



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN**

# THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT**

Spécialité: *Chimie Analytique et Environnement*

Par :

**Melle AOUI Boutheyna**

Sur le thème

---

## **Extraction et purification par nanofiltration et osmose inverse de métaux. Etude de la sélectivité**

---

Soutenue publiquement le / /2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BELKHOUCHE Nasr Eddine	Professeur	Univ. A.B de Tlemcen	Président
Mme MEDDOUR Laldja	Professeur	Univ. USTHB D'Alger	Examinatrice
Mr BAHMANI Abdellah	Professeur	Univ. USTO-MB d'Oran	Examineur
Mr BENGUELA Belkacem	Professeur	Univ. A.B de Tlemcen	Examineur
Mme AMARA REKAB Afaf	MCA	C.U. Maghnia	Co-Directrice de thèse
Mr DIDI Mohamed Amine	Professeur	Univ. A.B de Tlemcen	Directeur de thèse

# REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP), à l'Université Abou Bekr Belkaid- de Tlemcen, sous la direction de Monsieur le Professeur **Didi Mohamed Amine**. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma profonde reconnaissance pour son aide, son soutien et ses conseils éclairés, tout au long de la concrétisation de ce travail, Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordé en m'accueillant au sein de son laboratoire.

J'adresse mes sincères remerciements à **Mme Amara Rekab Afaf**, Maître de conférences A au Centre Universitaire de Maghnia, qui a accordée une très grande importance à ce travail.

Mes vifs remerciements s'adressent à

**-Mr. Belkhouche Nasr Eddine**, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen,

**-Mme Meddour Laldja**, Professeur à l'Université des Sciences et Technologie Houari Boumedienne (Alger)

**-Mr. Bahmani Abdellah**, Professeur à l'Université des Sciences et Technologie d'Oran (USTO).

**-Mr. Benguela Belkacem**, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

Pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail en acceptant de le juger et pour avoir honoré de leur présence le jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent à M<sup>elle</sup> Benaouda Wafaâ ingénieure du laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification pour son aide, ses qualités humaines, et ses encouragements tout au long de mon travail.

Je remercie également tous les collègues et amis du laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification

Mes derniers remerciements vont à mes parents auxquels je dois tout et dont la bénédiction et le soutien me seront toujours indispensables et me permettront d'aller de l'avant.

# Sommaire

---

Liste des Abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1
<b>Chapitre I : Les procédés membranaires</b>	
I-Introduction	3
II- Historique des techniques à membrane	3
III-Généralités	3
IV-procédés à membrane	5
IV-1-Osmose inverse	5
IV-2- Nanofiltration	6
V-Principe de séparation membranaire	6
V-1-Filtration tangentielle	6
V-2- Filtration frontale	7
VI-Classification des membranes	7
VI-1-Classification d'après le mécanisme de séparation	8
VI-2- Classification d'après la géométrie des membranes	9
VI-3-Classification d'après la nature chimique	11
VI-4- Classification d'après la morphologie	12
VII- Grandeurs Caractéristiques des membranes	13
VII-1- Caractéristiques physiques	13
VII-2- Caractéristiques chimiques	15
VIII- Phénomène limitant le transfert de matière	15
VIII-1- Colmatage	15
VIII-2- Polarisation de la concentration	17
IX-Nettoyage	17
IX-1- Nettoyage physique (mécanique)	17
IX-2-Nettoyage chimique	17
X- Applications	18
Références	19
<b>Chapitre II : Aperçu général sur les métaux lourds et les terres rares</b>	
I- Introduction	22
II-Impact des métaux lourds	22
II-1- Généralités sur les métaux lourds	22
II-2-Notion de toxicologie	24
II-3- Comportements et utilisations de métaux	24
II-3-1-Chrome	24
II-3-2-Cadmium	25
II-3-3-Plomb	26
II-3-4-Cuivre	27
II-3-5-Nickel	28
II-3-6-Zinc	28
II-3-7-Fer	29
II-3-8-Cobalt	30
III- Impact des terres rares	31
III-1 Généralité sur les terres rares	31
III-2 Toxicité des terres rares	32
III-3 Généralités sur le lanthane	32

# Sommaire

---

Références	34
<b>Chapitre III : Matériels et méthodes</b>	
I-Introduction	36
II-Réactifs chimiques	36
III-Appareillage	37
III-1-Procédure de nanofiltration et d'osmose inverse	38
III-2-Expériences	40
III-2-1-Fonctionnement général	40
III-2-2-Description des membranes	41
III-3-Mode opératoire	42
III-3-1-Etude sur le pilote	42
IV-Méthodes d'analyse	43
IV-1-Spectrophotomètre d'absorption atomique	43
IV-2- Spectrophotomètre UV-visible	43
V-Préparation des solutions	45
V-1-Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane	45
V-2-Extraction de rejet industriel par nanofiltration et osmose inverse	45
V-2-1-Effet du pH	45
V-2-2-Effet de la concentration	45
V-3-Extraction du lanthane et son mélange avec le fer par nanofiltration	45
V-3-1-Extraction du lanthane	45
V-3-2- Extraction du lanthane et du fer	46
V-4-Extraction du fer et du cuivre et leurs mélanges par nanofiltration	47
V-4-1-Extraction du fer	47
V-4-2-Extraction du cuivre	48
V-4-3-Extraction du mélange	48
Références	51
<b>Chapitre IV : Résultats et Discussions</b>	
I-Introduction	52
II-Etude de la prédominance des espèces	53
III- Extraction de rejet industriel par Nanofiltration	
III-1-Mesure de la perméabilité hydraulique	58
III-2-Effet de la pression sur le flux du perméat	59
III-3-Effet de la pression sur la rétention	62
III-4-Effet du pH	63
III-4-1-Zinc	65
III-4-2- Chrome	66
III-4-3-Cuivre	67
III-4-4- Fer	68
III-4-5-Cadmium	69
III-4-6-Plomb	70
III-4-7-Cobalt	71
III-4-8-Nickel	72
III-5-Effet de la concentration	73
III-5-1-Zinc	73
III-5-2- Chrome	74
III-5-3-Cuivre	75
III-5-4- Fer	76
III-5-5-Cadmium	77
III-5-6-Plomb	78

