



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Analytique

Par :

M^{elle} BELAIDI Ikram

M^{elle} BOUCHIKHI Soumia

Sur le thème

**Extraction par nanofiltration et osmose inverse du
Lanthane(III), du Fer(III) et de leur mélange**

Soutenue publiquement le **19 juin 2018** à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr ABDERRAHIM Omar	Professeur	Université ABB Tlemcen	Président
Mr DIDI Mohammed Amine	Professeur	Université ABB Tlemcen	Rapporteur
Mr OUKEBDANE Khalil	MCA	Université ABB Tlemcen	Examineur

*Laboratoire de technologie de séparation et purification (LTSP) BP 119, 13000
Tlemcen - Algérie*

Remerciement

Tout d'abord nous remercions « Allah » le tout puissant de nous avoir donné la force pour réaliser ce modeste travail.

Toute notre gratitude et notre considération respectueuse s'adressent à Mr DIDI Mohammed Amine professeur à l'université d'ABB Tlemcen, de nous avoir fait l'honneur de diriger ce travail avec disponibilité et bienveillance, nous le remercions pour ses conseils, son aide et l'effort fournis durant toute cette période.

Nos sincère remerciement à Mr ABDERRAHIM Omar professeur à l'université d'ABB Tlemcen de nous avoir honoré de présider ce jury.

Nous adressons notre profonde reconnaissance à Mr OUKEBDANE Khalil Maître de conférences (A) à l'Université d'ABB Tlemcen d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

Nos vifs remerciements s'adressent également à la doctorante Melle Aoufi Boutheyna qui a suivis de très près la partie expérimentale de notre mémoire de master.

A la fin nous présentons nos sincères remerciements aux ingénieurs de laboratoire LTSP, ainsi que tous nos amis et ce qui nous sont chers pour leurs aides sans conditions et pour leur amitié.

DEDICACE

*Nous dédions ce modeste
travail*

*A nos très chers parents
pour leurs encouragements,
tendresse, amour et soutien
durant nos études vous
treverez ici le fruit de vos
sacrifices*

*A nos familles, nos frères et
soeurs*

*A nos amis (es) de ces belles
années d'études*

on vous adore ^^

Alx



Résumé

Dans la présente étude, l'effet des conditions opératoires telles que pH, concentration de la solution et pression appliquée pour l'élimination du Lanthane (III), du Fer (III) et de leurs mélanges pour la production d'eau potable par nanofiltration et par osmose inverse ont été étudiées.

Les résultats montrent que la meilleure condition d'extraction pour le lanthane est à pH=3,0 et à P=13,5 bars pour les concentrations de 10 ppm et 55 ppm. A pH=6,0, la rétention de la solution initiale de 10 ppm est totale (100%) quelque soit la pression admise (de 6 à 13,5 bars). A pH=9,0, au-delà de 55 ppm, la rétention est quantitative.

Pour les trois mélanges étudiés, à pH=3,0 et quel que soit la pression admise (de 6,0 à 13,5 bars), l'extraction de Lanthane est quantitative (100%). Tandis qu'à pH=6,0 la meilleure condition d'extraction est à P=9,75 bars pour le mélange Fe³⁺ 50 ppm / La³⁺ 50 ppm.

A pH =3,0, la pression P=6,0 bars est la meilleure condition d'extraction du fer (III) pour les mélanges Fe³⁺ 50 ppm / La³⁺ 50 ppm et Fe³⁺ 100 ppm / La³⁺ 100 ppm.

Pour l'osmose inverse, à pH=9,0 et à la concentration C=10 ppm ; la meilleure condition d'extraction pour La(III) est à P=9,75 bars.

Mots clés : Lanthane, fer, nanofiltration, osmose inverse, extraction, pilote.

Abstract

In the current study, the effect of operating conditions such as pH value, feed flow, concentration of the solution and the applied pressure for the removal of Lanthane (III), Iron(III) and their mixtures for the production of drinking water by nanofiltration and osmose inverse membranes was investigated.

The results show that the best extraction condition for lanthanum at pH = 3.0 is at P = 13.5 bar for the concentrations of 10 ppm and 55 ppm. At pH = 6.0, the retention of the initial solution of 10 ppm is total (100%) whatever the allowed pressure (from 6 to 13.5 bars). A pH = 9.0, beyond 55 ppm, the retention is quantitative.

For the three mixtures studied, at pH = 3.0 and whatever the permissible pressure (from 6.0 to 13.5 bar), the extraction of Lanthanum is quantitative (100%) whereas at pH = 6 The best extraction condition is at P = 9.75 bars for the mixture Fe³⁺ 50 ppm / La³⁺ 50 ppm.

At pH = 3.0, the pressure P = 6.0 bars is the best iron (III) extraction condition for the Fe³⁺ 50 ppm / La³⁺ 50 ppm and Fe³⁺ 100 ppm / La³⁺ 100 ppm mixtures.

For reverse osmosis, pH = 9.0 and concentration C = 10 ppm; the best extraction of La(III) condition is at P = 9.75 bars.

Keywords : Lanthanum, iron, nanofiltration, inverseosmose, extraction, pilote.

ملخص

تبين هذه الدراسة مدى تأثير ظروف العمل و المتمثلة في درجة الحموضة، تركيز المحلول والضغط المستخدم وذلك لاستخراج ثلاثي اللانثانوم و ثلاثي الحديد ومزيجهما قصد إنتاج مياه الشرب عن طريق استعمال الترشيح الدقيق و التناضح العكسي.

تبين النتائج أن أفضل حالة لاستخراج اللانثانوم عند درجة حموضة = 3.0 وضغط = 13.5 بار للتركيزات 10 أجزاء في المليون و 55 جزء في المليون. عند درجة الحموضة = 6.0 يكون الاحتفاظ بالمحلول الأولي البالغ 10 أجزاء في المليون إجمالي (100 %) مهما كان الضغط المسموح به (من 6 إلى 13.5 بار). عند درجة الحموضة = 9.0 و التركيز أكبر من 55 جزءاً في المليون يكون الاحتفاظ كمي.

بالنسبة للخلائط الثلاثة المدروسة عند درجة حموضة = 3.0 ومهما كان الضغط المسموح به (من 6.0 إلى 13.5 بار) ، فإن استخراج اللانثانوم هو كمي (100%) و تكون أفضل حالة استخراج عند درجة حموضة = 6 وضغط = 9.75 بار للخليط 50 جزء في المليون من ثلاثي الحديد / 50 جزء في المليون من ثلاثي اللانثانوم.

أفضل النتائج لاستخراج ثلاثي الحديد للخليطين 50 جزء في المليون من ثلاثي الحديد / 50 جزء في المليون من ثلاثي اللانثانوم و 100 جزء في المليون من ثلاثي الحديد / 100 جزء في المليون من ثلاثي اللانثانوم تكون عند درجة الحموضة = 3.0 و الضغط = 6.0 بار .

بالنسبة للتناضح العكسي ، عند درجة حموضة = 9.0 و التركيز = 10 أجزاء في المليون ؛ أفضل حالة لاستخراج ثلاثي اللانثانوم هي عند الضغط = 9.75 بار.

الكلمات المفتاحية: اللانثانوم، الحديد، الترشيح الدقيق، التناضح العكسي،، الاستخراج.

Liste des abréviations

A : la perméabilité de la membrane

A° : Angström

Bar : unité de pression.

C₀ : la concentration de la solution initiale

C_m : la concentration en solutés à la membrane

C_p : la concentration dans le perméat

C_r : la concentration dans le retentât

Da : Daltons

G : Gramme

m : mètres

m² : mètres carré

m³ : mètres cube

MF : Microfiltration

Mm : Millimètres

NF : Nanofiltration

Nm : Nanomètre

OI : Osmose inverse

R% : taux de rejet (taux de rétention)

R_m : résistance hydraulique

S : Second

S : surface de la membrane

SC : Seuil de coupure.

T : Température (C°)

UF : Ultrafiltration

Y : taux de conversion

Mm : Micromètre

Liste des tableaux

Tableau 1 : Avantages et inconvénients des membranes organiques suivant leur composition

Tableau 2 : Caractéristiques de lanthane(III)

Tableau 3 : Caractéristiques de fer(III)

Tableau 4 : Etalonnage de lanthane(III)

Tableau 5 : Etalonnage de fer(III)

Liste des figures

Figure 1 : Représentation d'un module plan

Figure 2 : Représentation d'un module tubulaire

Figure 3 : Représentation d'un module spiralé

Figure 4 : Représentation d'un module tubulaire

Figure 5 : Schéma du Principe de la microfiltration

Figure 6 : Schéma du Principe de l'ultrafiltration

Figure 7 : Schéma du principe de la nanofiltration

Figure 8 : Schéma du principe d'osmose inverse

Figure 9 : Schéma de la filtration frontale.

Figure 10 : Schéma de la filtration tangentielle

Figure 11 : Vue de face de pilote.

Figure 12 : vue arrière de pilote.

Figure 13 : Schéma de principe.

Figure 14 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration

Figure15 : Variation de la rétention du Lanthane(III) en fonction de la pression pour pH=3,0

Figure 16 : Variation de la rétention du Lanthane (III) en fonction de la pression pour pH=6,0

Figure 17 : Variation de la rétention du Lanthane (III) en fonction de la pression pour pH=9,0

Figure18 : Variation de la rétention du Lanthane(III) en fonction de la pression pour pH=3,0 dans les trois mélanges

Figure19 : Variation de la rétention du Lanthane (III) en fonction de la pression pour pH=6,0 dans les trois mélanges

Figure 20 : Variation de rétention du Lanthane (III) en fonction de la pression pour pH=9,0

Figure 21 : Variation de la rétention du Fer (III) en fonction de la pression pour pH=3,0 dans les trois mélanges

Figure 22 : Variation de la rétention du Fer (III) en fonction de la pression pour pH=6,0 dans les trois mélanges.

Figure 23 : Variation de la rétention du Fer (III) en fonction de la pression pour pH=9,0 dans les trois mélanges.

Figure 24 : Variation de la rétention du lanthane(III) (10ppm).

Figure 25 : Variation de la rétention du lanthane (III) (55ppm)

Figure 26 : Variation de la rétention du lanthane (III) (100ppm).

Figure 27 : Variation de la rétention du Lanthane (III) en fonction de la pression dans un mélange équimolaire ($\text{Fe}^{3+} + \text{La}^{3+}$) 50ppm.

Figure 28 : Variation de la rétention du Lanthane (III) en fonction de la pression dans un mélange équimolaire ($\text{Fe}^{3+} + \text{La}^{3+}$) 80ppm

Figure 29 : Variation de la rétention du lanthane (III) dans un mélange équimolaire ($\text{La}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$) 100ppm

Figure 30 : Variation de la rétention du Fe (III) en fonction de la pression dans le mélange ($\text{Fe}^{3+} + \text{La}^{3+}$) 50ppm.

Figure 31 : Variation de la rétention du Fer (III) en fonction de la pression dans un mélange équimolaire ($\text{Fe}^{3+} + \text{La}^{3+}$) 80ppm

Figure 32 : Variation de la rétention du Fer dans un mélange équimolaire ($\text{La}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$) 100ppm

Figure 33 : variation de rétention du Lanthane(III) en fonction de pression 10ppm à pH =9,0 en Osmose Inverse

Table de matières

Introduction générale.....	11
CHAPITRE I : REVUE SUR LES MEMBRANES	
Introduction	12
I. Historique de La filtration membranaire	12
II. Définition	12
III. Généralité sur La filtration membranaire	12
IV. Généralités sur les membranes	12
V. Type des membranes	13
V.1 Membranes Organiques :.....	13
V.2 Membranes inorganiques :	14
V.3 Membrane Poreuses :	14
V.3.1 Membranes microporeuses et méso poreuses.....	14
V.3.2 Les membranes macroporeuses.....	14
V.4 Membranes Denses:	14
V.5 Membranes Asymétriques :.....	14
V.6 Membranes Composites :	15
VI. Types de modules.....	15
VI.1 Module plan.....	15
VI.2 Module tubulaire	15
VI.3 Module spiralé.....	16
VI.4 Module à fibre creuse	17
VII. Les procédés membranaires	17
VII.1 Microfiltration (MF).....	17
VII.2 Ultrafiltration (UF).....	18
VII.3 Nanofiltration (NF).....	18
VII.4 Osmose inverse (OI).....	20
VIII. Principe de séparation membranaire	20
VIII.1 Écoulement frontal	20
VIII.2 Ecoulement tangentiel	21
IX. Grandeurs Caractéristiques des membranes	21
IX.1 Sélectivité d'une membrane	21
IX.2 Seuil de coupure	22
IX.3 Perméabilité d'une membrane.....	22
IX.4 Résistance.....	23
IX.5 Durée de vie.....	23

IX.6	Taux de conversion	23
X.	Principe du colmatage	23
XI.	Nettoyage des membranes.....	24
XI.1	Nettoyage par contre-pression.....	24
XI.2	Nettoyage chimique.....	24
XI.2.1	Fréquence de nettoyage	24
XI.2.2	Solutions de nettoyage.....	25

CHAPITRE II : METAUX LORDS

Partie 1 : Lanthane

I.	Historique.....	26
II.	Définition	26
III.	Caractéristiques	26
IV.	Toxicité.....	27
IV.1	Impact sur l'environnement.....	27
IV.2	L'impact sur la santé	27
V.	Utilisations	27

Partie 2 : Fer

I.	Historique.....	28
II.	Définition	28
III.	Caractéristiques du fer.....	28
IV.	Utilisation du fer.....	29
V.	Toxicité du fer	29
VI.	Comportement.....	29

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

Introduction	30
I. Réactifs chimiques	30
II. Appareillage	30
III. Préparation des solutions.....	31
III.1 Effets de la concentration et de la pression :	31
III.1.1 Préparation d'une solution de Lanthane à 10ppm (pH=8,3)	31
III.1.2 Préparation d'une solution de Lanthane à 55ppm (pH=5,4)	31
III.1.3 Préparation d'une solution de Lanthane à 100ppm (pH=5,6)	31
III.1.4 Préparation des mélanges 50%/50% sel de Lanthane & sel de Fer 50ppm (pH=4,2) ...	31
III.1.5 Préparation des mélanges 50%/50% sel de Lanthane & sel de Fer 80ppm (pH=3,8) ...	31
III.1.6 Préparation des mélanges 50%/50% sel de Lanthane & sel de Fer 100ppm (pH=4,9) .	32
III.2 Effet du pH.....	32
III.2.1 Le lanthane	32

III.2.2	Pour les mélanges :	32
IV.	Méthodes d'analyse	32
IV.1	Étalonnage pour le lanthane	32
IV.1.1	Analyse par spectrophotométrie UV-Visible	33
IV.2	Étalonnage pour le Fer	33
V.	Etude sur le pilote.....	34
V.1	Description de l'appareil pilote	34
V.2	Mise en marche	34
CHAPITRE IV : RESULTATS & DISCUSSION		
I.	Extraction par nanofiltration	37
I.1	Effets de la pression et de la concentration :	37
I.1.1	Effets de la pression et de la concentration pour le lanthane :	37
I.2	Effet de concentration sur les mélanges	40
I.2.1	Effet de concentration sur la rétention du Lanthane dans les différents mélanges.....	40
I.2.2	Effet de concentration sur la rétention du fer dans les différents mélanges	43
II.	Effet du pH.....	46
II.1	L'effet du pH sur les rétentions du Lanthane	46
II.2	Effet du pH pour les mélanges	48
II.2.1	Effet du pH pour le Lanthane dans les mélanges équimolaires avec le fer :	48
II.2.2	L'effet du pH pour le Fer dans les différents mélanges avec le Lanthane :	51
III.	Extraction par osmose inverse du lanthane :	54
IV.	Discussion générale des résultats	55
IV.1	Effet de pH	55
IV.2	Effet de concentration	55
Conclusion générale.....		56
Références.....		57

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les métaux lourds se produisent naturellement dans la terre, mais peuvent être trouvés dans les sources d'eau et l'air en raison de l'activité humaine, telle l'industrie et l'agriculture. Ils ont un impact dangereux sur l'environnement, c'est pourquoi l'être humain a développé plusieurs techniques de séparation ou de purification comme : l'extraction liquide-liquide, la précipitation, l'électrolyse, les procédés membranaires ...etc.

