier (2000), pp. 373 - 395
- [15] BH Ali, I. Al-Husseni, S. Beegam, A. Al-Shukaili, A. Nemmar, S. Schierling, et al. Effet de la gomme arabique sur le stress oxydatif et l'inflammation dans l'insuffisance rénale chronique induite par l'adénine chez le rat PLoS One, 8 (2013), article e55242
- [16] H. Idress, SZJ Zaidi, A. Sabir, M. Shafiq, RU Khan, C. Harito, et al. Membranes de complexation-NF à base d'acétate de cellulose pour l'élimination du Pb(II) des eaux usées Sci., 11 (2021), p. 1806.
- [17] Y. Li, F. Li, Y. Yang, B. Ge, F. Meng Avancement de la recherche et de l'application de la membrane composite à base de lignine J. Polym. Ing., 41 (2021), p. 245 – 258
- [18] Moo-Young, M. Comprehensive Biotechnology. Elsevier, 2019.
- [19] Calvo-Flores, F.G., Dobado, J.A., Isac-García, J., Martín-Martínez, F.J. Lignin and Lignans as Renewable Raw Materials: Chemistry, Technology and Applications. John Wiley & Sons, 2015.
- [20] Kochkodan, V., Hilal, N. A comprehensive review on surface modified polymer membranes for biofouling mitigation. Desalination 356, 187–207, 2015.
- [21] Gonen, T., Walz, T. The structure of aquaporins. Q. Rev. Biophys. 39, 361–396, 2006.
- [22] Verkman, A.S., Mitra, A.K. Structure and function of aquaporin water channels. Am. J. Physiol. Ren. Physiol. 278 F13-F28, 2000.
- [23] Ackerman, A.S., O.B. Toon, D.E. Stevens, A.J. Heymsfield, V. Ramanathan, and E.J. Welton, 2000: Reduction of tropical cloudiness by soot. Science, 288, 1042-1047, doi:10.1126/science.288.5468.1042.
- [24] Hubbe M. A. Venditti R. A. Rojas O. J. 2007 What happens to cellulose fibers during papermaking and recycling? A review. BioResources 2(4), 739788, 1930-2126.

- [25] Kim, Y.S., Ryu, J.H., Han, S.J., Choi, K.H., Nam, K.B., Jang, I.H., Lemaitre, B., Brey, P.T., Lee, W.J. Gram-negative bacteria-binding protein, a pattern recognition receptor for lipopolysaccharide and -1,3-Glucan that mediates the signaling for the induction of innate immune genes in *Drosophila melanogaster* cells, 2000.
- [26] Lisandra C., Nathalie L., Richard A.Venditti. Valorization of mixed office waste as macro-, micro-, and nano-sized particles in recycled paper containerboards for enhanced performance and improved environmental perception. *Resources, Conservation and Recycling* Volume 180,106125, 2022.
- [27] OBOKATA T., ISOGAI A. Deterioration of polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) in aqueous solutions during storage: structural changes of PAE, *Journal of Polymer and Environment*, 2005, 13 (1), p. 1.
- [28] ESPY H.H. The mechanism of wet strength development in paper: a review, *Tappi Journal*, 1995, 78 (4), p. 90.
- [29] Eder Jos´e Siqueira. Polyamidoamine epichlorohydrin-based papers : mechanisms of wet strength development and paper repulping. Other. Universit´e de Grenoble, 2012.
- [30] Boucif N., Favre E., Roizard D. and Belloul M., “HollowFiber Membrane Contactor for HydrogenSulfideOdor Control”. *AIChE J.*, 54, 122-131, 2008.
- [31] J. Hereijgers, T. Breugelmans, W. D.Malsche, Breakthrough in a flat channel membrane microcontactor, *Chemical Engineering Research and Design* 94 (2015) 98–104.
- [32] A. Gabelman, S. T. Hwang, Hollowfiber membrane contactors, *Journal of Membrane Science* 159 (1999) 61–106.
- [33] A. K. Pabby and A. M.Sastre, state of the art review on hollow fibre contactortechology and membrane-based extraction processes: conventional vs improvedapproaches, March (2013), *Journal of Membrane Science* 430:263-303

- [34] J. Anquetil, A. Aprahamian, G. Borda, R. Denoyel, Jp. Bonnet, I. Beurroies, L. Grosnelly, P. Moulin, D. Ode, Contacteurs membranaires ceramiques pour l'extraction liquide-liquide, Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 109 Edition SFGP, Paris, France, 2017.
- [35] A. Blank, J. C. Vidal, Savoir-faire : Utilisation d'un contacteur membranaire pour la gestion exacte des gaz dissous, revue française d'oenologie novembre/ décembre (2013) n°261.
- [36] A. Criscuoli, Membrane Contactor (MC), E. Drioli, L. Giorno (eds.), Encyclopedia of Membranes, Springer, Berlin, Heidelberg (2014).
- [37] A. Mellah, Développement de procédés de purification de l'acide phosphorique industriel. Extraction liquide-liquide et solide-liquide des métaux lourds, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas de Setif, 2007.
- [38] A. ABIDI, étude de mécanismes de transfert des orthophosphates à travers une membrane de nanofiltration en mode batch. Effet de la matrice expérimentale sur la sélectivité et modélisation phénoménologique, Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider – Biskra, 2014.
- [39] Techniques membranaires appliquées à la potabilisation de l'eau et au traitement des effluents liquides, les cahiers de l'école STM (science et technologies à membranes, dans le cadre de la chaire UNESCO SIMEV « science des membranes appliquées à l'environnement»
- [40] 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.
- [41] J. M. Berland Et C. Juery, Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, document technique FNDAE n°14, décembre (2002).