# Sommaire

---

III-5-7-Cobalt	79
III-5-8-Nickel	80
III-6-Etude de la sélectivité	81
IV-Extraction de rejet industriel par Osmose Inverse	
IV-1-Mesure de la perméabilité initiale de la membrane	82
IV-2-Effet de la pression sur le flux du perméat	83
IV-3-Effet de la pression sur la rétention	85
IV-4-Effet du pH	86
IV-4-1-Zinc	86
IV-4-2- Chrome	87
IV-4-3-Cuivre	88
IV-4-4- Fer	89
IV-4-5-Cadmium	90
IV-4-6-Plomb	91
IV-4-7-Cobalt	92
IV-4-8-Nickel	93
IV-5-Effet de la concentration	94
IV-5-1-Zinc	94
IV-5-2- Chrome	95
IV-5-3-Cuivre	96
IV-5-4- Fer	97
IV-5-5-Cadmium	98
IV-5-6-Plomb	99
IV-5-7-Cobalt	100
IV-5-8-Nickel	101
IV-6-Etude de la sélectivité	102
V-Extraction du lanthane et son mélange avec le fer par Nanofiltration	
V-1-Extraction du lanthane	103
V-1-1-Courbe d'étalonnage du lanthane	104
V-1-2-Effet de la pression sur le flux de perméat	104
V-1-3-Effet de la pression sur la rétention	105
V-1-4-Effet du pH	106
V-1-5- Effet de la concentration	107
V-1-6-Méthodologie des plans d'expériences	113
V-2- Extraction du mélange fer et lanthane	127
V-2-1-Effet de la pression sur le flux de perméat	127
V-2-2-Effet de la pression sur la rétention	128
V-2-3- Effet du pH	129
V-2-4-Effet de la concentration	132
V-2-5-Etude de la sélectivité	135
VI-Extraction du cuivre(II) et fer (III) et leurs mélanges par Nanofiltration	
VI-1-Extraction du cuivre	136
VI-1-1-Effet de la pression sur le flux du perméat	136
VI-1-2-Effet de la pression sur la rétention	137
VI-1-3-Effet du pH	138
VI-1-4-Effet de la concentration	139
VI-2-Extraction du fer	140
VI-2-1-Effet de la pression sur le flux du perméat	140
VI-2-2-Effet de la pression sur la rétention	141
VI-2-3-Effet du pH	142

## Sommaire

---

VI-2-4-Effet de la concentration	143
VI-3-Extraction du mélange de cuivre et de fer	144
VI-3-1-Effet de la pression sur le flux du perméat	144
VI-3-2-Effet de la pression sur la rétention	145
VI-3-3-Effet du pH	146
VI-3-4-Effet de la concentration	151
VI-3-5-Etude de la sélectivité	152
VI-3-6-Etude de la conductivité	153
Références	155
Conclusion générale	160

## Liste des abréviations

<b>OI</b>	Osmose inverse
<b>NF</b>	Nanofiltration
<b>UF</b>	Ultrafiltration
<b>T</b>	Température (C°)
<b>Da</b>	Dalton
<b>KDa</b>	kilo Daltons
<b>C</b>	Concentration du soluté (g/l)
<b>C<sub>m</sub></b>	Concentration en solutés à la membrane
<b>C<sub>r</sub></b>	Concentration dans le retentât
<b>C<sub>p</sub></b>	Concentration dans le perméat
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentration de la solution initiale
<b>KW/ h</b>	kilo watt /heure
<b>Å</b>	Angström
<b>bar</b>	Unité de pression.
<b>R%</b>	Taux de rétention
<b>SC</b>	Seuil de coupure.
<b>L<sub>p</sub></b>	La perméabilité da la membrane
<b>J<sub>v</sub></b>	Flux de solvant
<b>J<sub>p</sub></b>	Flux de perméat
<b>ΔP</b>	La pression transmembranaire (Pa)
<b>Q<sub>p</sub></b>	Débit volumique de perméation
<b>Q<sub>f</sub></b>	Débit volumique d'alimentation
<b>Q<sub>r</sub></b>	Débit volumique de rétentat
<b>S</b>	Surface de la membrane
<b>R<sub>m</sub></b>	Résistance hydraulique
<b>Y</b>	Taux de conversion
<b>R</b>	Constante des gaz parfaits (0,0848 kg.cm/rmol.°C)
<b>i</b>	Degré de dissociation (en général en 1 et 2)
<b>M</b>	Poids moléculaire du soluté
<b>σ</b>	Coefficient de réflexion de la membrane
<b>Δπ</b>	Pression osmotique (Pa)
<b>μ</b>	Viscosité du perméat (eau)
<b>ppm</b>	Partie par million (mg/L)
<b>PVC</b>	Polychlorure de vinyle
<b>α</b>	La sélectivité
<b>R<sub>i</sub></b>	Rétention des métaux les plus retenus
<b>R<sub>j</sub></b>	Rétention des métaux les mois retenus

## Liste des figures

<b>Figure 1 :</b>	Membrane sélective	5
<b>Figure 2 :</b>	Filtration tangentielle	7
<b>Figure 3 :</b>	Filtration Frontale	7
<b>Figure 4 :</b>	Représentation d'un module plan	9
<b>Figure 5 :</b>	Représentation simplifiée d'un module spiralé	10
<b>Figure 6 :</b>	Représentation d'un module tubulaire	10
<b>Figure 7 :</b>	Représentation d'un module à fibres creuses	11
<b>Figure 8 :</b>	Mécanismes de colmatage	16
<b>Figure 9 :</b>	Spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme type Perkin Elmer Pin AA clé 900 H	37
<b>Figure 10 :</b>	Spectrophotomètre UV-Visible type (SPECORD 210/plus)	38
<b>Figure 11 :</b>	Vues face et arrière du pilote	40
<b>Figure 12 :</b>	Description du module membranaire utilisé	41
<b>Figure 13 :</b>	Structure du complexe (Az(III)-La)	44
<b>Figure 14 :</b>	Spectre Uv-Visible de l'Arsenazo III (1) et de son complexe avec La (III) (2)	44
<b>Figure 15 :</b>	Fractions d'espèces du Fe en fonction du pH	53
<b>Figure 16 :</b>	Fractions d'espèces du Cr en fonction du pH	54
<b>Figure 17 :</b>	Fractions d'espèces du Zn en fonction du pH	54
<b>Figure 18 :</b>	Fractions d'espèces du Ni en fonction du pH	55
<b>Figure 19 :</b>	Fractions d'espèces du Co en fonction du pH	55
<b>Figure 20 :</b>	Fractions d'espèces du Cu en fonction du pH	56
<b>Figure 21 :</b>	Fractions d'espèces du Pb en fonction du pH	56
<b>Figure 22 :</b>	Fractions d'espèces du Cd en fonction du pH	57
<b>Figure 23:</b>	Variation du flux de solvant en fonction de la pression.	58
<b>Figure 24:</b>	Variations de flux d'eau distillée et le flux volumique des solutions métalliques de (a) Zn (II) (b) Cr (III) (c) Cu (II) (d) Fe (III) (e) Cd (II) (f) Pb (II) (g) Co (II) (h) Ni (II) en fonction de la pression	61
<b>Figure 25 :</b>	Effet de la pression sur la rétention des ions métalliques	62
<b>Figure 26</b>	Coefficients de diffusion	64
<b>Figure 27 :</b>	Variation de la rétention du zinc en fonction du pH pour différentes pressions	65