Parmi ces techniques deux procédés membranaires font l'objet de cette étude à savoir la nanofiltration et l'osmose inverse, qui font partie des nouvelles technologies qui jouent un rôle environnemental important dans la purification des eaux résiduaires avec leur avantage de fonctionner sans l'ajout de produits chimiques.

Dans ce travail nous nous sommes intéressées à l'extraction par nanofiltration et osmose inverse du lanthane (III) seul puis à l'extraction par nanofiltration du mélange (lanthane (III), fer(III)).

Dans la première partie nous présentons une revue bibliographique séparée en deux chapitres, le 1^{er} présente les techniques membranaires et le 2^{em} présente les métaux lourds.

Dans la deuxième partie nous présentons le travail expérimental séparé en deux chapitres le 1^{er} incorpore les protocoles expérimentaux et une étude sur le pilote d'extraction (MP72) et le 2^{em} présente les résultats et discussion, et à la fin on clôture notre mémoire avec une conclusion générale.

Introduction

Dans cette partie nous présentons une étude bibliographique sur les techniques membranaires. Leurs principes de séparation, ainsi que les différents types et natures des membranes seront décrits. Les procédés membranaires et leurs grandeurs caractéristiques, le phénomène de polarisation de concentration, le principe de colmatage et les procédés de nettoyage seront aussi énumérés.

I. Historique de La filtration membranaire

Les procédés à membranes, industrialisés à partir des années soixante, se développent encore à un rythme rapide. Il existe maintenant une grande variété de membranes adaptées à divers procédés de séparation. Cette diversité est à l'origine d'applications dans des domaines très variés.¹

II. Définition

La filtration membranaire est de plus en plus utilisée comme procédé de séparation dans de nombreux domaines notamment dans le cycle de l'eau (potabilisation de l'eau, traitement des effluents, réutilisation de l'eau, adoucissement, dessalement...). Le but recherché peut être de concentrer une solution, d'isoler ou de séparer un ou plusieurs constituants.²

III. Généralité sur La filtration membranaire

La filtration membranaire est basée sur l'application d'une différence de pression qui permet le transfert du solvant à travers une membrane dont la taille des pores assure la rétention de solutés.²

Les critères de sélection d'un procédé dépendent des caractéristiques des substances à séparer, de celles des membranes (dimension, forme, nature chimique, état physique, charge électrique...).

IV. Généralités sur les membranes

Une membrane est une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, sélective, qui sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare. Il existe différents types de membranes liés au matériau avec lequel, elles sont façonnées.²

V. Type des membranes

V.1 Membranes Organiques :

Ce sont les membranes à base de polymères qui comptent parmi les plus utilisées dans les installations de dessalement en fonctionnement. La qualité de ces matériaux leur confère une grande adaptabilité aux différentes applications. Plusieurs polymères différents sont utilisés pour être adaptés au seuil de coupure des poids moléculaires, pour obtenir la résistance au colmatage désirée ou le rendement voulu. Les matériaux les plus utilisés pour les membranes organiques sont les polymères organiques ou naturels.^{3,4}

Le tableau ci-dessous regroupe les avantages et inconvénients des membranes organiques suivant leur composition, en se basant sur les critères suivants : perméabilité, sélectivité, stabilité chimique ou thermique, et sensibilité au chlore.

Tableau 1 : avantages et inconvénients des membranes organiques suivant leur composition

Membrane	Avantage	Inconvénient
Acétate de cellulose	Perméabilité élevée. Sélectivité élevée. Mise en œuvre assez aisée. Adsorption faible protéines => colmatage moindre	Sensible au pH. Sensible au chlore. Sensible au compactage. Sensible aux microorganismes
Type polyamide	Bonne stabilité chimique, thermique et mécanique.	Grande sensibilité au chlore Faible perméabilité Phénomènes d'adsorption
Type polysulfone	Bonne stabilité thermique et au pH Résistance au chlore 5 mg/L fonctionnement normal 50 mg/L stockage 200 mg/L. Traitement de choc	Sensible au compactage Adsorptions
Matériaux acryliques	Bonne stabilité thermique et chimique Stockage à sec possible	Faible résistance mécanique Pores de diamètres assez élevés
Matériaux fluorés	Bonne stabilité thermique et chimique	Faible perméabilité Microfiltration uniquement
Membranes composites	Bonnes caractéristiques : perméabilité et sélectivité. Stabilité de pH 2 à 11. Bonne tenue en température.	

V.2 Membranes inorganiques :

Ce sont des membranes préparées à partir des matériaux inorganiques tels que les métaux, céramiques, et verre. Elles sont largement répandues car elles sont très sélectives, très perméables et peuvent être soumises plus facilement à des procédés de nettoyage assez agressifs sans trop être altérées. Ces membranes ont une excellente résistance chimique, mécanique et surtout thermique.^{5,2}

V.3 Membrane Poreuses :

V.3.1 Membranes microporeuses et méso poreuses

Elles ont une structure solide et comportent des pores, dont le diamètre est compris entre 100 nm et 10 μm . Leur domaine d'application est la microfiltration⁶

V.3.2 Les membranes macroporeuses

Possédant des pores dont le diamètre est supérieur à 100 nm. Le mécanisme de transfert de matière sous l'effet de la pression est exclusivement convectif pour le solvant; celui-ci n'entraîne avec lui que les espèces dont la taille est plus petite que celle des pores (effet tamis).⁷

V.4 Membranes Denses :

On appelle membranes denses des membranes qui n'ont plus aucune porosité libre. Elles sont gonflées par le solvant, mais celui-ci fortement lié chimiquement au matériau membranaire, a perdu toutes ses propriétés de solvation. Le solvant traverse alors la membrane sans entraîner de soluté. Celle-ci se comporte comme un mélange hydro-organique ayant des propriétés de solvation particulières ; le coefficient de partage entre la membrane et la solution dépend donc de la nature et de la composition chimique de la membrane. Mais, pour que le transfert d'eau puisse avoir lieu, il est nécessaire que celle-ci soit l'un des composants de la membrane. Une membrane dense qu'on laisse sécher perd ses propriétés osmotiques, souvent d'une façon irréversible.⁸

V.5 Membranes Asymétriques :

Ce sont des membranes préparées en une seule étape à partir du même matériau, généralement par séparation de phase à partir d'une solution homogène de polymère. La couche permselective est une très fine pellicule (de l'ordre de 0,1 μm d'épaisseur) appelée "peau" qui repose sur un support beaucoup plus épais et poreux dont le rôle est d'assurer à l'ensemble une bonne tenue mécanique; ce type de membrane présente un intérêt évident dans tous les procédés de filtration.⁶

V.6 Membranes Composites :

Les membranes composites sont également des membranes à structure asymétrique qui se distinguent des précédentes par le fait qu'elles sont obtenues en déposant la peau sélective sur un support préexistant lui-même le plus souvent asymétrique ; leur épaisseur doit donc être aussi fine que possible. Constituée principalement par des verres inorganiques, les membranes fonctionnent différemment selon qu'elles sont destinées à la perméation de gaz ou à l'osmose inverse.⁹

VI. Types de modules

VI.1 Module plan

Les modules plans sont les plus simples et les plus anciens : les membranes sont empilées en mille-feuilles séparées par des cadres intermédiaires qui assurent le passage des fluides. L'épaisseur des canaux d'écoulement tangential est située dans la gamme de 0,5 à 3 mm et la compacité du module est de 100 à 400 m² /m³ (m² de membrane/m³ de volume occupé par le module). Ils peuvent être installés en série ou en parallèle.⁶

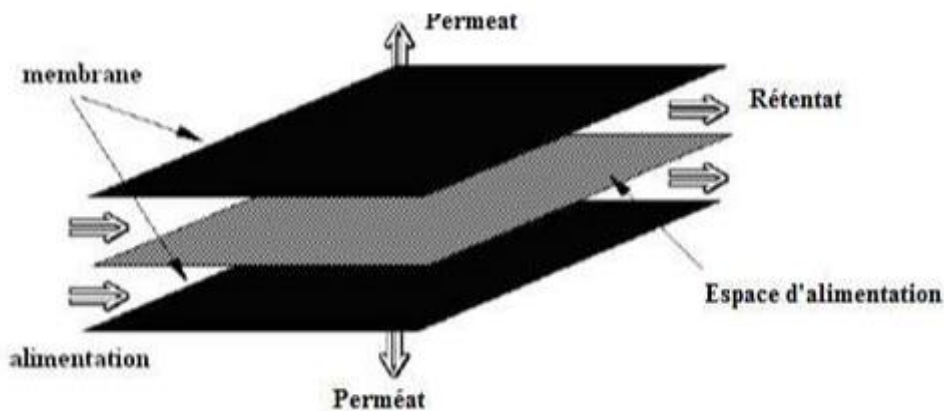


Figure 1 : Représentation d'un module plan

VI.2 Module tubulaire

Un module tubulaire contient plusieurs tubes (des membranes) qui peuvent être en parallèle ou en série et ayant des diamètres internes entre 6 et 25 mm.⁶ La solution à traiter circule à l'intérieur des tubes et le perméat est recueilli à l'extérieur des tubes. Ces tubes constituent des canaux d'écoulement tangential. C'est le seul type de module qui peut être nettoyé mécaniquement.¹⁰

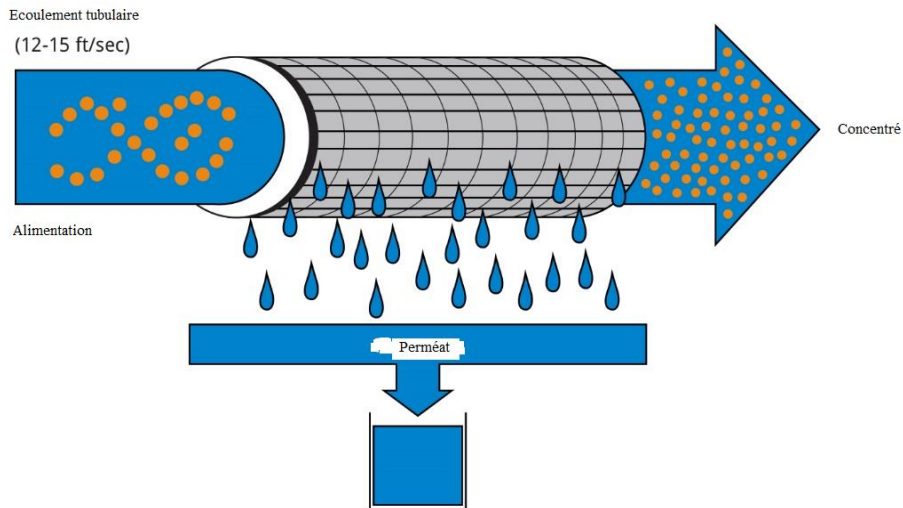


Figure2 : Représentation d'un module tubulaire

VI.3 Module spirale

Les modules spiraux sont des membranes planes enroulées sur elles-mêmes autour d'un tube poreux qui recueille le filtrat. On obtient aussi un cylindre multi-couches où le perméat s'écoule selon un chemin spirale vers le tube poreux et l'alimentation circule axialement dans les canaux. Un module spirale peut avoir un diamètre de 100 mm ou 200 mm et sa longueur habituelle est de 1 m.¹⁰

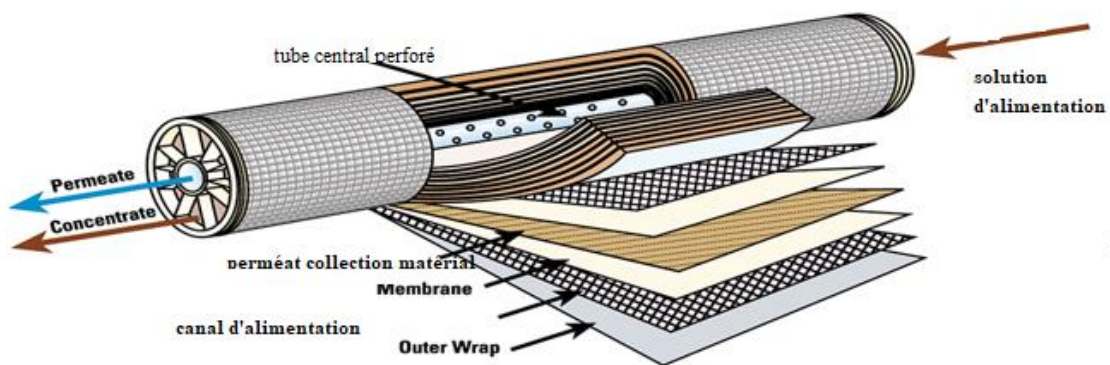


Figure 3 : Représentation d'un module spirale

VI.4 Module à fibre creuse

Les modules de fibre creuse sont les plus utilisés actuellement dans le domaine de traitement de l'eau potable. Les membranes de fibre creuse sont composées d'un ensemble de fibres creuses regroupées dans une enveloppe (formant le module).

Elles sont uniquement de nature organique et ne possèdent pas de support textile (autosupportées). De même, elles ne sont souvent composées que d'un matériau, bien que des fibres creuses composites existent.

Ces modules sont constitués de quelques milliers jusqu'à plusieurs millions de membranes tubulaires de très petit diamètre (< 2mm) appelées fibres creuses.¹¹

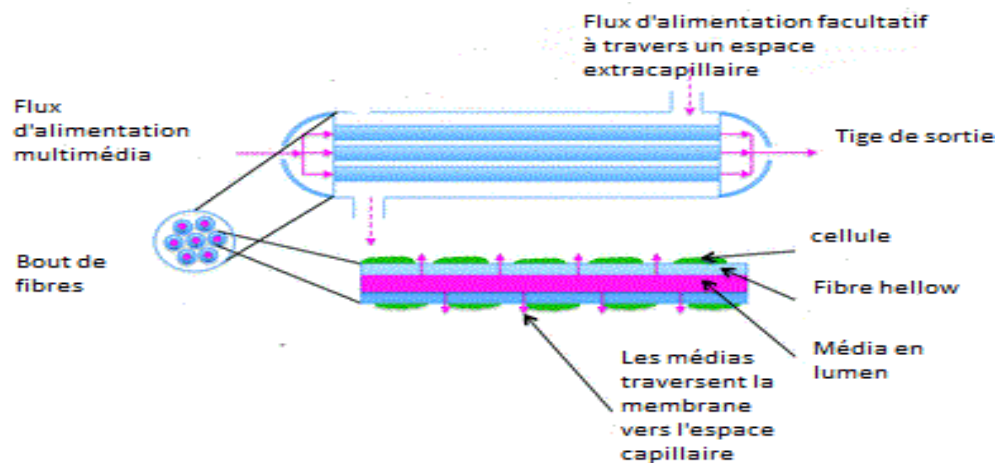


Figure 4 : Représentation d'un module tubulaire

VII. Les procédés membranaires

VII.1 Microfiltration (MF)

Elle peut être définie comme un procédé de séparation solide / liquide. Le mécanisme est basé exclusivement sur l'effet tamis (taille) et rend possible la rétention de particules en suspension ou de bactéries dont la taille se situe entre 0,1 et 10 μm . Les pressions appliquées sont de quelques dixièmes de bar pour éviter un colmatage important.¹²

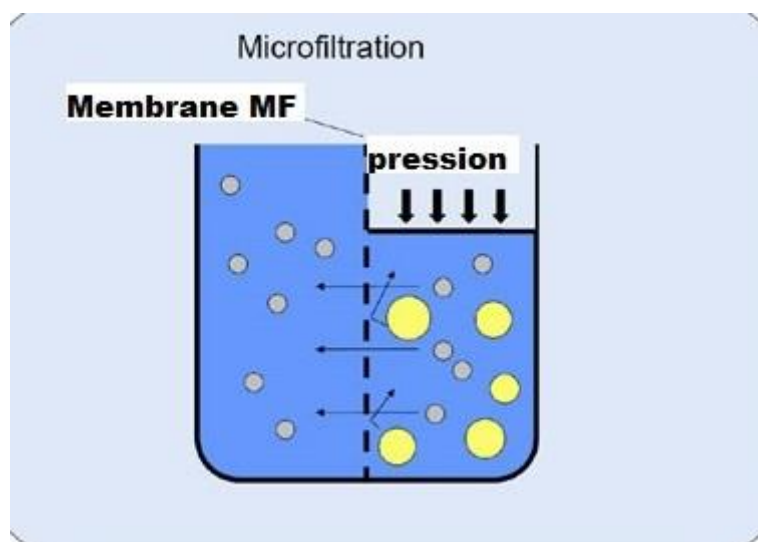


Figure 5 : Schéma du Principe de la microfiltration

VII.2 Ultrafiltration (UF)