- [42] 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.
- [43] N. Boucif, Modélisation et simulation de contacteurs membranaires pour les procédés d'absorption de gaz acides par solvant chimique, Alimentation et Nutrition, thèse de doctorat de l'université de Lorraine. France, 2012.
- [44] L. Adjed, L. Benanoune, Etude de Colmatage des Membranes d'Osmose Inverse du Complexe de cevital-Bejaia, Mémoire de master, Université A. mira – bejaia, 2018.
- [45] 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.
- [46] Karimi A, Karig D, Kumar A, et al. Interplay of physical mechanisms and biofilm processes: review of microfluidic methods[J]. Lab on a Chip, 2015, 15(1): 23-42.
- [47] Bokharaei M, Schneider T, Dutz S, et al. Production of monodispersed magnetic polymeric microspheres in a microfluidic chip and 3D simulation [J]. Microfluidics and Nanofluidics, 2016, 20(1): 1-14.
- [48] Lee J Y, Tan W S, An J, et al. The potential to enhance membrane module design with 3D printing technology[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 499: 480-490.
- [49] Chekli L, Phuntsho S, Kim J E, et al. A comprehensive review of hybrid forward osmosis systems: Performance, applications and future prospects[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 497: 430-449.
- [50] Gel M, Kandasamy S, Cartledge K, et al. Micro pore arrays in free standing cyclic olefin copolymer membranes : fabrication and surface functionalization strategies for in-

vitro barrier tissue models[C]//SPIE Micro+ Nano Materials, Devices, and Applications. Société internationale d'optique et de photonique, 2013 : 89233E-89233E-6.

[51] Neeves K B, Diamond S L. A membrane-based microfluidic device for controlling the flux of platelet agonists into flowing blood[J]. Lab on a Chip, 2008, 8(5): 701-709.

[52] Youngren, G.K.; Acrivos, A. Stokes flow past a particle of arbitrary shape: A numerical method of solution. J. Fluid Mech. 1975, 69, 377–403. [CrossRef].

[53] W. Brahmi, S.Hachemi, Extraction de Cr(VI) par des membranes polymériques à inclusion à base de PVC/Aliquat336, Mémoire de master, Université A.Mira, Bejaia 2018

[54] S. Bey, Préparation et caractérisation des membranes polymériques modifiées. Etude et application. Thèse doctorat. Université A. Mira-Bejaia. 2011

[55] 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.

[56] E.Drioli, A.Criscuoli, et E.Curcio, Membrane contactors: fundamentals, Applications and potentialities, 1 vol. Amsterdam, Elsevier, 2006.

[57] Phuc Tien Nguyen. Contacteurs à membranes denses pour les procédés d'absorption gaz-liquide intensifiés : application à la capture du CO₂ en post combustion. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine, France, 2011.

[58] Phuc Tien NGUYEN, Contacteurs à membranes denses pour les procédés d'absorption gaz-liquide intensifiés: application à la capture du CO₂ en post combustion, Thèse de doctorat, paris, 2018.

[59] N.Boucif, Modélisation et simulation de contacteurs membranaires pour les procédés d'absorption de gaz acides par solvant chimique, thèse de doctorat, Université De Lorraine, 2012.

- [60] Phuc Tien Nguyen. Contacteurs à membranes denses pour les procédés d'absorption gaz-liquide intensifiés : application à la capture du CO₂ en post combustion. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine, France, 2011.
- [61] K.K. Sirkar. Membranes, phase interfaces. And separations: Novel techniques and Membranes - An overview. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 47(15): 5250-5266, 2008.
- [62] 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.
- [63] GOUPY J. Les plans d'expériences. Revue Modulad, 2006.
- [64] F.Fadil,A.Farah,B.Ihssane .T.Haloui, .S.Rachiq,Optimization of parameters influencing the hydrodistillation of Rosmarinusofficinalis L. by response surface methodology.J. Mater. Environ. Sci, 6 (8), 2346-2357(2015).
- [65] F,Rabier. Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire. Thèse de Doctorat en Génie, 2007.
- [66] J. Vial, A. Jardy. Utilisation des plans d'expériences pour évaluer la robustesse d'une méthode d'analyses par C.P.L. *Analysis*, 26, 15-24, 1998.
- [67] J. Goupy, 1990. *Revue de statistique appliquée*, tome 38, n°4, Ed. Numdam, 5-44
- [68] Jones B et Chris Nachtsheim C. "A Class of Three-Level Designs for Definitive Screening in the Presence of Second-Order Effects", *Journal of Quality Technology*, 2011.
- [69] GOUPY Jacques «Plans d'expériences pour surfaces de réponse ». Dunod. Paris. 409 pages. (1999). ISBN 2 10 003993 8.