<b>Figure 28 :</b>	Variation de la rétention du chrome en fonction du pH pour différentes pressions	66
<b>Figure 29:</b>	Variation de la rétention du cuivre en fonction du pH pour différentes pressions	67
<b>Figure 30:</b>	Variation de la rétention du fer en fonction du pH pour différentes pressions	68
<b>Figure 31 :</b>	Variation de la rétention du cadmium en fonction du pH pour différentes pressions	69
<b>Figure 32 :</b>	Variation de la rétention du plomb en fonction du pH pour différentes pressions	70
<b>Figure 33:</b>	Variation de la rétention du cobalt en fonction du pH pour différentes pressions	71
<b>Figure 34 :</b>	Variation de la rétention du Nickel en fonction du pH pour différentes pressions	72
<b>Figure 35 :</b>	Variation de la rétention du zinc en fonction de la concentration pour différentes pressions	73
<b>Figure 36 :</b>	Variation de la rétention du chrome en fonction de la concentration pour différentes pressions	74
<b>Figure 37 :</b>	Variation de la rétention du cuivre en fonction de la concentration pour différentes pressions	75
<b>Figure 38 :</b>	Variation de la rétention du fer en fonction de la concentration pour différentes pressions	76
<b>Figure 39 :</b>	Variation de la rétention du cadmium en fonction de la concentration pour différentes pressions	77
<b>Figure 40 :</b>	Variation de la rétention du plomb en fonction de la concentration pour différentes pressions	78
<b>Figure 41 :</b>	Variation de la rétention du cobalt en fonction de la concentration pour différentes pressions	79
<b>Figure 42 :</b>	Variation de la rétention du nickel en fonction de la concentration pour différentes pressions	80
<b>Figure 43 :</b>	Variation de la rétention des ions en fonction de la pression	81
<b>Figure 44 :</b>	Variation du flux du perméat en fonction de la pression	82
<b>Figure 45:</b>	Variation de flux d'eau distillée et de flux volumique des solutions	84

métalliques de (a) Zn (II) (b) Cr (III) (c) Cu (II) (d) Fe (III) (e) Cd (II) (f) Pb (II) (g) Co (II) (h) Ni (II) en fonction de la pression

<b>Figure 46 :</b>	Variation de la pression sur la rétention des ions métalliques	88
<b>Figure 47 :</b>	Variation de la rétention du zinc en fonction du pH pour différentes pressions	86
<b>Figure 48 :</b>	Variation de la rétention du chrome en fonction du pH pour différentes pressions	87
<b>Figure 49:</b>	Variation de la rétention du cuivre en fonction du pH pour différentes pressions	88
<b>Figure 50 :</b>	Variation de la rétention du fer en fonction du pH pour différentes pressions	89
<b>Figure 51 :</b>	Variation de la rétention du cadmium en fonction du pH pour différentes pressions	90
<b>Figure 52 :</b>	Variation de la rétention du plomb en fonction du pH pour différentes pressions	91
<b>Figure 53 :</b>	Variation de la rétention du cobalt en fonction du pH pour différentes pressions	92
<b>Figure 54 :</b>	Variation de la rétention du nickel en fonction du pH pour différentes pressions	93
<b>Figure 55 :</b>	Variation de la rétention du zinc en fonction de la concentration pour différentes pressions	94
<b>Figure 56 :</b>	Variation de la rétention du chrome en fonction de la concentration pour différentes pressions	95
<b>Figure 57 :</b>	Variation de la rétention du cuivre en fonction de la concentration pour différentes pressions	96
<b>Figure 58 :</b>	Variation de la rétention du fer en fonction de la concentration pour différentes pressions	97
<b>Figure 59 :</b>	Variation de la rétention du cadmium en fonction de la concentration pour différentes pressions	98
<b>Figure 60:</b>	Variation de la rétention du plomb en fonction de la concentration pour différentes pressions	99
<b>Figure 61 :</b>	Variation de la rétention du cobalt en fonction de la concentration pour différentes pressions	100

<b>Figure 62 :</b>	Variation de la rétention du nickel en fonction de la concentration pour différentes pressions	101
<b>Figure 63 :</b>	Variation de la rétention des ions en fonction de la pression	102
<b>Figure 64 :</b>	Courbe d'étalonnage du lanthane	103
<b>Figure 65:</b>	Variation de flux de perméat des solutions de La (III) et le flux d'eau	104
<b>Figure 66:</b>	Variation de la pression sur la rétention des ions de lanthane	105
<b>Figure 67 :</b>	Diagrammes de la distribution du La (III) utilisant le programme Medusa	106
<b>Figure 68 :</b>	Variation de la rétention du lanthane en fonction du pH pour différentes pressions. $[La^{+3}]_0=10$ ppm	107
<b>Figure 69 :</b>	Variation de la rétention du lanthane en fonction du pH pour différentes pressions. $[La^{+3}]_0=55$ ppm	108
<b>Figure 70 :</b>	Variation de la rétention du lanthane en fonction du pH pour différentes pressions. $[La^{+3}]_0=100$ ppm	109
<b>Figure 71 :</b>	Variation de rétention du lanthane en fonction de la concentration pour différentes pressions à $pH_i = 3$	110
<b>Figure 72 :</b>	Variation de rétention du lanthane en fonction de la concentration pour différentes pressions à $pH_i = 6$	111
<b>Figure 73 :</b>	Variation de rétention du lanthane en fonction de la concentration pour différentes pressions à $pH_i = 9$	112
<b>Figure 74 :</b>	Présentation graphique des coefficients d'extraction de $La^{3+}$ par nanofiltration	113
<b>Figure 75 :</b>	Corrélation entre les rendements calculés et les rendements expérimentaux	120
<b>Figure 76 :</b>	Interaction factorielle entre la concentration initiale et le pH	121
<b>Figure 77 :</b>	Interaction factorielle entre la concentration initiale et la pression	122
<b>Figure 78 :</b>	Interaction factorielle entre le pH et la pression	122
<b>Figure 79:</b>	Représentation 3D de l'extraction de $La^{3+}$ à un pH fixe	123
<b>Figure 80:</b>	Représentation 3D de l'extraction de $La^{3+}$ à une concentration fixe	124
<b>Figure 81:</b>	Représentation 3D de l'extraction de $La^{3+}$ à une pression fixe	125
<b>Figure 82 :</b>	Effet de la pression sur le flux de perméat des mélanges de Fe et La.	127
<b>Figure 83 :</b>	Variation de la pression sur la rétention des ions de lanthane et de fer	128