L'ultrafiltration utilise des membranes microporeuses dont les diamètres de pores sont compris entre 1 et 100 nm. De telles membranes laissent passer les petites molécules (eau, sels) et arrêtent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes). Elle se situe entre la microfiltration (MF) et la nanofiltration (NF).⁴

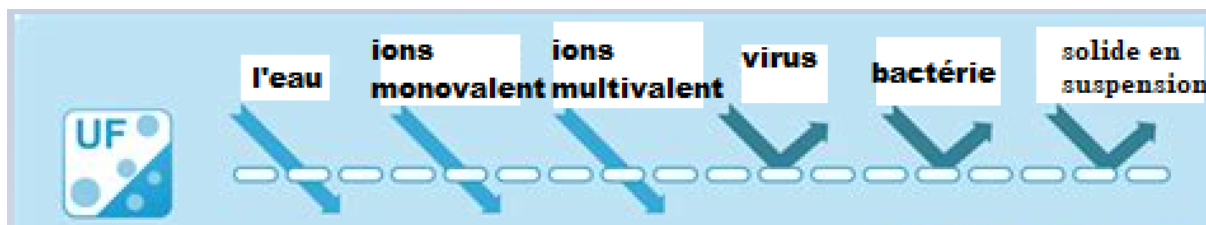


Figure 6: Schéma du Principe de l'ultrafiltration

VII.3 Nanofiltration (NF)

La nanofiltration est une technique qui a prospéré au cours des dernières années. Aujourd'hui la nanofiltration est principalement utilisée dans les procédés de purification d'eau, tels que l'adoucissement, la décoloration, et l'élimination de micropolluant. La nanofiltration (NF) est le dernier développement des applications des membranes. Elle se situe entre l'osmose inverse (OI) et l'ultrafiltration (UF). La membrane permet la séparation des composants ayant une taille en solution inférieure à $0,001\mu\text{m}$.¹³

CHAPITRE I : REVUE SUR LES MEMBRANES

Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à 200 - 250 g/mol ne sont pas retenus par ce type de membrane. Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à 250 g/mol sont, par contre, fortement retenus.¹⁴

Plus que toutes les autres membranes, ces membranes présentent des mécanismes de sélectivité mixtes basés à la fois sur la charge et sur la taille des molécules. Elles permettent donc des séparations entre ions et petites molécules sur la base de leur taille. Les tailles des pores étant petites, les pressions nécessaires sont plus élevées qu'en ultrafiltration.² Comparée à l'osmose inverse, les membranes de nanofiltration possèdent une structure moins dense qui permet une obtention des flux de perméat supérieurs pour des pressions inférieures. Ce procédé sera moins coûteux car il impliquera une faible consommation d'énergie.¹²

Les membranes de nanofiltration sont presque exclusivement polymériques et se présentent essentiellement sous forme de modules en fibres creuses et de modules spiralés. Ce sont des membranes anisotropes, parfois composites. Ces membranes se caractérisent par leur rétention pour un ou plusieurs sels inorganiques simples (NaCl, CaCl₂, etc.) et par leur rétention pour des molécules neutres (en général des sucres tels que fructose, glucose, etc.). La concentration des solutions à laquelle ces mesures sont faites est une donnée qui peut être utile à l'utilisateur, lorsqu'elle est disponible, car ces caractéristiques dépendent fortement de l'environnement physico-chimique.²

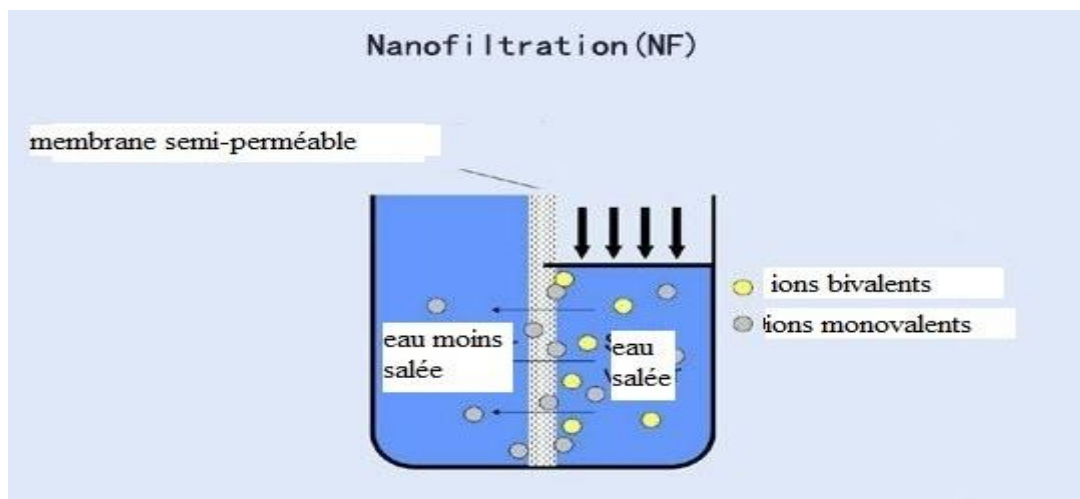


Figure 7 : Schéma du principe de la nanofiltration

VII.4 Osmose inverse (OI)

Ce procédé utilise des membranes denses qui ne laissent passer que le solvant et qui arrêtent tous les sels. La séparation solvant – soluté se fait par un mécanisme de solubilisation – diffusion : le solvant s'adsorbe dans la phase membranaire puis diffuse à travers le matériau. La pression appliquée doit être supérieure à la pression osmotique exercée en amont de la membrane par la solution filtrée pour observer un flux de perméat à travers la membrane.¹²Cette technique est utilisée pour :

- Le dessalement des eaux de mer.
- Le dessalement des eaux saumâtres.
- La production d'eau ultra pure

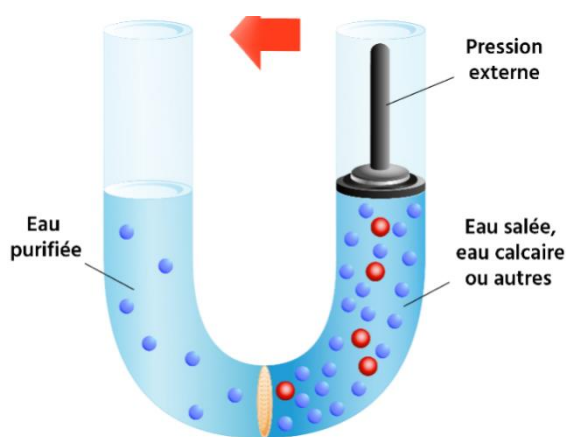


Figure 8 : Schéma du principe d'osmose inverse

VIII. Principe de séparation membranaire

VIII.1 Écoulement frontal

Ce mode de filtration consiste à amener la solution à filtrer perpendiculairement à la membrane. Les molécules retenues se concentrent au niveau de la surface membranaire, ce qui provoque une diminution du flux.¹²

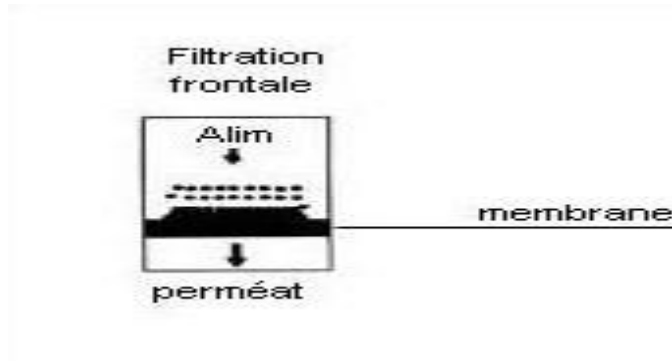


Figure 9 : Schéma de la filtration frontale

VIII.2 Ecoulement tangentiel

Dans ce cas, la solution à filtrer circule parallèlement à la membrane. Le fonctionnement du système de filtration s'effectue en continu : l'accumulation à la paroi des espèces retenues à la surface de la membrane est moins importante qu'en filtration frontale.¹²

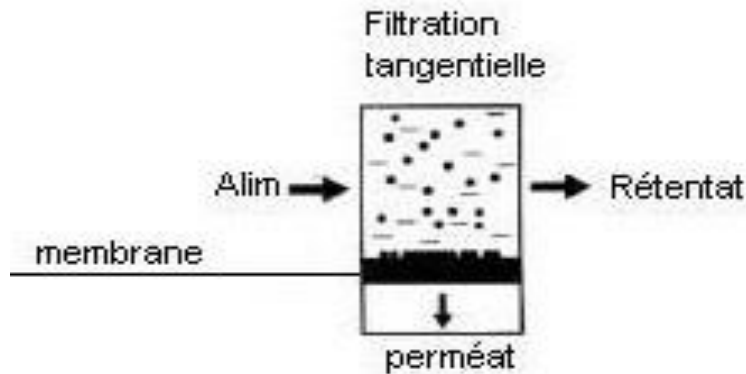


Figure 10 : Schéma de la filtration tangentielle

IX. Grandeurs Caractéristiques des membranes

IX.1 Sélectivité d'une membrane

La sélectivité d'une membrane est, en général, définie par le taux de rejet (appelé aussi taux de rétention) de l'espèce (sel, macromolécule, particule) que la membrane est censée retenir.¹⁵

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \times 100 = \left(1 - \frac{C_p}{C_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

La sélectivité d'une membrane pour une substance donnée dépend de sa nature et de sa structure, de l'environnement chimique à proximité de la membrane et des propriétés de la substance à séparer.¹⁶

IX.2 Seuil de coupure

Le SC d'une membrane est la masse molaire du plus petit composé modèle retenu à 95 % par la membrane.¹⁶ Plus le SC d'une membrane est faible et plus cette membrane peut retenir de petites molécules ou colloïdes. Le SC est mesuré en Da ou kDa (1 Da = 1 g/mole). Le SC est relié principalement à la taille des pores de la membrane, mais aussi à sa charge, à son degré d'hydratation, du pH et au pouvoir ionique de la solution à filtrer, de la pression d'opération et le flux de perméation, l'élasticité et la charge de la membrane. Il existe de grandes différences entre les SC donnés par les compagnies manufacturières de membranes et ceux observés dans la pratique, étant donné que ces compagnies donnent rarement les conditions de la mesure du SC.¹⁷ Même si le critère du SC reste très relatif, ce paramètre est beaucoup utilisé dans la pratique car il permet de situer au moins grossièrement les membranes entre elles. En pratique, mieux que le seuil de coupure, c'est la courbe de rétention qui caractérise une membrane. Elle permet de situer le domaine de son application et d'évaluer ses performances face à un problème donné.¹⁸ Cette notion de seuil de coupure n'a pas de sens dans le cas de l'osmose inverse ni la microfiltration.¹⁵

IX.3 Perméabilité d'une membrane

La perméabilité (A) d'une membrane est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure. De façon pratique, la perméabilité peut être définie comme étant le rapport entre le flux de perméation (J_p) et la pression transmembranaire effective (ΔP_m) :

$$A = \frac{J_p}{\Delta P_m} \quad (2)$$

Le flux de perméation (appelé aussi vitesse de perméation) est un débit de perméation unitaire, c'est-à-dire, le rapport entre le débit volumétrique de perméation (Q_p) et la surface effective de la membrane (S) :

$$J_p = \frac{Q_p}{S} \quad (3)$$

En remplaçant le flux de perméation J_p défini par l'équation 3, dans l'équation 2, on obtient :

$$A = \frac{Q_p}{S\Delta P_m} \quad (4)$$

IX.4 Résistance

La résistance hydraulique (R_m) d'une membrane peut être définie comme étant sa résistance à l'écoulement du fluide à filtrer à travers cette membrane. La résistance d'une membrane est l'inverse de sa perméabilité:

$$R_m = 1 / A = \frac{S\Delta P_m}{Q_p} \quad (5)$$

IX.5 Durée de vie

Chaque membrane a une durée de vie, au-delà de laquelle la membrane ne sera pas performante (Chute de rendement et de performances, dégradation de l'état, usures...)

IX.6 Taux de conversion

Dans le cas des techniques à membrane, l'écoulement du fluide à filtrer peut-être continu et tangentiel. La fraction de débit du liquide qui traverse la membrane est appelée taux de conversion de l'opération de séparation.

$$Y = \frac{Q_p}{Q_f} \quad (6)$$

X. Principe du colmatage

Le colmatage des membranes peut constituer un élément limitant important dans l'application des procédés membranaires à la production d'eau potable. D'abord, ce phénomène peut réduire de façon irréversible ou non la perméabilité des membranes. Cela implique donc une dépense d'énergie supplémentaire pour produire une quantité de perméat constante. Ensuite, plus le colmatage est important, plus il faudra accorder du temps et de l'argent aux lavages chimiques. La durée de vie des membranes s'en trouvera aussi réduite. Finalement, le colmatage peut aussi faire varier le pouvoir de séparation des membranes. Mais avant qu'on obtienne ce phénomène on passe par :

- ✓ Polarisation de concentration : La polarisation de la concentration, et donc l'augmentation de la concentration à la surface de la membrane, a plusieurs effets négatifs. Cela réduit le taux de séparation observé. Cela facilite le colmatage des membranes.
- ✓ Le dépôt ou le gel : La matière accumulée au voisinage de la membrane peut se condenser ou s'agréger sous l'effet de la concentration et constitue un dépôt ou un gel. Cette accumulation entraîne une résistance hydraulique supplémentaire.
- ✓ L'adsorption : Résulte de la présence d'affinité entre le matériau membranaire et les composants de la suspension conduisant à l'adhésion physique ou l'adsorption chimique des composants à la surface de la membrane.
- ✓ Blocage des pores : Un certain nombre de travaux ont considéré l'effet du matériel déposé sur la surface membranaire près de l'entrée de pore sur le flux de perméat. Ils ont suggéré le modèle limiteur de flux, là où quelques pores peuvent se bloquer et d'autres non dans un mode dynamique.⁶

XI. Nettoyage des membranes

XI.1 Nettoyage par contre-pression

Cette procédure consiste à employer une pression dirigée du circuit de perméat vers le circuit de concentrat ou (rétentat). Un volume contrôlé de perméat traverse la membrane en sens inverse et, dans de nombreux cas, élimine une partie des dépôts. L'efficacité de ce nettoyage dépend beaucoup d'une part du type de dépôt, et d'autre part, de la fréquence et de l'amplitude des impulsions de la pression appliquée à contre-courant.

XI.2 Nettoyage chimique

Même avec un prétraitement bien conçu et des conditions opératoires convenablement choisies ; on constate dans la plupart des cas un colmatage progressif des membranes au cours du temps. Le nettoyage chimique est presque toujours nécessaire si l'on veut que l'installation fonctionne suivant ses performances nominales .¹⁵

XI.2.1 Fréquence de nettoyage

La décision d'effectuer un nettoyage chimique d'un module d'osmose inverse ou d'ultrafiltration peut être liée: - soit à la valeur maximale de la perte de charge que l'on impose

de ne pas dépasser. - soit à la valeur du débit de perméat correspondant à une diminution de 20 à 25% du débit nominal. - soit à un programme de nettoyage systématique prédéterminé dans les cas où l'on a une installation importante qui comporte un nombre élevé de modules. On peut ainsi avoir une partie des modules en cours de nettoyage tandis que le reste assure la production.