- [70] Announ F., Chaou K., « Modélisation par les plans d'expériences d'un procédé d'oxydation électrochimique du méthylorange sur une électrode de MnO₂/Ti », mémoire de master, université de Bejaia, 2018.
- [71] J. Goupy and L. Creighton. Introduction aux plans d'expériences - 3ème édition - Livre+CD-Rom. Technique et ingénierie. Dunod, 2006.
- [72] Tinsson W. Plans d'expérience : constructions et analyses statistiques. Mathématiques et Applications, Vol. 67, Springer, 2010.
- [73] J. Goupy. Introduction aux Plans d'expériences. Dunod. Paris, 2001.
- [74] G. Sado, M. CH. Sado. Plans d'expérience, de l'expérience à l'assurance de qualité. Edition Afnor, 2000.
- [75] F .BOUDISSA. Influence des radiations micro-onde sur l'extraction de l'huile de grignon d'olive imprégné de margine. Thèse de magister, Université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou, 2011.
- [76] Touazi S., « Modélisation par plans d'expériences d'un réacteur agité ouvert: Application à la cémentation du cuivre sur poudre de zinc », mémoire de magister, université de Bejaia (2011).
- [77] Makked L., Belkkadi T., « Traitement des margines d'olives par co-présipitation En utilisant les plans d'expériences », mémoire de master, université de Tizi-Ouzou (2016).
- [78] W .Tinson. Plan d'expérience :constructuins et analyses statistiques.Softcover XV 532, 2010.
- [79] F.Salami, Elaboration et caractérisation de nouvelles membranes réactives destinées à la récupération et à la séparation d'ions métalliques toxiques –cas du Cr(VI) .Thèse de doctorat, Université A.MIRA, 2019.
- [80] M. L.Astolfi, D. Ginese, R. Ferrante, E. Marconi, A. M.Girelli and S.Canepari, OnLine Separation and Determination of Trivalent and Hexavalent Chromium with a New Liquid

Membrane Annular Contactor Coupled to Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Processes 9 (2021) 536.

[81] G. Arslan, A. Tor, H. Muslu, M. Ozmen, I. Akin, Y. Cengelglu, M. Ersoz, Facilitated transport of Cr(VI) through a novel activated composite membrane containing Cyanex-923 as a carrier, Journal of Membrane Science 337 (2009) 224–231.

[82] H. Semghounia , S. Beya, *, A. Figolib , A. Criscuolib , M. Benamora , E. Drioli, Chromium (VI) removal by Aliquat-336 in a novel multiframe flat sheet membrane contactor, Chemical Engineering et Process Intensification. Chimical Enginerin et processing : process Intensification 147(2020)107765.

Résumé

Une extraction par solvant sans dispersion de phase du chrome (VI) a été étudiée par un contacteur membranaire plan utilisant des membranes biosourcées. Les trois paramètres choisis selon une étude bibliographique sont : la concentration du chrome, le débit et la température.

Les différents résultats obtenus par l'influence des différents paramètres et leurs interactions ont révélés que :

- Le paramètre le plus influent est la concentration de chrome
- La température et le débit ont un effet positif sur la performance de l'extraction
- Les interactions $[Cr] * T$ et $T * Débit$ ont un effet significatif, et $[Cr] * Débit$ ont un effet non significatif sur le rendement d'extraction
- Pour une valeur optimale d'efficacité d'extraction du Cr(VI) de 94,2027% dans le module conçu, les valeurs optimisées des paramètres sont les suivants :
 - ♣ La concentration du $[Cr(VI)]=10ppm$
 - ♣ Le débit $=0.2ml/s$
 - ♣ La température $=40^{\circ}C$

Abstract

A solvent extraction without phase dispersion of chromium (VI) was studied by a planar membrane contactor using biosourced membranes. The three parameters chosen according to a bibliographic study are: chromium concentration, flow rate and temperature.

The different results obtained by the influence of the different parameters and their interactions revealed that :

- The most influential parameter is the chromium concentration
- Temperature and flow rate have a positive effect on the extraction performance
- The interactions $[Cr] * T$ and $T * Flow$ have a significant effect, and $[Cr] * Flow$ have a non-significant effect on the extraction performance
- For an optimum Cr(VI) extraction efficiency value of 94.2027% in the designed module, the optimized parameter values are as follows:
 - ♣ The concentration of $[Cr(VI)]=10ppm$
 - ♣ Flow rate $=0.2ml/s$
 - ♣ Temperature $=40^{\circ}C$