<b>Figure 84 :</b>	Variation de la rétention en fonction du pH pour a) La et b) Fe dans le mélange équimolaire de 50 ppm	129
<b>Figure 85 :</b>	Variation de la rétention en fonction du pH pour a) La et b) Fe dans le mélange équimolaire de 80 ppm	130
<b>Figure 86 :</b>	Variation de la rétention en fonction du pH pour a) La et b) Fe dans le mélange équimolaire de 100 ppm	131
<b>Figure 87 :</b>	Variation de la rétention en fonction de la concentration pour a) La et b) Fe à $pH_i = 3$	132
<b>Figure 88 :</b>	Variation de la rétention en fonction de la concentration pour a) La et b) Fe à $pH_i = 6$	133
<b>Figure 89 :</b>	Variation de la rétention en fonction de la concentration pour a) La et b) Fe à $pH_i = 9$	134
<b>Figure 90 :</b>	Variation de la rétention de La (III) et de Fe(III) en fonction de la pression	135
<b>Figure 91 :</b>	Variation du flux de perméat en fonction de la pression pour des solutions en cuivre	136
<b>Figure 92 :</b>	Variation de la pression sur la rétention des ions de cuivre	137
<b>Figure 93 :</b>	Variation de la rétention des ions de cuivre en fonction du pH	138
<b>Figure 94 :</b>	Variation de la rétention des ions de cuivre en fonction de la concentration	139
<b>Figure 95 :</b>	Variation du flux de perméat en fonction de la pression pour des solutions en fer	140
<b>Figure 96 :</b>	Variation de la pression sur la rétention des ions de fer	141
<b>Figure 97 :</b>	Variation de la rétention des ions de fer en fonction du pH	142
<b>Figure 98:</b>	Variation de la rétention des ions de fer en fonction de la concentration	143
<b>Figure 99 :</b>	Variation de la pression sur le flux de perméat des mélanges de Fe (III) et Cu (II)	144
<b>Figure 100 :</b>	Variation de la pression sur la rétention des ions de fer et de cuivre	145
<b>Figure 101 :</b>	Variation de la rétention en fonction du pH pour a) Fe et b) Cu dans le mélange de fer 40% - cuivre 60%.	146
<b>Figure 102 :</b>	Variation de la rétention en fonction du pH pour a) Fe et b) Cu dans le mélange de fer 20% - cuivre 80%.	147
<b>Figure 103 :</b>	Variation de la rétention en fonction du pH pour a) Fe et b) Cu	148

dans le mélange de fer 60% - cuivre 40%.

<b>Figure 104 :</b>	Variation de la rétention en fonction du pH pour a) Fe et b) Cu dans le mélange de fer 80% - cuivre 20%.	149
<b>Figure 105 :</b>	Variation de la rétention en fonction du pH pour a) Fe et b) Cu dans le mélange de fer 50% - cuivre 50%	150
<b>Figure 106 :</b>	Variation de la rétention en fonction de la pression pour a) Fe et b) Cu dans les différents mélanges	151
<b>Figure 107:</b>	Variation de la rétention Fe (III) et Cu (II), en fonction de la pression Variation de la conductivité de Fe (III) en fonction de la pression	152
<b>Figure 108 :</b>	Etude de la conductivité de Fe (III) en fonction de la pression	153
<b>Figure 109 :</b>	Etude de la conductivité de Cu (II) en fonction de la pression	154

## Liste des tableaux

<b>Tableau1 :</b>	Tableau périodique des éléments	22
<b>Tableau2 :</b>	Performance et condition d'utilisation des membranes	42
<b>Tableau3 :</b>	Mesures du potentiel zêta	63
<b>Tableau4 :</b>	Données de l'angle de contact	63
<b>Tableau 5 :</b>	Calcul de la sélectivité des ions	81
<b>Tableau 6:</b>	Calcul de la sélectivité des ions	102
<b>Tableau7 :</b>	Domaine expérimental de chaque facteur	113
<b>Tableau8 :</b>	Rendements en fonction des variables $X_1$ , $X_2$ et $X_3$ pour les 27 expériences	114
<b>Tableau 9 :</b>	Valeurs des coefficients calculés (unités codées)	116
<b>Tableau10 :</b>	Rendement d'extraction dans les mêmes conditions opératoires de l'expérience du milieu.	117
<b>Tableau 11 :</b>	Analyse de la variance.	118
<b>Tableau 12 :</b>	Calcul de la sélectivité des ions de La (III) et Fe (III)	135
<b>Tableau 13 :</b>	Meilleures conditions de purification.	151
<b>Tableau 14 :</b>	Calcul de la sélectivité des ions de Fe (III) et Cu (II)	152

# *Introduction générale*

L'eau connaît un danger de pollution qui est devenu un défi et un enjeu majeur dans le monde. La pollution par les terres rares et les métaux lourds affecte les eaux souterraines et superficielles.

La pollution de l'eau est un grand problème, vue la diversité des sources et des caractéristiques d'espèces polluantes, les principales sont les rejets industriels, urbains, générées par l'activité humaine.

La grande difficulté étant que les métaux lourds ne sont pas biodégradables et ont tendance à s'accumuler dans des organismes comme les poissons, les mollusques, les légumes, etc..., consommés par l'homme. Pour ces soucis, les lois environnementales sont devenues plus sévères, Pour cela, le traitement des effluents aqueux est devenu impératif. On peut conclure que la chimie de séparation et de purification est un domaine de recherche d'actualité.

De nombreux procédés sont utilisés pour purifier les eaux contaminées par les terres rares et les métaux lourds, tels que l'extraction par solvant, la précipitation, l'échange d'ions, l'absorption et l'extraction liquide-liquide.

Ces méthodes sont efficaces mais présentent de nombreux inconvénients qui nécessitent l'utilisation de solvants organiques nocifs pour l'environnement et beaucoup de temps.

Actuellement, l'extraction par les techniques membranaires est la méthode de traitement des rejets industriels et d'épuration des eaux usées la plus employée. C'est un domaine très actif en sciences séparatives et de nombreuses entreprises produisent et développent actuellement de nouvelles techniques d'extraction par membrane.

Les techniques de nanofiltration et d'osmose inverse sont des techniques écologiques, leurs avantages sont particulièrement liées à leur fonctionnement sans besoin de solvants organiques et aussi du fait que l'extraction nécessite peu de temps à effectuer.

Dans ce contexte, nous avons entrepris l'étude de l'extraction d'un rejet industriel par nanofiltration et osmose inverse, l'extraction du lanthane (III) puis l'extraction de son mélange avec le fer (III) par nanofiltration et l'extraction du fer (III) et cuivre (II) et leurs mélanges par nanofiltration, avec l'optimisation des principaux paramètres régissant de telles opérations comme : le pH, la concentration initiale et la pression.

Dans cette étude, la concentration en métaux lourds a été déterminée par SAA et la concentration de lanthane a été déterminée par UV-visible en utilisant l'Arsenazo III comme complexant du lanthane (III).

Le manuscrit est divisé en trois parties. Une partie bibliographique qui est consacrée à un aperçu sur les techniques membranaires, et un aperçu sur les métaux lourds et les terres rares.