XI.2.2 Solutions de nettoyage

Le choix des solutions de nettoyage dépend, d'une part, de la nature des dépôts qui sont à l'origine du colmatage et, d'autre part, de la nature des membranes : il faut en effet dissoudre les dépôts sans détériorer ces dernières. On comprend dans ces conditions que chaque fournisseur de membranes préconise pour chaque cas une solution de nettoyage qui est fonction de la nature de la membrane et de la nature du dépôt.⁶

Introduction

Dans ce chapitre nous présentons une étude bibliographique sur les définitions des deux métaux (La et Fe), leurs propriétés, leurs utilisations et leurs toxicités.

Partie 1: Lanthane

I. Historique

Le lanthane vient du grec lanthanein qui veut dire «caché». Cet élément fait partie des terres rares. L'explication sur cette origine est simple: cet élément chimique a toujours été présent dans un minerai connu depuis plusieurs dizaines d'années, l'Oxyde de Cérium, mais sa présence n'avait encore jamais été détectée. Le lanthane a été découvert en 1839 par le Suédois Carl Gustaf Mosander et son collègue Jons Jakob Berzelius.^{19,20}

II. Définition

Le Lanthane est un élément chimique métallique gris argenté. Il est classé dans le tableau périodique des éléments dans le groupe **3** et de période **6** et de bloc **f**. Le Lanthane appartient à la famille chimique des Lanthanides comme par exemple le Cérium, le Dysprosium, et l'Erbium. Cet élément est stable.^{20,21}

III. Caractéristiques

Tableau 2 : caractéristiques de lanthane.²²

Symbole	La
Numéro atomique	57
Masse atomique	138,91 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,1
Masse volumique	6.18 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	826 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,186 nm
Rayon ionique	0,104 nm (+3)
Isotopes	l' <u>isotope stable</u> ¹³⁹ La et l' <u>isotope radioactif</u> ¹³⁸ La.
Configuration électronique	[Xe] 5d ¹ 6s ²
Energie de première ionisation	539 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1098 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 2,52 V (La ⁺³ / La)

IV. Toxicité

IV.1 Impact sur l'environnement

Le Lanthane et les terres rares en général sont rejetés dans l'environnement notamment par les industries productrices d'essence (catalyseur pour craquage, additifs). On rejette aussi des terres rares dans l'environnement lorsqu'on jette certains équipements ménagers (télévision par exemple). Le lanthane s'accumule graduellement dans le sol et dans ses eaux et finalement on va augmenter les concentrations en lanthane et en terre rare en général chez l'homme, les animaux et dans le sol. Chez les animaux vivant dans l'eau, le lanthane provoque des dommages au niveau des membranes cellulaires, ce qui a des influences négatives sur la reproduction et sur le fonctionnement du système nerveux. Le lanthane peut causer des dommages aux espèces végétales sensibles dans des conditions de haute disponibilité. Dans le sol, la solubilité et sa disponibilité pour les plantes est affectée par le taux d'application de propriétés de la terre et du sol.^{22,23}

IV.2 L'impact sur la santé

On trouve peu de Lanthane dans la nature, car il est présent en petite quantité. Le Lanthane est principalement dangereux sur le lieu de travail, car on peut alors en respirer les vapeurs et les gaz avec l'air. Ce qui peut provoquer des embolies pulmonaires, surtout lors de longues expositions. Le lanthane et les terres rares en général ont tendance à s'accumuler dans le foie lorsqu'ils sont absorbés.²²

V. Utilisations

Les utilisations de lanthane sont variées, allant des alliages magnétiques en passant par la pierre à briquet, le verre optique, le catalyseur pour les moteurs essence ou encore la soudure TIG (*TungstenInert Gas*) ou plasma. Certains composés du lanthane servent à la fabrication de verres optiques.²⁴ On utilise aussi le lanthane dans les alliages au tungstène, sous forme de baguettes cylindriques, comme électrode émissive pour les torches de soudage TiG. L'hexaborure de lanthane est utilisé dans certaines cathodes chaudes.

Partie 2 : Fer

I. Historique

Le fer est connu depuis plusieurs millénaires. L'âge du fer commence vers le XII^e siècle avant J.-C. Jusqu'au Moyen Âge, le fer était raffiné dans des bas fourneaux, donc sans production de fonte. Le haut fourneau fait cependant son apparition au V^e siècle avant J.-C.²⁵

II. Définition

Le fer se retrouve, comme le manganèse et le cobalt, dans le groupe des métaux de transitions. Il est un métal de couleur argentée avec une structure cristalline cubique on le voit à l'état ferrique ou ferreux dans des minéraux spécifiques ou dans d'autres minéraux où il se substitue au magnésium et à l'aluminium. Au cours des processus d'altération, il se trouve retenu sous forme d'oxydes libres, ou dans les argiles où il se substitue à l'aluminium. Les oxydes de fer prédominants sont l'hématite et la goethite.⁶

Le fer est un métal très ductile et malléable qu'on peut former sans le fondre. Les propriétés mécaniques dépendent de la pureté et sont en particulier grandement modifiées dans les aciers (alliages avec le carbone et divers éléments). Elles peuvent être très améliorées par des traitements thermiques.

En outre, le fer subit une importante corrosion ce qui explique qu'il subsiste peu d'objets anciens façonnés dans ce métal, par comparaison à ceux qui sont en or, en argent ou en cuivre.²⁶

III. Caractéristiques du fer

Tableau 3 : Caractéristiques du fer.²⁷

Symbole	Fe
Numéro atomique	26
Masse molaire	55,845
Masse volumique	7874 kg.m ⁻³
Point de fusion	1,536 °C
Point d'ébullition	2,861 °C
Résistivité	9,7.10 ⁻⁸ Ω.m
Dureté	4
Electronégativité de Pauling	1,83
Configuration électronique	[Ar] 4s ² 3d ⁶
Isotopes stables	⁵⁴ Fe, ⁵⁶ Fe, ⁵⁷ Fe et ⁵⁸ Fe.

IV. Utilisation du fer

Le fer n'est utilisé pur que pour des souduressur acier inoxydable par exemple. Le fer est le plus important ingrédient de l'acier et de la fonte. Celle-ci contient de 2,1 % à 6,67 % de carbone. L'acier, lui, contient de 0,025 % à 2,1 % de carbone. Quand on se situe à moins de 0,025 % de carbone, les produits entrent dans le type des fers industriels.

On a longtemps employé le fer métallique et ses oxydes dans les supports d'enregistrement de données, comme les bandes magnétiques.²⁰

V. Toxicité du fer

La toxicité ferreuse peut être progressive ou soudaine. Plusieurs problèmes de santé graves peuvent être causés par des surdoses accidentelles, la prise de suppléments à forte dose pendant une longue période, ou des troubles chroniques de surcharge en fer. L'équilibre de fer est également affecté par la quantité de fer dans notre alimentation. Au fil du temps, les régimes alimentaires à faible contenu en fer peuvent provoquer une carence. De même, une surdose de suppléments de fer peut provoquer une intoxication en fer sévère.²⁸

VI. Comportement

Dans l'environnement continental, la mobilité du fer est augmentée par un pH acide, des conditions hydromorphes anaérobies ou de fortes teneurs en matière organique.

En eau douce, le fer est peu biodisponible, sous forme d'espèces insolubles de Fe(III) et souvent associé à des particules insolubles. Sa solubilité est contrôlée par les oxydes de fer des sédiments, le pH de l'eau et d'une façon générale les conditions d'oxydo-réduction du milieu et l'activité microbienne. Le transfert du fer au sein des chaînes trophiques continentales est peu documenté, surtout pour des contaminations sous forme particulaire.²⁹

Introduction

Ce présent chapitre décrit la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyse utilisées. On s'est intéressé à l'extraction du Lanthane (III) et de différents mélanges Lanthane (III) & Fer (III).

Les différents paramètres étudiés sont :

- Effet de la concentration,
- Effet de la pression,
- Effet du pH.

I. Réactifs chimiques

Les réactifs utilisés sont le Nitrate de lanthane « $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ », le nitrate de fer « $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ », l'acide chlorhydrique, l'Hydroxyde de sodium, l'acide nitrique et l'arsenazo III (fournis par Sigma Aldrich).

II. Appareillage

-Un pH-mètre (Adwa) muni d'une électrode en verre combinée a été utilisé pour les mesures du pH.

- Un conductimètre (MC126 Conductimeter) muni d'une électrode a été utilisé pour mesurer la conductance.

-Pour l'extraction du lanthane (III) et du fer (III) on a utilisé le pilote MP72 muni d'une membrane de nanofiltration et d'une membrane d'osmose inverse.

- Le dosage du fer (III) a été effectué sur un spectromètre d'absorption atomique de marque (PINA cle 900 H - Perkin Elmer).

-Le dosage du lanthane (III) a été effectué sur un spectrophotomètre UV_ Visible de marque Analytik Jena Specord 210 Plus.

III. Préparation des solutions

III.1 Effets de la concentration et de la pression :

III.1.1 Préparation d'une solution de Lanthane à 10ppm (pH=8,3)

Dans une fiole jaugée de 200 mL, on introduit une masse de nitrate de lanthane $m=1,2466\text{g}$ ($M= 433\text{g/mol}$) que l'on dissout dans un minimum d'eau nanofiltrée qu'on a complété jusqu'au trait de jauge. La solution est versée dans la cuve d'alimentation, puis on a ajouté l'eau nanofiltrée jusqu'à un volume total de 40L.

III.1.2 Préparation d'une solution de Lanthane à 55ppm (pH=5,4)

Dans une fiole jaugée de 200 mL, on introduit une masse de nitrate de lanthane $m=6,8565\text{ g}$ ($M= 433\text{g/mol}$) que l'on dissout dans un minimum d'eau nanofiltrée qu'on a complété jusqu'au trait de jauge. La solution est versée dans la cuve d'alimentation, puis on a ajouté l'eau nanofiltrée jusqu'au volume total de 40L.

III.1.3 Préparation d'une solution de Lanthane à 100ppm (pH=5,6)

Dans une fiole jaugée de 200 mL, on introduit une masse de nitrate de lanthane $m=12,4466\text{ g}$ ($M= 433\text{g/mol}$) que l'on dissout dans un minimum d'eau nanofiltrée, qu'on a complété jusqu'au trait de jauge. La solution est versée dans la cuve d'alimentation, puis on a ajouté l'eau nanofiltrée jusqu'au volume total de 40L.

III.1.4 Préparation des mélanges 50%/50% sel de Lanthane & sel de Fer 50ppm (pH=4,2)

Dans une fiole jaugée de 200mL, on introduit une masse de nitrate de Lanthane $m=12,29\text{ g}$ ($M= 433\text{g/mol}$) et nitrate de Fer $m=28,91\text{g}$ ($M= 404\text{g/mol}$), que l'on dissout dans un minimum d'eau nanofiltrée, puis complétée jusqu'au trait de jauge que l'on déverse dans la cuve d'alimentation, puis on ajoute de l'eau nanofiltrée jusqu'au volume total de 40L.

III.1.5 Préparation des mélanges 50%/50% sel de Lanthane & sel de Fer 80ppm (pH=3,8)

Dans une fiole jaugée de 200mL, on introduit une masse de nitrate de Lanthane $m=9,8302\text{g}$ ($M= 433\text{g/mol}$) et nitrate de Fer $m=23,1260\text{g}$ ($M= 404\text{g/mol}$), que l'on dissout dans un minimum d'eau nanofiltrée, puis complétée jusqu'au trait de jauge que l'on déverse dans la cuve d'alimentation, puis on ajoute de l'eau nanofiltrée jusqu'au volume total de 40L.

III.1.6 Préparation des mélanges 50%/50% sel de Lanthane & sel de Fer 100ppm

(pH=4,9)

Dans une fiole jaugée de 200mL, on introduit une masse de nitrate de Lanthane $m=12,9201\text{g}$ ($M= 433\text{g/mol}$) et nitrate de Fer $m=28,8112\text{g}$ ($M= 404\text{g/mol}$), que l'on dissout dans un minimum d'eau nanofiltrée, puis complétée jusqu'au trait de jauge que l'on déverse dans la cuve d'alimentation ; puis on ajoute de l'eau nanofiltrée jusqu'au volume total de 40L.

III.2 Effet du pH

III.2.1 Le lanthane

On prépare les 3 solutions de lanthane (III) (10ppm, 55ppm & 100ppm). Pour chaque solution on ajuste le pH et on ajoute quelques millilitres d'acide nitrique pour augmenter l'acidité ou d'hydroxyde de sodium pour diminuer l'acidité, pour les pH suivants : pH=3,0, pH=6,0 et pH=9,0.

III.2.2 Pour les mélanges :

On prépare les 3 solutions de lanthane (III) (50ppm ,80ppm & 100ppm). Pour chaque solution on ajuste le pH et on ajoute quelques millilitres d'acide nitrique pour augmenter l'acidité soit l'hydroxyde de sodium pour diminuer l'acidité ; pour les pH suivants : pH=3,0, pH=6,0 et pH=9,0.

- ❖ On a travaillé dans un système fermé où le perméat ne retourne pas dans le bac d'alimentation tandis que le rétentat retourne dans le bac d'alimentation.

IV. Méthodes d'analyse

IV.1 Étalonnage pour le lanthane

Pour doser le lanthane on a préparé une gamme d'étalons à différentes concentrations à partir d'une solution mère de 100 ppm. Les quantités prélevées dans cette solution pour la préparation et les concentrations des étalons sont indiquées dans le tableau (4).

Tableau 4 : Les solutions étalons pour le Lanthane III.

Métal	$\lambda(\text{nm})$	Les Solutions étalons								
		C (ppm)	5	10	15	30	35	50	55	60
La	657	V (mL)	0,5	1	1,5	3	3,5	5	5,5	6

IV.1.1 Analyse par spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative et qualitative, qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance donnée, généralement en solution. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert.

$$A = \varepsilon l C$$

Avec :

- A : absorbance
- ε : le coefficient d'absorption molaire en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
- l : la largeur de cuve en cm
- c : la concentration de la solution en mol/L

Pour analyser les échantillons qui contiennent le lanthane on prépare :

Le blanc (référence) : 4mL de la solution étalon (pH=4,0) + 200 μ L d'eau distillée + 200 μ L d'arsénazo III.

L'échantillon : 2 mL de la solution étalon (pH=4,0) + 100 μ L d'échantillon + 100 μ L d'arsénazo III.

IV.2 Étalonnage pour le Fer

Pour doser le fer on a préparé une gamme d'étalons à différentes concentrations à partir d'une solution mère de 5 ppm. Les quantités prélevées dans cette solution pour la préparation et les concentrations des étalons sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau 5 : Les solutions étalons pour le Fer

Métal	λ (nm)	Les Solutions étalons						
		C (ppm)	0,1	1	2	3	4	5
Fe	686	V (mL)	0,25	2,5	5	7,5	10	12,5

V. Etude sur le pilote

V.1 Description de l'appareil pilote

- Pompe : Electropompe centrifuge multicellulaire verticale LOWARA 3SV19F022M
- Membrane de Nanofiltration : Membrane SNTE NF270-2540.
- Soupape de sécurité SOLYRO type DC10/C
- Sonde et afficheur de conductivité Sonde de conductivité METTLER TOLEDO easySense Cond 77 (0 – 400 mS/cm / K=0,350 cm); afficheur de conductivité METTLER TOLEDO M200 easy.
- Débitmètres indicateurs de débit à flotteur BAMO PDP en PVC P47502 (10 - 100 l/h), Indicateur de débit à flotteur BAMO PDP en PVC P47514 (100 - 1000 l/h).
- Manomètres bourdon : Manomètres inox D100 BAUMER MEX5 (0 - 16 bars), Manomètres inox D63 BAUMER MIT3 (0 - 2,5 bars).
- Sonde de niveau : Sonde de niveau résistive à 3 électrodes CROUZET S8 79696044 Relais de contrôle de niveau CROUZET HNM 84870700.

V.2 Mise en marche

- Toutes les vannes du circuit produit sont fermées.
- On ouvre la V2 pour mettre en ligne la cuve B1, puis mise en route de la pompe.
- On ouvre V3 pour permettre le retour à la cuve B1 sans passer par la membrane
- On ouvre V7, V10 et V11, V14, V16 et V19
- On ouvre progressivement la vanne V4 ; V5 et V15 afin de fixer les pressions.
- on ferme V22, on ouvre V1.



Figure 11 : Vue de face de pilote.



Figure 12 : vue arrière de pilote.

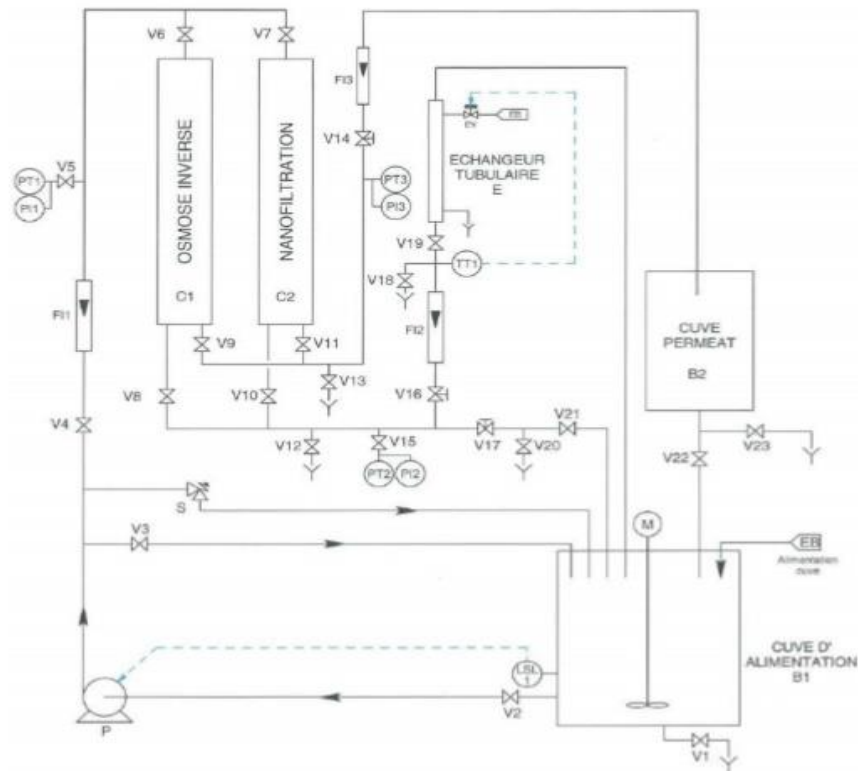


Figure 13 : Schéma de principe.

Introduction

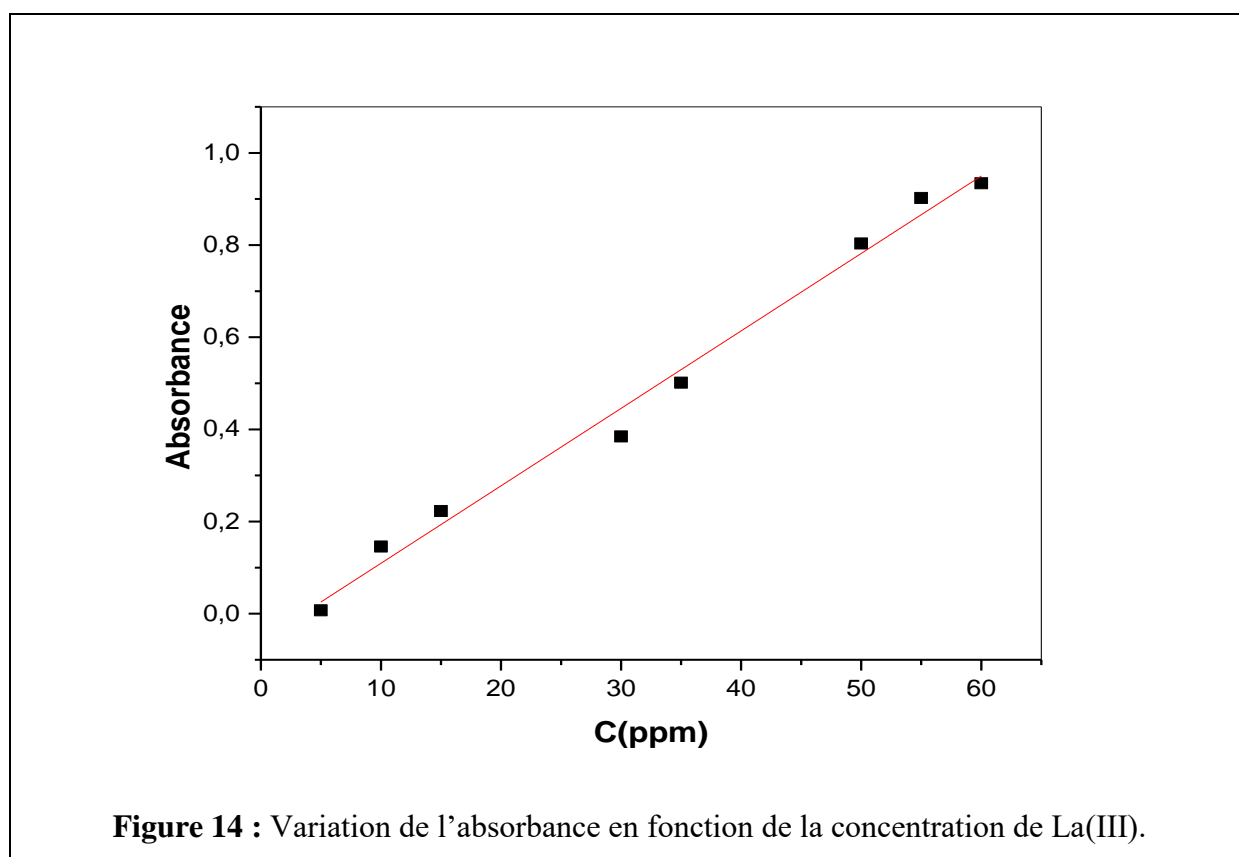
Dans ce chapitre nous allons présenter nos résultats et discuter nos essais de filtration membranaire en termes d'effets de la concentration et de pression et à la fin l'effet du pH ; sur la rétention du lanthane seul, puis du mélange (lanthane, fer).

- **Mesure de la perméabilité initiale de la membrane**

La perméabilité de la membrane est la pente de la droite :

$$\text{Absorbance} = 0,01681 C - 0.05871$$

$$R^2 = 0.99494$$



I. Extraction par nanofiltration

I.1 Effets de la pression et de la concentration :

I.1.1 Effets de la pression et de la concentration pour le lanthane :

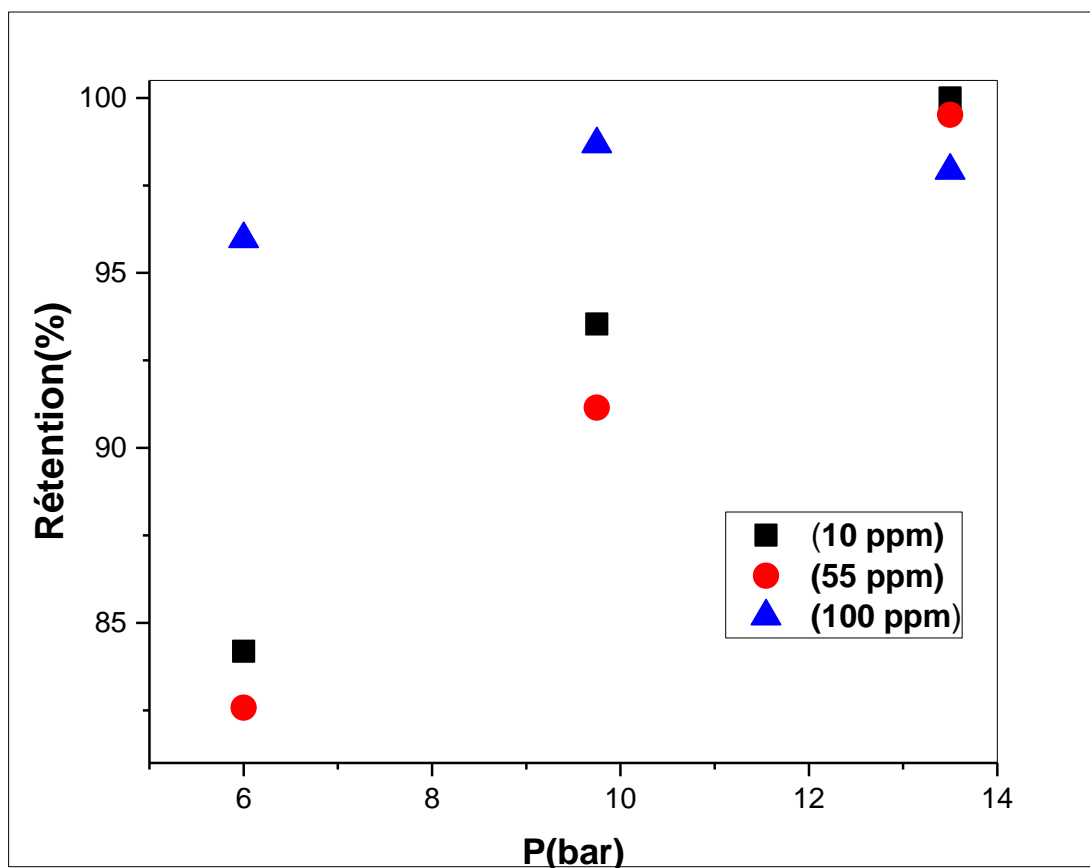


Figure15 : Variation de la rétention du Lanthane (III) en fonction de la pression pour pH=3,0

Au vu la figure 15, on remarque que la rétention de la solution initiale à 10 ppm augmente en fonction de l'augmentation de la pression jusqu'à (100%). Pour la solution de 55 ppm la rétention passe de 82% à 99% en fonction de la pression. Enfin pour la solution de 100 ppm; la rétention est presque la même (97%) quelque soit la pression admise. On peut conclure que plus la force ionique augmente, plus l'extraction est meilleure.

La meilleure condition d'extraction est à P=13,5 bars pour les concentrations de 10 ppm, 55 ppm et 100 ppm.

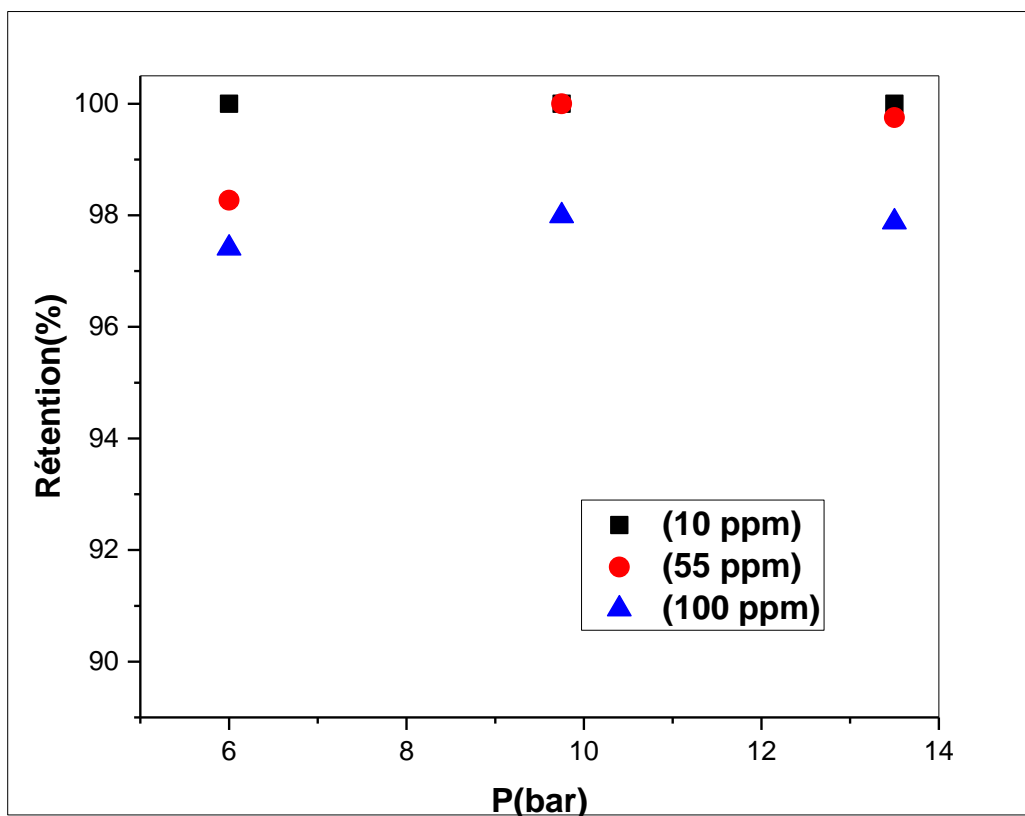


Figure 16 : Variation de rétention du Lanthane (III) en fonction de pression pour pH=6,0

Au vu de la figure 16, on remarque que la rétention de la solution initiale de 10 ppm est totale (100%) quelque soit la pression admise (de 6,0 à 13,5 bars). Pour une concentration de 55ppm les rendements varient de 98% à 100% pour des pressions qui varient entre 6,0 et 13,5 bars.

Pour la dernière concentration de 100 ppm, on remarque que la rétention est constante (autour 97%) quelque soit la pression admise.

La meilleure condition d'extraction est dans un milieu dont le pH=6,0, P=6,0 bars et une concentration de 10 ppm.

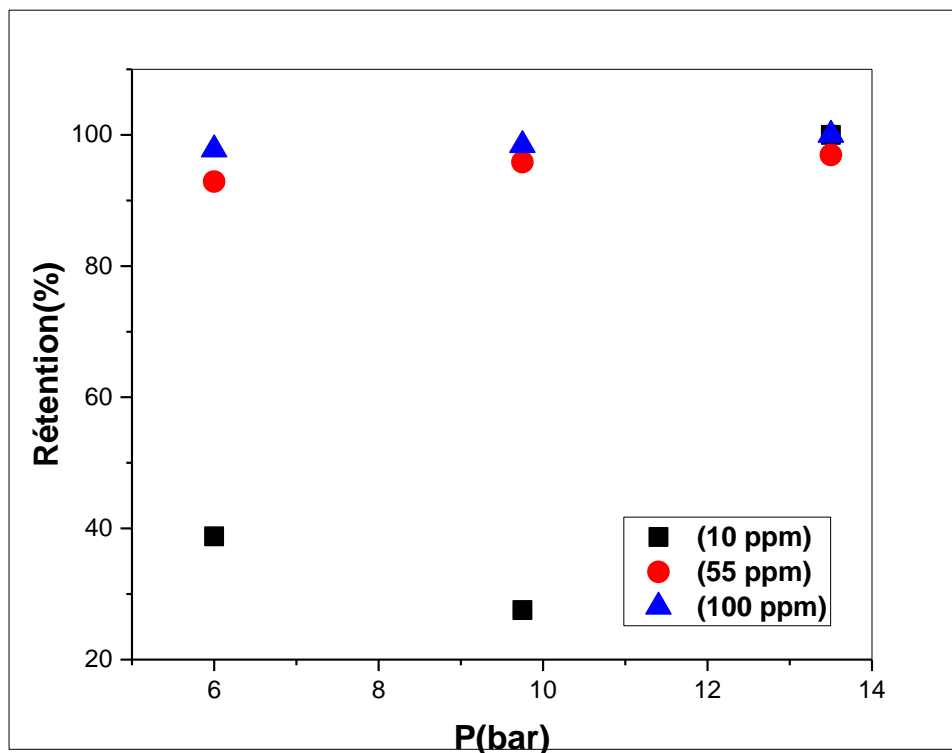


Figure 17 : Variation de rétention du Lanthane(III) en fonction de la pression pour pH=9,0

Au vu de la figure 17, les résultats obtenus montrent que pour la solution contenant 10 ppm, le rendement passe de 38 % à 27%. La pression de 9,75 bars correspond à un minimum, car au-delà de cette pression la rétention augmente. Pour la solution de 55 ppm on constate une augmentation des rétentions en fonction de l'augmentation de la pression. Pour la solution de 100 ppm on a une augmentation des rétentions de 97% jusqu'à 100% avec l'augmentation de la pression. Au-delà de 55 ppm, la rétention est quantitative ; plus le gradient de concentration augmente et plus la rétention est meilleure. Autour de 10 bars, la rétention passe un minimum pour la concentration en lanthane (III) de 10 ppm.