La partie expérimentale qui commence par une présentation des produits et des appareils utilisés, avec une description du pilote d'extraction et l'ensemble des expériences menées pour l'extraction du Fe(III), Cr(III), Cu(II), Zn(II), Co(II), Pb(III), Cd(II), et Ni(II) par nanofiltration et osmose inverse, l'extraction du La(III) par nanofiltration et l'extraction du fer (III) et cuivre (II) et leur mélange par nanofiltration, la préparation des différentes solutions et le plan factoriel étudié pour l'optimisation du processus.

Dans la partie résultats et discussion, on abouti à des résultats permettant de déterminer les différents paramètres influents sur l'extraction par nanofiltration et par osmose inverse, et les conditions optimales pour avoir une très bonne extraction.

Enfin, on termine notre travail par une conclusion générale.

# *Chapitre I:*

## *Les procédés membranaires*

## **I-Introduction**

Avec le développement technologique dans les industries et la différenciation en quantité et type de rejets, il est devenu nécessaire de développer de nouvelles techniques plus efficaces.

Actuellement, les techniques membranaires jouent un rôle très important dans la purification de l'eau et ouvrent de nouvelles possibilités d'utilisation avantageuse pour les sources d'eau, notamment les océans et les mers, Elles étaient difficiles à utiliser auparavant pour des raisons techniques et économiques.

Les méthodes membranaires sont couramment utilisées dans la potabilisation de l'eau et la purification des eaux usées [1].

A l'aide de ces techniques, tous les cinq ans la création d'usines de purification de l'eau est multipliée par dix [2].

## **II- Historique des techniques à membrane**

Les "naturalistes" sont les premiers à aborder le transport sélectif de substances à travers des membranes [3].

Afin d'expliquer le transfert du solvant, L'Abbé Nollet suppose la présence de forces entre les parties de la membrane, à travers les membranes le passage des substances est influencé par leur masse moléculaire [3].

L'utilisation des procédés membranaires dans l'industrie a été amorcé à partir des années soixante. Il se trouve une grande variété de membranes grâce à l'existence de plusieurs domaines d'applications des procédés membranaires.

## **III-Généralités**

Les membranes sont utilisées dans la séparation et la concentration des espèces ioniques ou les molécules dans la solution et / ou pour séparer les micro-organismes (les bactéries, les virus...) ou les matières en suspension.

Les membranes permsélectives sont employées dans les procédés membranaires [4,5].

Le déplacement sélectif de certains composants à travers une membrane, sous l'application d'une force, est le concept de la séparation membranaire [5-7].

Tous les procédés membranaires utilisent la filtration tangentielle afin de limiter l'accumulation de matière [5,8].

La solution des particules qui ne passent pas via la membrane est appelé "retentât ", et "perméat" la solution des composants qui passent à travers la membrane [9].

On a divers avantages et inconvénients au nombre desquels:

Avantages :

- la fiabilité et la qualité du produit final [5].
- la faible consommation énergétique [5].
- la bonne sélectivité [10].
- Elle fonctionne sans ajout de produit chimique [11], et la facilité et d'emploi d'intégration industrielle [5].

Pour ces raisons, les secteurs de traitement d'eau utilisent ces technologies [12].

Inconvénients:

- Un cout de fonctionnement (membrane) important.
- Limitations technologiques, en général liées aux caractéristiques du liquide à traiter [13].
- La séparation des molécules, des ions et des particules, basées sur des critères peuvent être [14] :

- ✓ la forme.
- ✓ La dimension
- ✓ La nature chimique
- ✓ La charge électrique
- ✓ L'état physique.

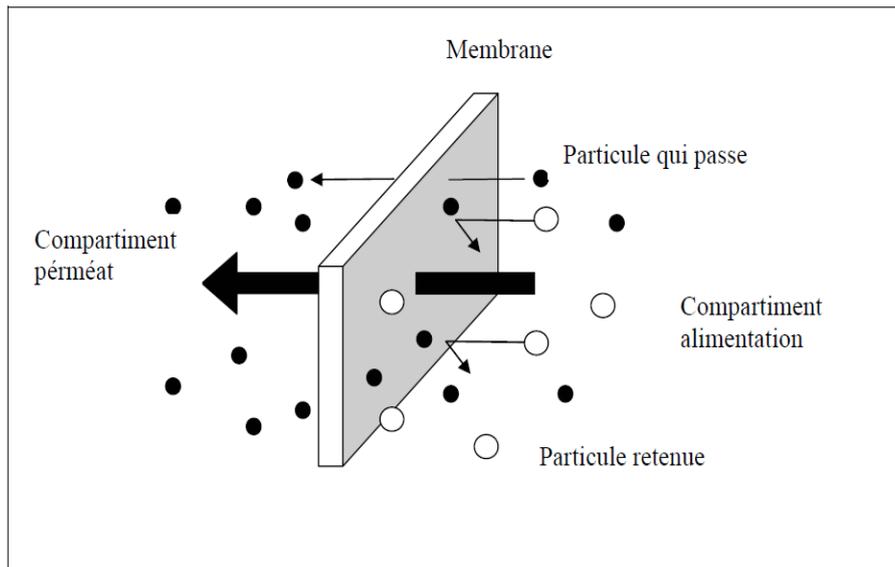


Figure 1. Membrane sélective

#### IV-Procédés à membranes

##### IV-1-Osmose inverse (OI)

L'osmose est un phénomène naturel qui sert à établir un équilibre de concentration en solutés de part et d'autre d'une membrane semi-perméable [15]; la différence de gradient de concentration crée la pression osmotique.

L'application d'une pression supérieure à la pression osmotique sert à augmenter la différence de concentration et à inverser le sens de passage du solvant.

D'après Van't Hoff, la pression osmotique  $p$  est calculée par l'équation (1) [16,17].

$$p = \frac{i.R.T.C}{M} \quad (1)$$

Dés 1969 l'osmose inverse est présentée par Sourirajan comme étant un procédé industriel utilisé dans le dessalement de l'eau de mer et le traitement de l'eau. [18]

La technique d'osmose inverse sert à séparer les espèces dont la masse moléculaire est du même ordre que celle du solvant [19].

Cette technique est utilisée pour :

- Le dessalement des eaux de mer.
- Le dessalement des eaux saumâtres.
- La production d'eau ultra pure. [15].

#### IV-2- Nanofiltration (NF)

La technique de nanofiltration se situe entre l'ultrafiltration (UF) et l'osmose inverse (OI), elle sert à la séparation des composants de taille voisine de l'ordre de nanomètre (soit 10 Å).

Ce type de membrane ne retient pas les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à 200 g/mol et les sels monovalents. Par contre les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à 250 g/mol et les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) sont retenus [15].

La nanofiltration a une consommation d'énergie électrique inférieure, par ce qu'elle nécessite des pressions plus faibles que l'osmose inverse [20].

La technique de nanofiltration est basée sur deux mécanismes de séparation, la séparation sous l'effet de la répulsion électrique pour les espèces chargées, et la séparation sous l'effet de taille pour les solutés non chargés [21].

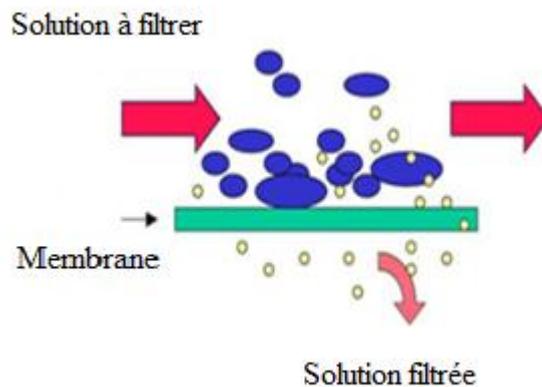
Les avantages de la membrane de nanofiltration sont:

- La capacité de traiter des eaux contenant plusieurs polluantes métalliques.
- Elle fonctionne sans besoin de produits chimiques secondaires [21-23].

## V- Principe de séparation membranaire

### V-1-Filtration tangentielle

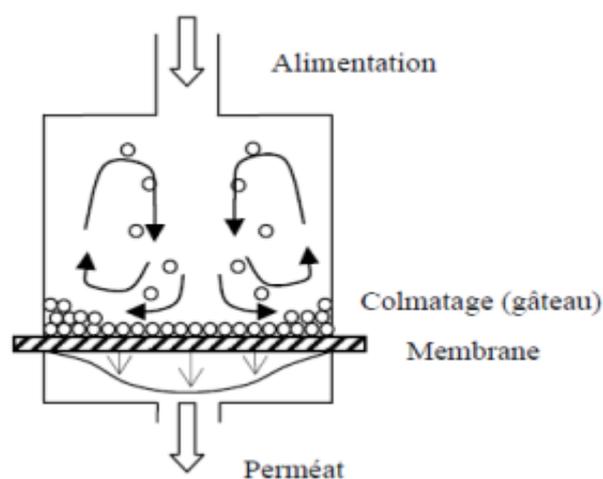
Sous l'action d'une pompe, le fluide circule parallèlement à la membrane à partir d'un réservoir [24].



**Figure 2.** Filtration tangentielle

### V-2- Filtration frontale

L'écoulement de la solution d'alimentation est perpendiculaire à la membrane [4,24].



**Figure 3.** Filtration Frontale

## VI-Classification des membranes

La comparaison entre les membranes du même type, nécessite l'évaluation des performances de ces membranes dans les conditions réelles.

À l'aide de quelques critères tels que : la sélectivité, la perméabilité et la durée de vie, on peut considérer qu'une membrane est plus adéquate qu'une autre à séparer [27]. Les informations données par les fabricants de membranes sont insuffisantes pour comparer les membranes. Pour comprendre ces membranes, l'acquisition de ces informations est essentielle afin de maîtriser les mécanismes de transfert et améliorer leurs performances.

Deux catégories de paramètres sont souvent recherchées:

- ✓ paramètres liés aux performances :
  - La perméabilité.
  - La rétention.
  - Le facteur de concentration.
  
- ✓ Les paramètres liés à la morphologie :
  - L'épaisseur membranaire.
  - Les tailles des pores.
  - La distribution des pores.
  - la densité de charge.
  - L'hydrophobicité.
  - la capacité d'adsorption et d'absorption.

### VI-1-Classification d'après le mécanisme de séparation

Les processus responsables sur la filtration membranaire sont :

- Le tamisage.
- La friction sur les parois des pores.
- La diffusion dans le matériau membranaire et dans les pores des membranes.
- Les forces de surface répulsives ou attractives.
- La répulsion électrostatique.

En fonction de leurs mécanismes de séparation, les membranes sont classées :

-Membranes non poreuses : ces membranes peuvent être considérées comme des milieux denses, les espèces sont diffusées dans les volumes situés entre les chaînes moléculaires du matériel.

-Membranes poreuses : les effets de friction, de tamisage et les forces de surface sont dominantes dans ces membranes.

-Membranes échangeuses d'ions : sont constituées de gels denses, c'est un type spécial de membranes non poreuses, ils peuvent être échangeuses d'anions (ayant une charge positive) ou échangeuses des cations (ayant une charge négative).

#### VI-2- Classification d'après la géométrie des membranes

Selon la géométrie sous les quelles les membranes sont fabriquées, elles sont classées comme :

- Modules à plaques :

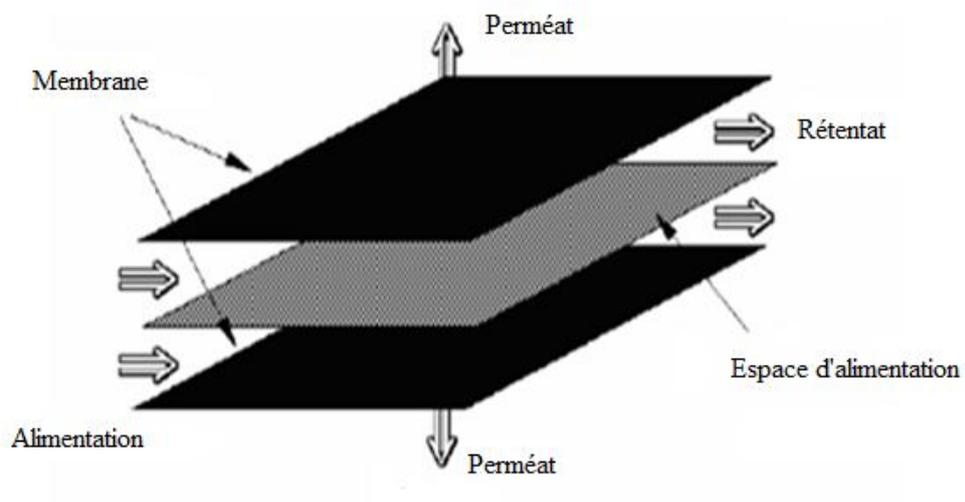


Figure 4 : Module plan

- Membranes spiralées :