I.2 Effet de concentration sur les mélanges

I.2.1 Effet de concentration sur la rétention du Lanthane dans les différents mélanges.

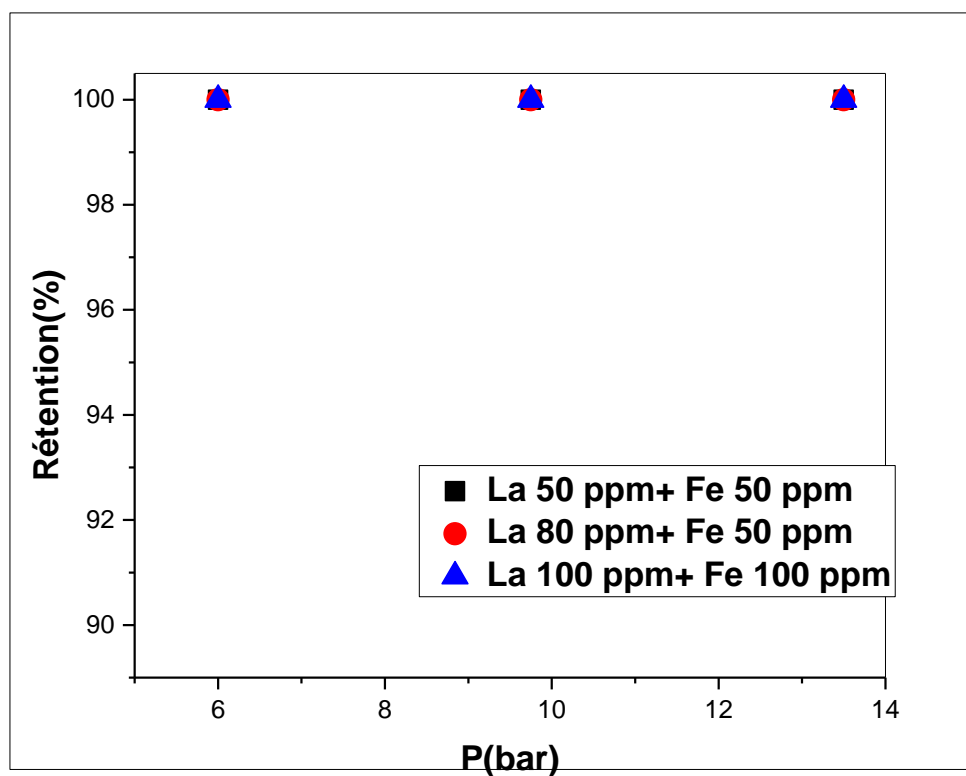


Figure18 : Variation de rétention du Lanthane (III) en fonction de la pression pour pH=3,0 dans les trois mélanges

Les résultats obtenus dans la figure 18 montre que quel que soit la pression admise (de 6,0 à 13,5 bars) et pour les trois mélanges, l'extraction de Lanthane est quantitative (100%). Pour cela la meilleure condition d'extraction de Lanthane est pour un pH=3,0 et P=6,0 bars.

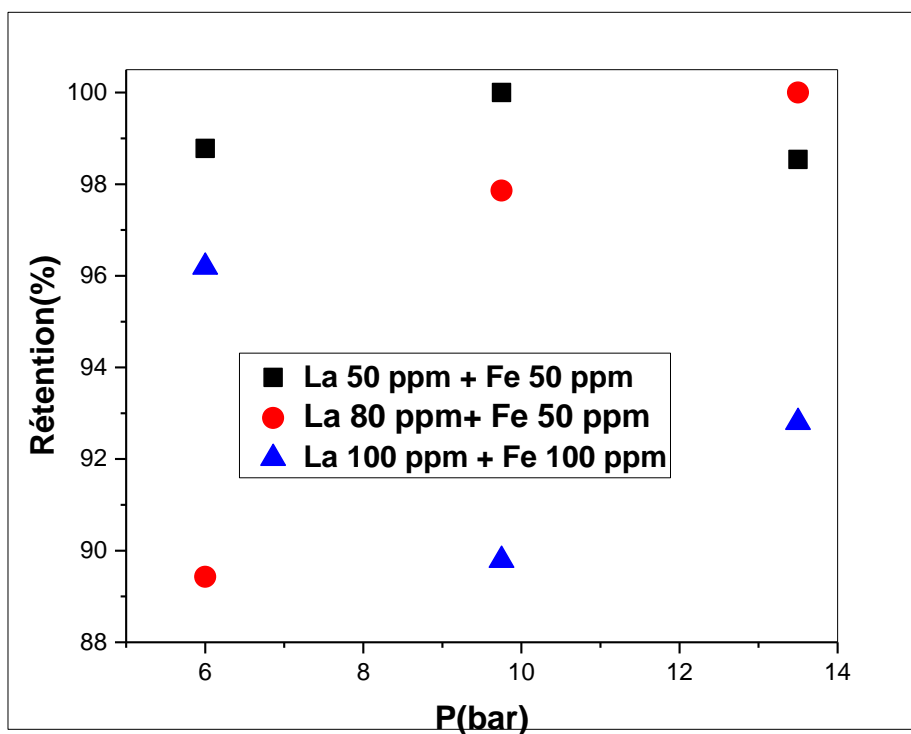


Figure19 : Variation de rétention du Lanthane (III) en fonction de la pression pour pH=6,0 dans les trois mélanges

Au vu la figure 19, les résultats montrent que pour le mélange 50 ppm Fe^{3+} + 50 ppm La^{3+} , la rétention passe de 98 % à 100% pour une variation de pression de 6,0 bars à 9,75 bars; cette pression correspond à un optimum, car au delà de cette pression la rétention diminue. Pour le mélange 80 ppm Fe^{3+} + 80 ppm La^{3+} la rétention augmente en fonction de l'augmentation de la pression. Pour le mélange 100 Fe^{3+} + 100 ppm La^{3+} , le meilleur rendement est de 96 % à P= 6,0 bars.

La meilleure condition d'extraction est à P=9,75 bars pour le mélange Fe^{3+} 50 ppm + La^{3+} 50 ppm.

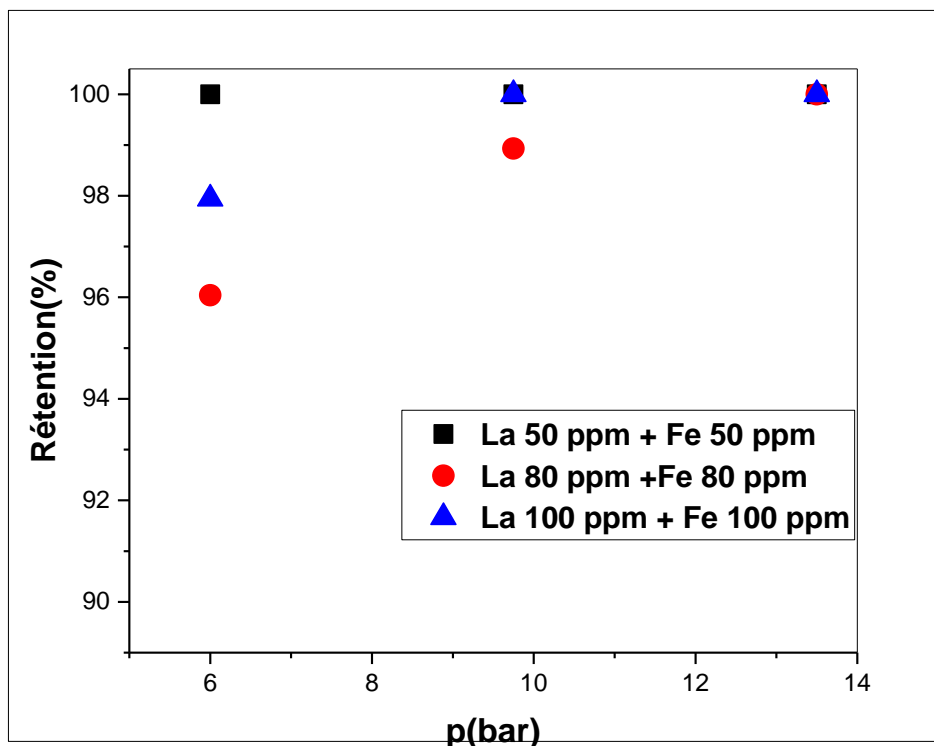


Figure 20 : Variation de la rétention du Lanthane (III) en fonction de la pression pour pH=9,0 dans les trois mélanges

Au vu de la figure 20, on remarque que la rétention de la solution de 50 ppm est quantitative (100%) quel que soit la pression admise (de 6,0 à 13,5 bars). Pour la solution de 80 ppm on a une augmentation de rétention (97% à 100%) avec l'augmentation de la pression. La meilleure rétention obtenue (100%) est pour la solution de 100 ppm à P=9,75 bars.

On conclue que le pH joue un rôle important dans la rétention du lanthane en présence du fer.

I.2.2 Effet de concentration sur la rétention du fer dans les différents mélanges

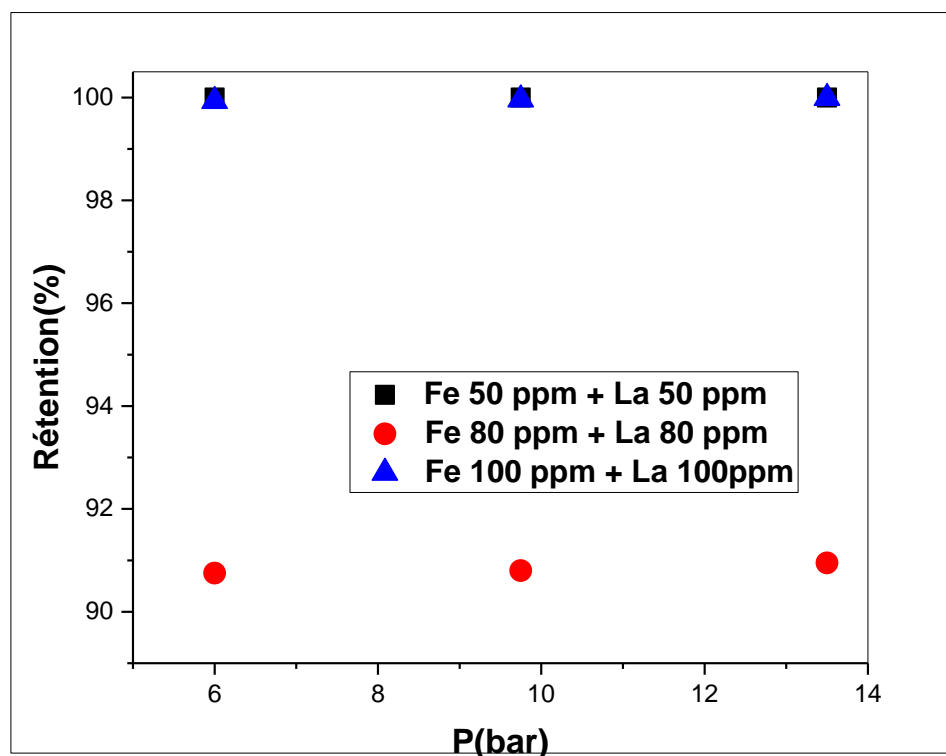


Figure 21 : Variation de la rétention du Fer (III) en fonction de la pression pour pH=3,0 dans les trois mélanges

La figure 21 montre que pour les deux mélanges Fe^{3+} 50 ppm + La^{3+} 50 ppm et Fe^{3+} 100 ppm + La^{3+} 100 ppm la rétention est totale (100%) quelque soit la pression admise de 6,0 jusqu'à 13,5 bars. Pour le mélange Fe^{3+} 80 ppm + La^{3+} 80 ppm le rendement est constant (90%) pour une variation de pression de 6,0 à 13,5 bars. On peut dire que la pression $P=6,0$ bars est la meilleure condition d'extraction pour les mélanges Fe^{3+} 50 ppm + La^{3+} 50 ppm et Fe^{3+} 100 ppm + La^{3+} 100 ppm.

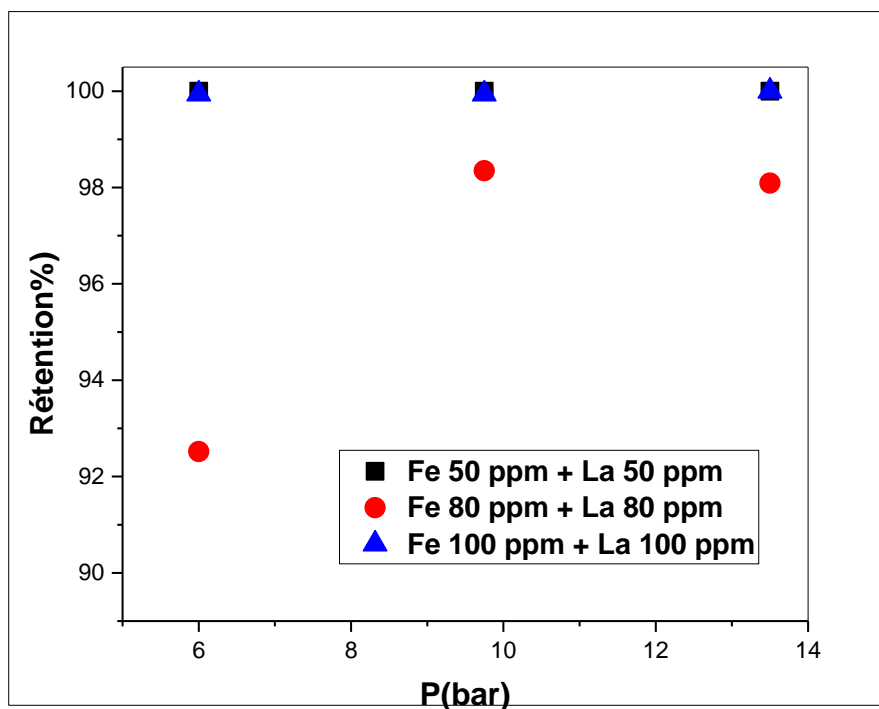


Figure 22 : Variation de la rétention du Fer (III) en fonction de la pression pour pH=6,0 dans les trois mélanges.

La figure 22 montre que pour les mélanges Fe^{3+} 50 ppm + La^{3+} 50 ppm et Fe^{3+} 100 ppm + La^{3+} 100 ppm on a une extraction totale (100%) pour toutes les pressions admises de (6,0 jusqu'à 13,5 bars). Pour le mélange Fe^{3+} 80 ppm+ La^{3+} 80 ppm la rétention passe de 92% à 98% pour une variation de pression de 6,0 à 13,5 bars.

La meilleure condition d'extraction est pour $P=6,0$ bars pour les mélanges Fe^{3+} 50 ppm+ La^{3+} 50 ppm et Fe^{3+} 100 ppm+ La^{3+} 100 ppm.

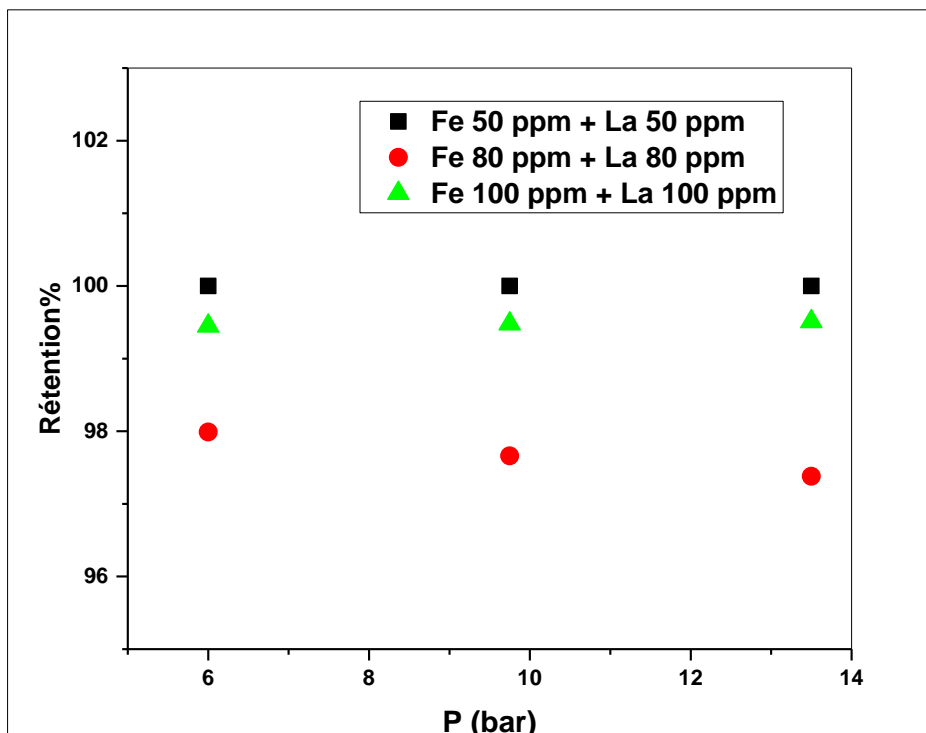


Figure 23 : Variation de la rétention du Fer en fonction de la pression pour pH=9,0 dans les trois mélanges.