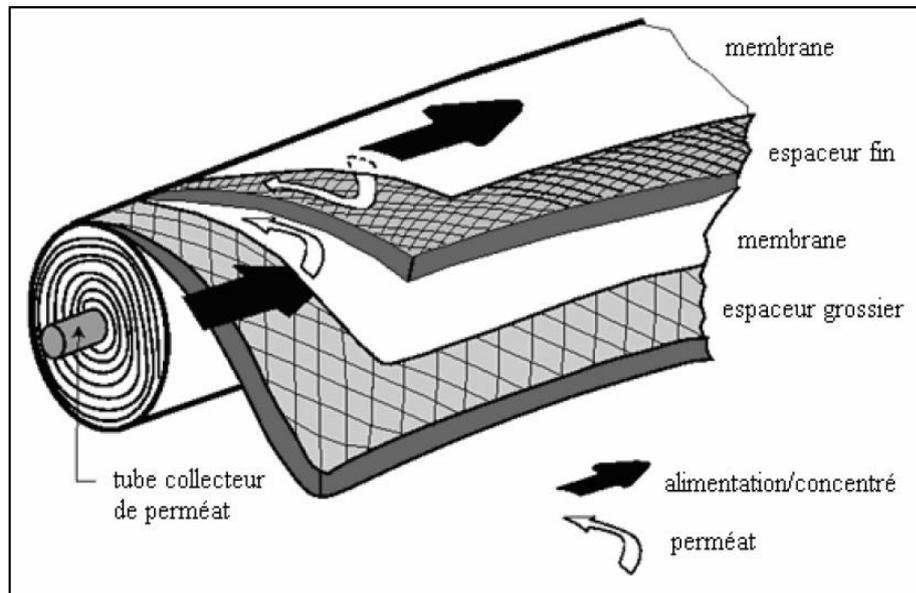


Figure 5 : Module spiralé

- Modules tubulaires : sont des membranes de diamètre interne supérieur à 3 mm.

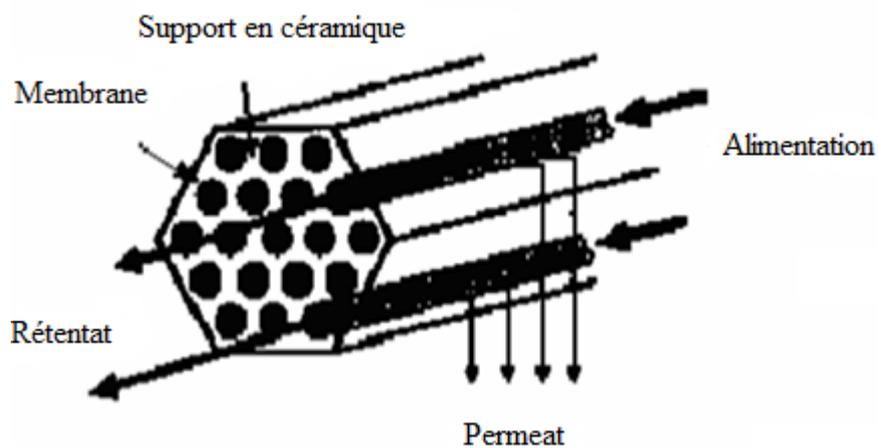
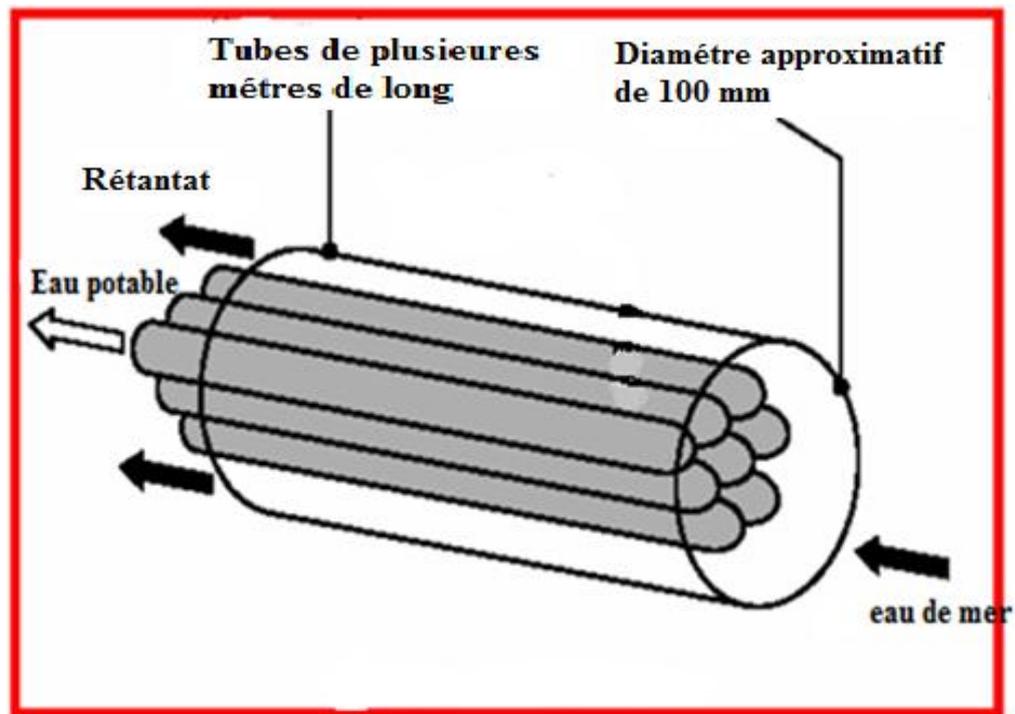


Figure 6 : Module tubulaire

- Modules à fibres Creuses :



**Figure 7** : Module à fibres creuses

### VI-3-Classification d'après la nature chimique

Les membranes sont synthétisées à partir de matières inorganiques et polymères organiques. Il existe aussi des membranes mixtes fabriquées à partir de matériaux inorganiques et de polymères [28].

La majorité des membranes utilisables sont manufacturées soit à partir de matériaux inorganiques ou de polymères.

Les principaux polymères utilisés pour la fabrication de membranes sont :

- ✓ Dérivés de la cellulose : sont peu coûteux, considérés plus hydrophiles, ce type de polymères a une faible tendance à l'adsorption.

- ✓ Polyamides : ces polymères sont très sensibles au chlore, les polyamides ayant des propriétés chimiques et thermiques supérieures à celles des dérivées de la cellulose.
- ✓ Polysulfone et polyéthersulfone; ces polymères ont une bonne stabilité mécanique, thermique et chimique ; ils ont une tendance à l'adsorption plus élevée que les membranes ci-dessus.

Les membranes inorganiques sont élaborés de céramique (zirconium, titane, oxydes d'aluminium). Ces membranes sont coûteuses, ont une stabilité mécanique, chimique, et thermique supérieure aux membranes polymériques, elles sont friables [28].

#### VI-4- Classification d'après la morphologie

Selon leur structure, les membranes peuvent être classées:

- ✓ -Membranes à structure symétrique (membranes isotropes) : ont la même structure sur toute leur épaisseur.
- ✓ -Membranes à structure asymétrique (membranes anisotropes) : La structure de la membrane est différente d'une couche à une autre.

Il existe deux sous-types de membranes asymétriques :

-Membranes fabriquées à partir du même matériau.

-Membranes composites : sont composées principalement de deux couches :

- Peau : une couche avec une épaisseur très faible, cette couche est responsable de la sélectivité de la membrane.
- couche support : c'est une couche d'une perméabilité beaucoup plus grande que celle de la couche peau, plus épaisse et elle conserve la résistance mécanique.