Au vu de la figure 23 les résultats montrent que pour la solution de 50 ppm on a une rétention totale (100 %) quelque soit la pression (6,0 à 13,5 bars). Pour la solution de 80 ppm la rétention est constante (97%) pour une variation de pression de 6,0 bars à 13,5 bars. Pour la solution de 100 ppm la rétention est de 99% quelque soit la pression admise.

On peut conclure que les meilleures conditions d'extraction sont à $P = 6,0$ bars pour un mélange de Fe^{3+} 50 ppm+ La^{3+} 50 ppm.

II. Effet du pH

II.1 L'effet du pH sur les rétentions du Lanthane

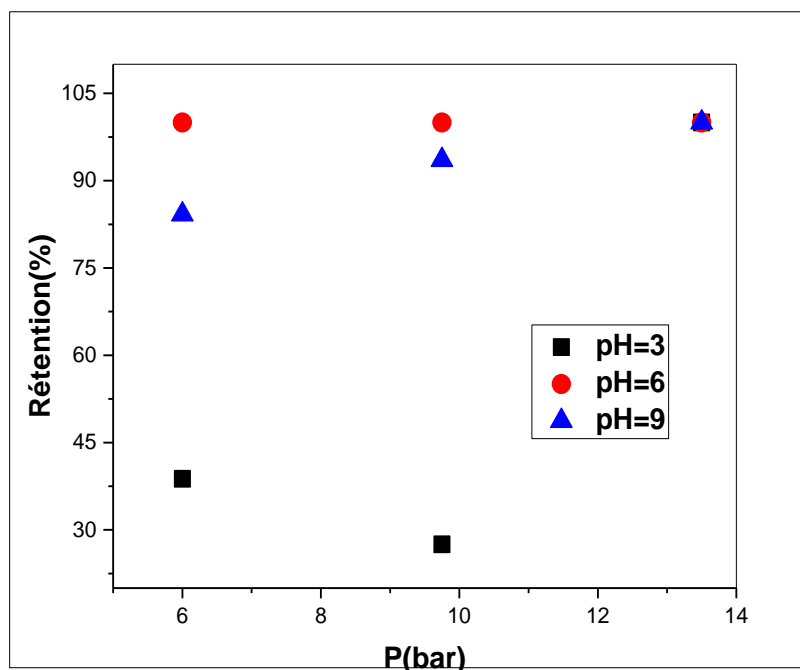


Figure 24 : Variation de la rétention du lanthane (III) à 10 ppm

On remarque que les résultats obtenus pour la concentration de 10ppm montrent que les rétentions sont à 100% pour le pH=6,0 quel que soit la pression admise (de 6,0 à 13,5 bars). A pH=3,0 la rétention augmente (de 84% à 100%) en fonction de l'augmentation de la pression. Pour pH=9,0 la rétention passe de 38% à 27% pour une variation de 6,0 à 9,75 bars ; la pression de 9,75 bars correspond à un minimum car au delà de cette pression la rétention augmente.

Les meilleures conditions d'extraction sont à 6,0 bars pour pH= 6,0.

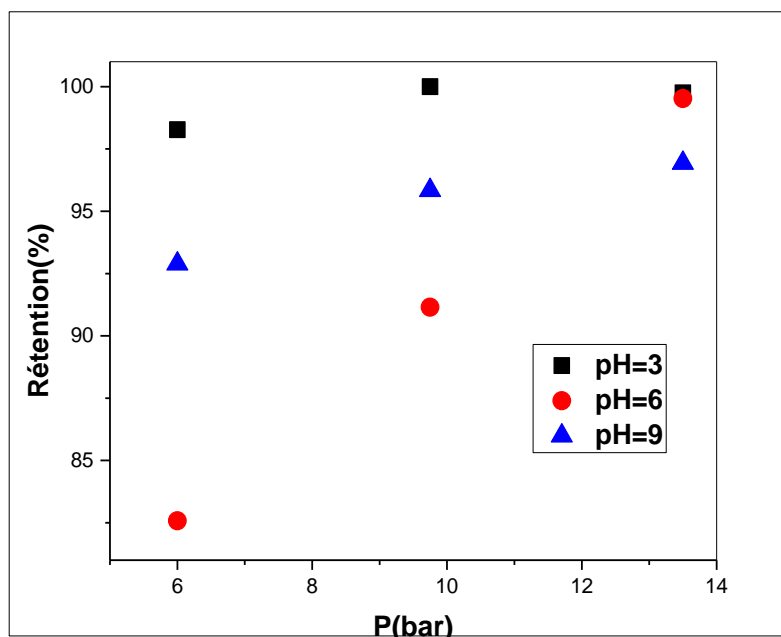


Figure 25 : Variation de la rétention du lanthane (III) (55ppm)

On remarque que les résultats obtenus pour la solution de 55ppm montrent que pour le pH=3,0 la rétention augmente en fonction de l'augmentation de la pression (de 82% à 99%). Le meilleur rendement d'extraction est obtenu à P= 9,75 pour pH= 6,0. Pour le pH=9,0, la rétention passe de 92% à 96% pour une variation de pression de 6 bars à 13,5 bars. Les meilleures conditions d'extraction sont à 9,75 bars pour pH= 6,0.

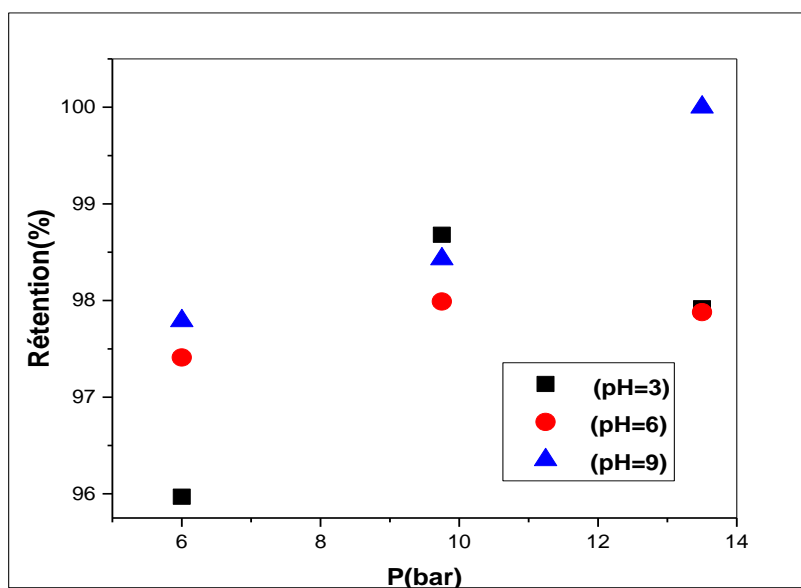


Figure 26 : Variation de la rétention du lanthane (III) (100ppm).

On remarque que les résultats obtenus pour la solution de 100 ppm, affirment qu'on a presque la même rétention (autour 97%) quelque soit la pression pour le pH=6,0. Pour le pH=3,0 la rétention passe de 95% à 98 % pour des pressions qui varient de 6,0 bars à 9,75 bars ; puis passe de 98% à 97% pour une variation de pression entre 9,75 bars et 13,5 bars. Pour le pH=9,0 on observe une augmentation des rétentions en fonction de l'augmentation de la pression.

La meilleure condition de travail est à 13,5 bars pour pH= 9,0.

II.2 Effet du pH pour les mélanges

II.2.1 Effet du pH pour le Lanthane dans les mélanges équimolaires avec le fer :

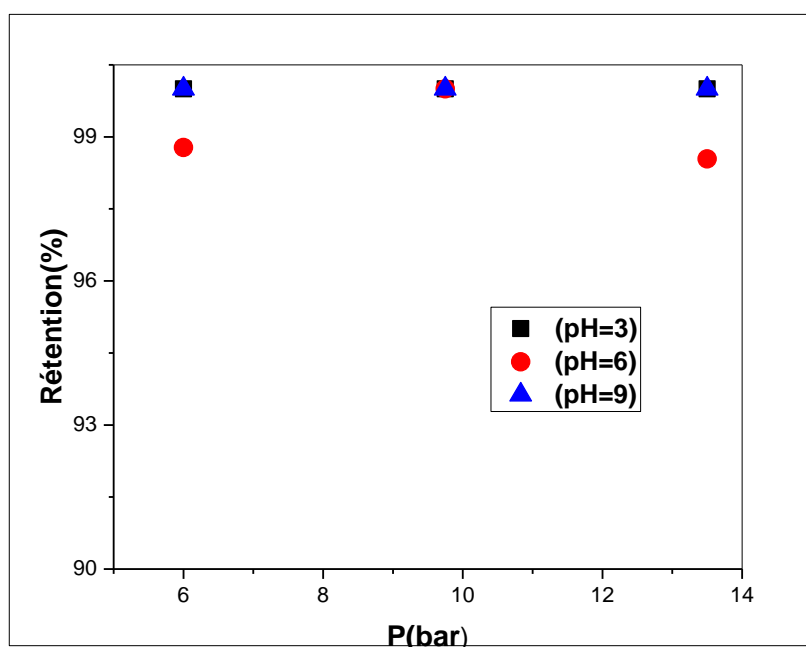


Figure 27 : Variation de la rétention en fonction de la pression pour le Lanthane (III) dans un mélange équimolaire ($\text{Fe}^{3+} + \text{La}^{3+}$) 50ppm.

Les résultats obtenus montrent que quelque soit la pression admise entre (6,0 et 13,5 bars), les rétentions du Lanthane sont à 100% pour le pH= 3,0 et pH=9,0, on a alors une purification parfaite. Pour le pH=6,0 les rétentions sont comprises entre (98,5% et 100 %), et on a une augmentation des rétentions de (98,7% jusqu'à 100%) en fonction de l'augmentation des pressions (6,0 et 9,75 bars).

Au vu de ces résultats, les meilleures conditions d'extraction sont à P=6,0 bars et pH=3,0.

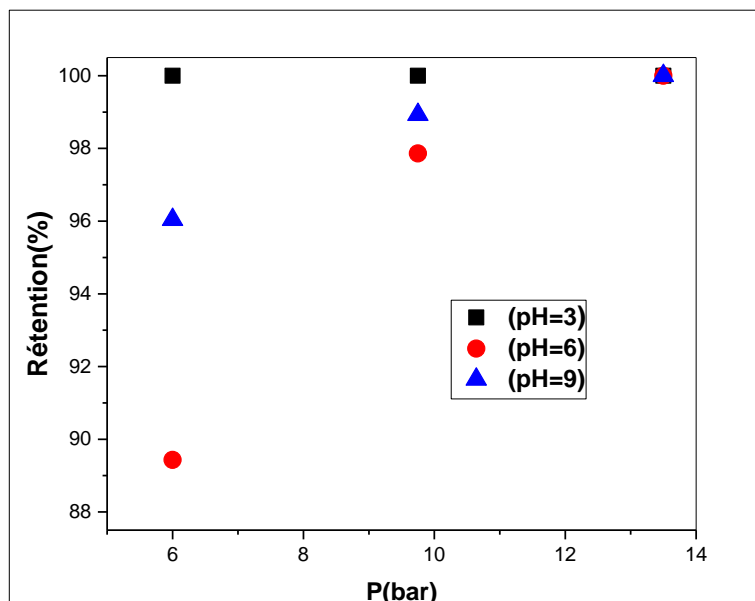


Figure 28 : Variation de la rétention en fonction de la pression pour le Lanthane (III) dans un mélange équimolaire ($\text{Fe}^{3+} + \text{La}^{3+}$) 80ppm

Au vu la figure 28 les résultats montrent que la rétention est de 100% à pH=3,0 quel que soit la pression admise (6,0 à 13,5 bars). Au pH=6,0 on remarque une augmentation de rétention en fonction de l'augmentation de la pression. Pour le pH=9,0 la rétention passe de 96 % à 100%. Pour cela on peut dire que les meilleures conditions d'extraction du Lanthane sont à pH=3,0 et à P=6,0 bars.

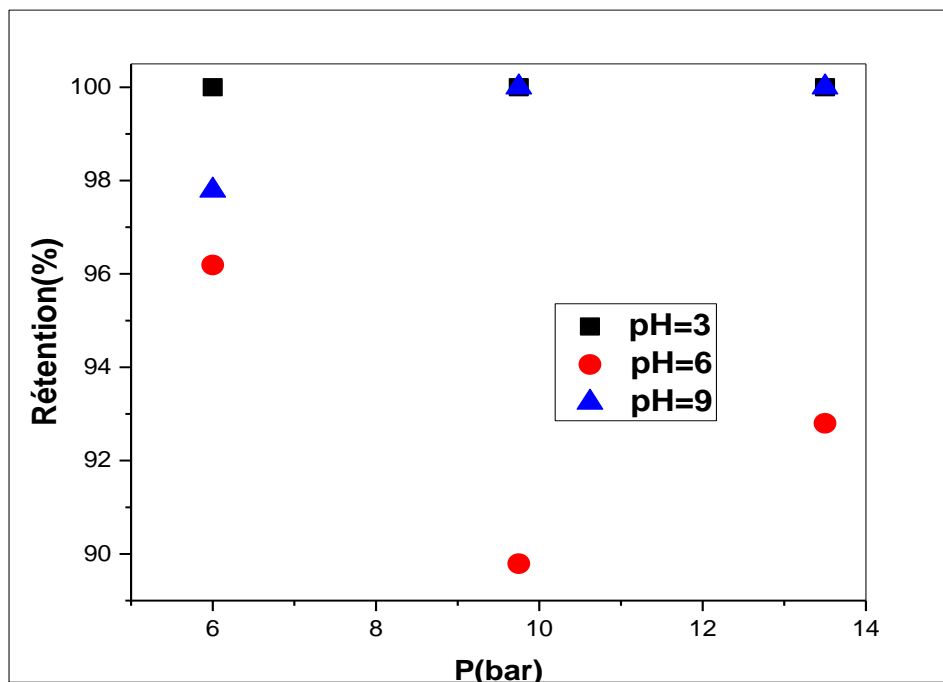


Figure 29 : Variation de la rétention du lanthane (III) dans un mélange équimolaire ($\text{La}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$) 100 ppm

Les résultats obtenus montrent que quel que soit la pression admise entre (6,0 et 13,5 bars) la rétention du Lanthane est quantitative (100%) pour le pH= 3,0. A pH=6,0 la rétention diminue (96% à 89%) pour une variation de pression de 6,0 à 9,75 bars, puis augmente (89 % à 92%) entre 9,75 et 13,5 bars. La rétention augmente (97% à 100%) en fonction de la pression pour pH=9,0. La meilleure condition de travail est à 6 bars pour pH= 3,0.

II.2.2 L'effet du pH pour le Fer dans les différents mélanges avec le Lanthane :

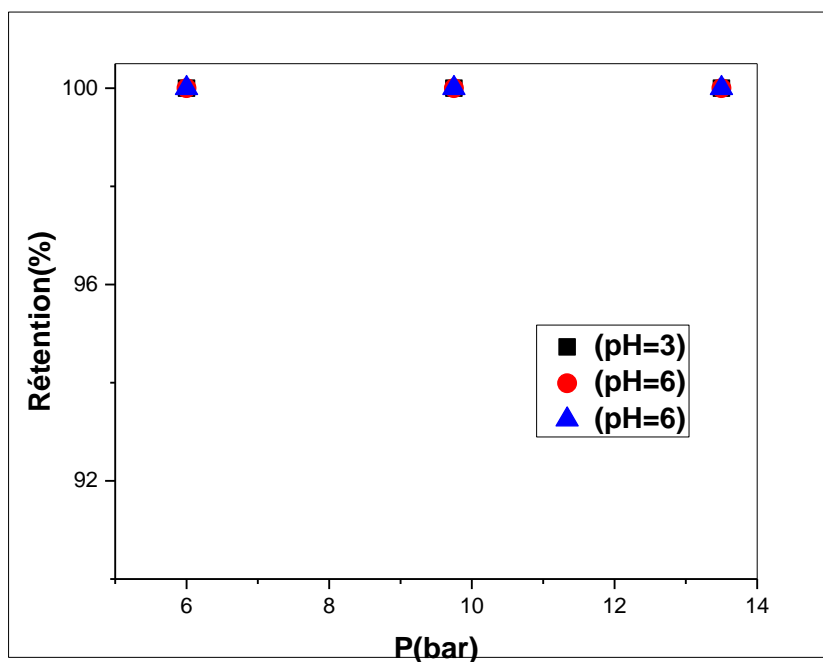


Figure 30 : Variation de la rétention de Fe(III) en fonction de la pression dans le mélange ($\text{Fe}^{3+} + \text{La}^{3+}$) 50 ppm.

Les résultats obtenus montrent que quel que soit le pH et la pression admise (6,0 et 13,5 bars), la rétention du fer dans le mélange (50 ppm Fe^{3+} + 50 ppm La^{3+}) est totale (100%).

La meilleure condition d'extraction correspond à $\text{pH}=3,0$ et $P=6$ bars.

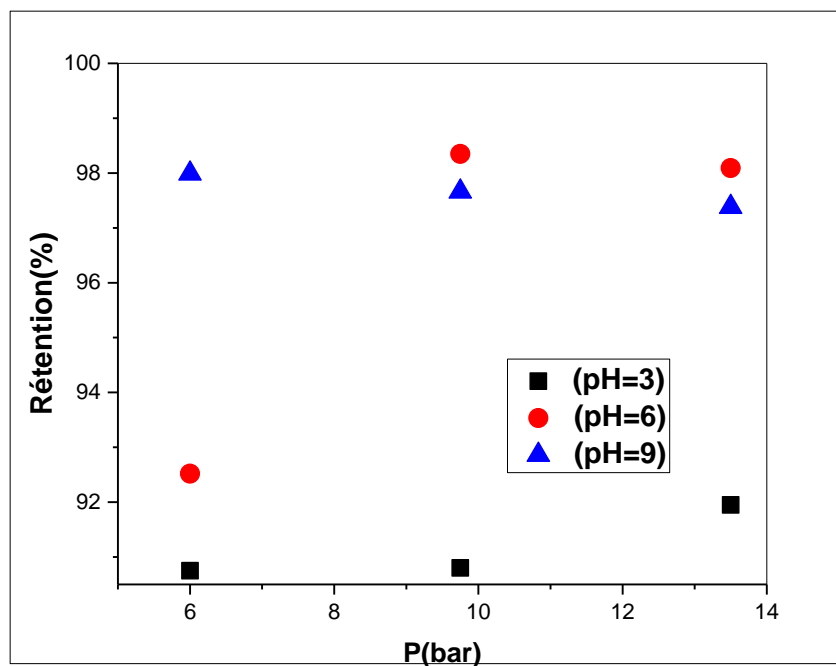


Figure 31 : Variation de la rétention en fonction de la pression pour le Fer (III) dans un mélange équimolaire ($\text{Fe}^{3+} + \text{La}^{3+}$) 80 ppm

Au vu de la figure 31 on remarque que pour $\text{pH}=3,0$ et $6,0$ on a une augmentation de la rétention avec l'augmentation de la pression. Pour $\text{pH}=9,0$ la rétention du fer est constante (97%) quelque soit la pression admise.

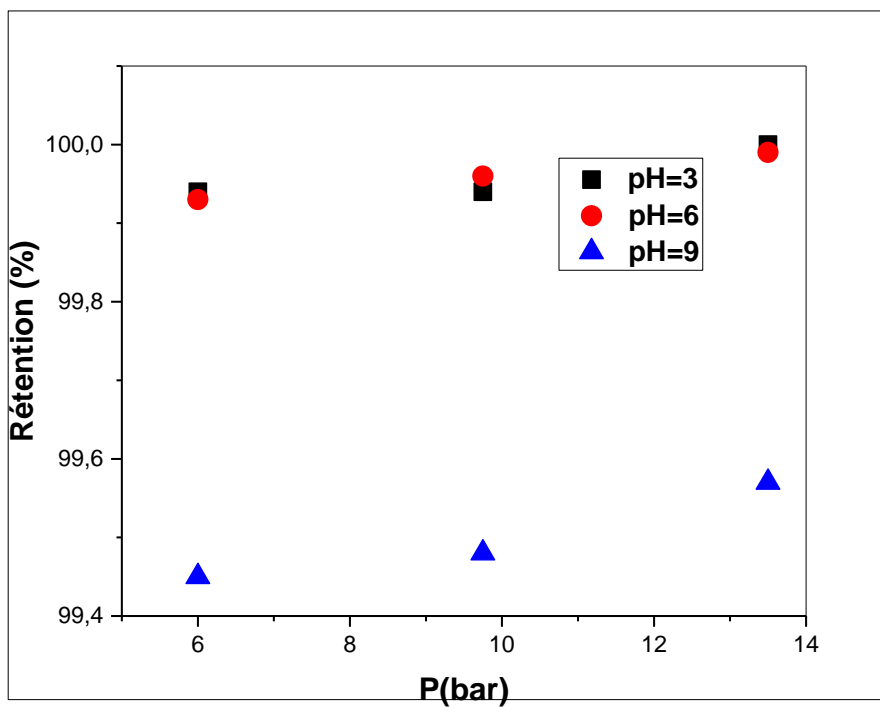


Figure 32 : Variation de la rétention du Fer (III) dans un mélange équimolaire ($\text{La}^{3+}+\text{Fe}^{3+}$)
100ppm

Au vu la figure 32 on remarque que quel que soit la pression admise (6,0 à 13,5 bars) et quel que soit le pH la rétention du fer est de 99%.

Donc meilleures conditions d'extraction sont pH=3,0 et P=6,0 bars.

III. Extraction par osmose inverse du lanthane :

A pH=9,0 et à la concentration C=10 ppm.

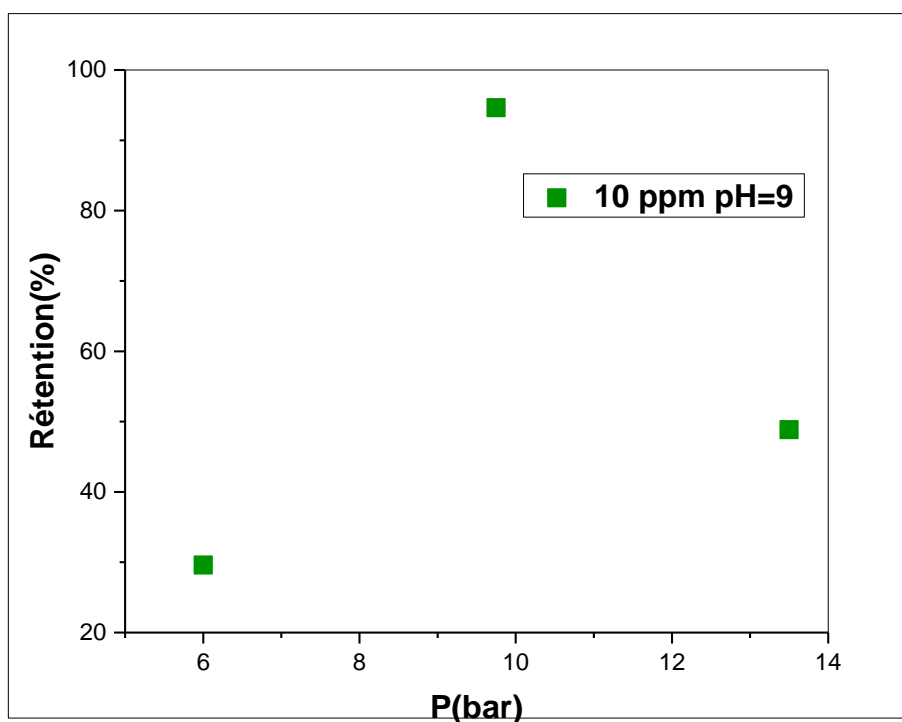


Figure 33 : Variation de la rétention en fonction de pression pour Lanthane 10 ppm à pH =9,0

Au vu la figure 33, on remarque qu'à P=6,0 bars, on a la plus faible rétention (29,6%). a la le pression P=9,75 bars, on constate un maximum de rétention (94,6%). Pour la pression P=13,5 bars on a une rétention égale à (48,8%).

Pour cela la meilleure condition d'extraction est à P=9,75 bars pour la solution à pH=9,0 et C=10 ppm.

IV. Discussion générale des résultats

IV.1 Effet de pH

Les résultats montrent que pour un pH acide on a de bonnes rétentions pour les 3 concentrations du lanthane (III) quel que soit la pression admise (6 bars, 9,75 bars et 13,5 bars) ainsi que pour les mélanges (lanthane (III) & Fer (III)). Pour le pH intermédiaire pH =6,0 on a obtenu des rétentions maximales presque à (100%) quel que soit la concentration en lanthane et la pression. Et pour le pH égale à 9,0 on a des rétentions minimales pour la concentration la plus faible.

IV.2 Effet de concentration

Les résultats montrent que pour une concentration élevée, on a de bonnes rétentions pour les 3 pH du lanthane (III) quel que soit la pression admise (6 bars, 9,75 bars et 13,5 bars) ainsi que pour les mélanges (lanthane (III) & Fer (III)).

CONCLUSION GENERALE

La rétention d'une espèce en nanofiltration est réalisée en fonction de l'exclusion ionique et stérique qu'elle subit.

La charge d'ions (signe et valence), comparée au signe des groupes actifs de la membrane (polyamide), est un élément dominant dans la rétention de l'ion.

L'ion trivalent (La^{3+}) ou (Fe^{3+}) est fortement retenu et contre l'ion monovalent (NO_3^-), par sa présence à la membrane, peut effectuer un effet écran partiellement par les groupes ionisés résiduels de la membrane jusqu'à inverser le signe de son potentiel. La forte rétention d'un ion trivalent induit également une transmission supérieure en co-ions et contre les ions monovalents, de manière à compenser le déséquilibre de charge.

La meilleure condition d'extraction pour le lanthane(III) à $\text{pH}=3,0$ est à $P=13,5$ bars pour les concentrations de 10 ppm et 55 ppm.

A $\text{pH}=6,0$, la rétention pour le lanthane(III) de la solution initiale de 10 ppm est totale (100%) quelque soit la pression admise (de 6 à 13,5 bars).

A $\text{pH}=9,0$, au-delà de 55 ppm, la rétention pour le lanthane(III) est quantitative.

A $\text{pH}=3,0$ et quel que soit la pression admise (de 6,0 à 13,5 bars) et pour les trois mélanges, l'extraction de Lanthane est quantitative (100%).

A $\text{pH}=6,0$, la meilleure condition d'extraction de Lanthane est à $P=9,75$ bars pour le mélange Fe^{3+} 50 ppm + La^{3+} 50 ppm.

A $\text{pH}=3,0$, la pression $P=6,0$ bars est la meilleure condition d'extraction du fer (III) pour les mélanges Fe^{3+} 50 ppm + La^{3+} 50 ppm et Fe^{3+} 100 ppm + La^{3+} 100 ppm.

Pour l'osmose inverse, à $\text{pH}=9,0$ et à la concentration $C=10$ ppm ; la meilleure condition d'extraction est à $P=9,75$ bars.

REFERENCES

1. Baghdad Medjahed, Mohamed Amine Didi, Didier Villemin. Desalination and Water Treatment. Science and Engineering. Volume 52, Issue 16-18, May 2014, pages 3237-3245.
2. Arzate, A., Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire. Revue de littérature. Centre de recherche, de développement et de transfert technologique acéricole. Canada 2008.
3. Aoufi Boutheyna, Mohamed Amine Didi. European Chemical Bulletin. Section B-Research paper. 2016, 5(12), 545-552.
4. Belkhouche, N., Didi, M.A., Taha, S., Benfarés, N., Desalination, 2009, 239, 58.
5. Mulder, M., Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishe, Dordrecht, 1996.
6. Roy, A., Bhattacharya, J., Sep Purif Technol, 2013, 115, 172.
7. Mohammad, A.W., Teow, Y.H., Ang, W.L., Chung, Y.T., Oatley-Radcliffe, D.L., Hilal, N., Desalination, 2015, 356, 226.
8. Gherasim, C.V., Mikulášek, P., Desalination, 2015, 4, 343, 67.
9. Bouroche, A.; Le Bars, M., Techniques de séparation par membranes: vocabulaire français-anglais-allemand avec index. Editions Quae: 1994.
10. Darsy, C.; Lescure, I.; Payot, V.; Rouland, G., Effluents des établissements hospitaliers: teneur en microorganismes pathogènes, risques sanitaires, procédures particulières d'épuration et de gestion des boues. Office International de l'Eau, Limoges 2002.
11. Al-Rashdi, B., Somerfield, C., Hilal, N., Sep.Purif.Rev., 2011, 40, 209.
12. Thèse El Khabbaze. Osmose inverse et nanofiltration-2008.université DE Rabat (Maroc).
13. Mahamadi, C., Nharingo, T., Bioresour.Technol. 2010, 101, 859.
14. Berland, J.; Juery, C., Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau. Document technique FNDAE 2002, (14), 1-71.
15. Metaiche, M., Technologie Membranaire.Polycopse de cours. Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées, Université de Bouira. génie civil. 2014.
16. Pontié, M.; Rumeau, M.; Audinos, R.; Bedioui, F.; Cassir, M.; Clément, R.; Devynck, J.; Jolival, C.; Labbé, J.; Letellier, P., Les Techniques Séparatives à Membranes: Théorie. Applications et Perspectives, CEE-UIE Paris 2001.
17. Anselme, C.; Jacobs, E., Ultrafiltration.(ed.) Mallevalle, J., PE Odendaal, MR Wiesner. Water Treatment Membrane Processes. American Water Works Association Research Foundation. Lyonnaise des Eaux. Water Research Commission of South Africa. McGraw-Hill 1996.
18. Bazinet, L.; Lamarche, F.; Ippersiel, D.; Amiot, J. Journal of agricultural and food chemistry 1999, 47 (12), 5291-5296.
19. Evans, C., Episodes from the history of the rare earth elements. Springer Science & Business Media: 2012; Vol. 15.

REFERENCES

20. Houria Bendiaf, Omar Abderrahim, Didier Villemin & Mohamed Amine Didi. *J Radioanal Nucl Chem* (2017) 312:587–597
21. Naït-Tahar Sanaa. Thèse de doctorat en chimie. Département de chimie-Faculté des Sciences - Université de Tlemcen. 2016.
22. N. Singh, S. K. Gupta. *International Journal of innovative research in science, engineering and technology* 2016, 5:2, 2267-2281.
23. Dong, S.; Wang, Y. *Water research* 2016, 88, 852-860.
24. Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S. *Dalton Transactions* 2008, (21), 2832-2838.
25. S. Lapuerta. Thèse de doctorat. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2005. France.
26. Khader El Azami. Thèse de doctorat. N° :18, Année : 2013, Rabat -MARoc
27. Pérez Barnuevo, L., S. Lévesque, C. Bazin. *Minerals Engineering*, vol. 118, 2018, pp. 87-96.
28. Pascal, P.; Pacault, A.; Pannetier, G., *Nouveau traité de chimie minérale*. Masson: 1964; Vol. 20.
29. Osbild, D.; Babut, M.; Vasseur, P. *Journal of Water Science* 1995, 8 (4), 505-538.