Afin que la perméabilité de la membrane augmente, la majorité des membranes commerciales sont fabriquées à structure asymétrique.

## VII- Grandeurs Caractéristiques des membranes

### VII-1- Caractéristiques physiques

#### VII-1-1-Sélectivité d'une membrane

La sélectivité de la membrane est définie comme étant la rétention (appelée aussi taux de rejet) de l'espèce que la membrane doit retenir [29] :

$$R(\%) = \left( \frac{C_0 - C_p}{C_0} \right) \times 100 = \left( 1 - \frac{C_p}{C_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

#### VII-1-2-Perméabilité d'une membrane ( $L_p$ )

-Elle représente le flux volumique ou massique traversant la membrane par unité de surface membranaire.

-La perméabilité est fonction de la température et de la pression.

-D'après la loi de Darcy, le flux de solvant ( $J_v$ ) est proportionnel à la pression transmembranaire.

-La perméabilité hydraulique ( $L_p$ ) est donnée par l'Equation 3, cette équation est valable pour toutes les membranes.

$$J_v = L_p(\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (3)$$

La perméabilité de la membrane est déduite de la pente au droit du flux de perméat  $J_v$  en fonction de la pression transmembranaire  $\Delta P$ .

#### VII-1-3-La résistance hydraulique ( $R_m$ )

C'est la résistance de la membrane à l'écoulement du fluide à filtrer. La résistance est reliée à la perméabilité par l'équation (4).

$$R_m = \frac{1}{\mu L_p} \quad (4)$$

$\mu$  est la viscosité du perméat (eau).

La résistance peut être calculée à partir du flux de perméat à travers la membrane et la pression transmembranaire.

#### VII-1-4-Seuil de coupure (SC)

Le SC d'une membrane est le poids moléculaire au-dessus duquel la membrane retient au moins 90% des molécules, Il est exprimé en g/mol ou en Dalton [30].

Le seuil de coupure est utilisé dans la caractérisation des membranes, mais du point de vue scientifique il n'est pas rigoureux, car il dépend des conditions de fonctionnement et des caractéristiques du soluté.

#### VII-1-5- Durée de vie

C'est une caractéristique de la membrane, car au delà de laquelle la membrane ne sera plus efficace [29].

#### VII-1-6- Taux de conversion

Le taux de conversion est la fraction de débit du liquide qui traverse la membrane [29] :

$$Y = \frac{Q_p}{Q_f} \quad (5)$$

#### VII-2- Caractéristiques chimiques

Selon la nature chimique de la membrane, il existe des interactions entre la membrane et les solutés à filtrer, en particulier au niveau du colmatage [5].

- Hydrophobie et hydrophilie

L'hydrophilie dépend des groupes ionisés ou polaires des polymères utilisés; par nature les membranes organiques sont hydrophobes [5].

En raison de leurs propriétés hydrophiles, les membranes cellulosiques régénérées sont largement utilisées en ultrafiltration [31,32].

- Charge électrique de surface

Les membranes organiques ont deux groupes fonctionnels l'un est aminé (basique) et l'autre carboxylique (acide) ayant des charges respectivement positives ou négatives.

A cause de l'hydrolyse partielle des fonctions amides, les membranes de NF sont chargées négativement, les membranes inorganiques ont des surfaces amphotères.

## **VIII- Phénomène limitant le transfert de matière**

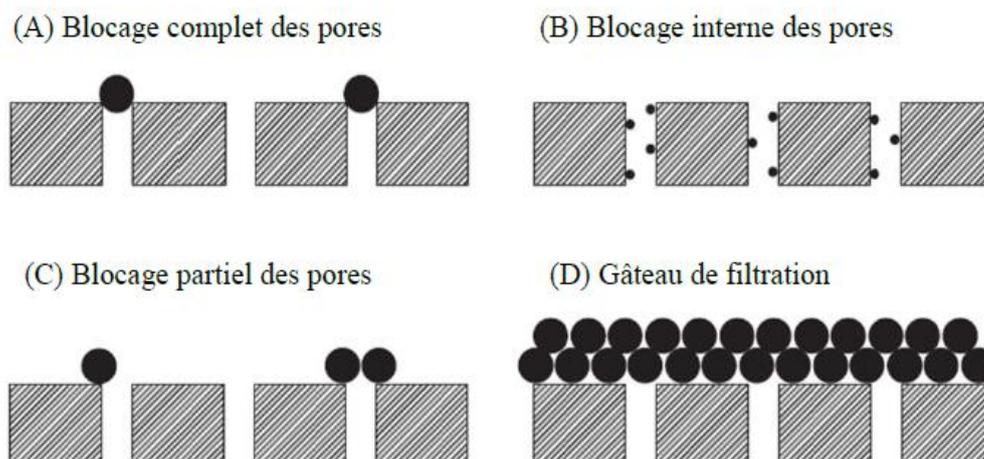
### VIII-1- Colmatage

Le phénomène de colmatage a lieu lorsque la matière dissoute ou en suspension est déposée sur la surface extérieure ou à l'intérieur des pores [34]. Due au colmatage, les performances de la membrane diminuent [33].

Lors de la mise en contact entre la membrane et les particules de la solution, une modification réversible ou irréversible de la membrane a été causée [30]. Après cette modification la membrane a besoin d'être remplacée ou d'être nettoyée [33].

Les mécanismes de colmatage sont liés à :

- L'adsorption des particules par les pores (blocage partiel).
- Blocage complet des pores de la membrane.
- blocage interne des pores de la membrane.
- Formation d'un dépôt de particules sur la surface membranaire. (formation d'un gâteau) [30,33].



**Figure 8** : Mécanismes de colmatage [33]

Au vue de la nature du colmatant on distingue le type de colmatage :

- colmatage par précipitation des sels solubles (du tartre)
- bio-colmatage (formation de biofilm)
- colmatage par substances colloïdales [34].

Le colmatage réduit le flux d'eau à pression constante, donc il faut appliquer un nettoyage de la membrane encrassée afin de récupérer ses caractéristiques initiales.

Le colmatage est fonction de :

- Type de membrane,
- La nature et la concentration des solutés et des solvants,
- Les caractéristiques de la surface membranaire,
- Les matériaux membranaires. L'hydrodynamique du module.
- La distribution de la taille des pores.

#### VIII-2- Polarisation de la concentration

L'accumulation des solutés retenus à la surface de la membrane entraîne le phénomène de polarisation de concentration [25], se qui provoque une augmentation de concentration de soluté à cette surface [34].

Quand la force motrice est interrompue et le flux de perméat étouffé, la polarisation de concentration est invisible [33].

En supposant que la concentration vraie est de façon unidirectionnelle selon un axe perpendiculaire à la membrane, le flux total du perméat est la somme du flux rétro-diffusif et du flux convectif [26].

## **IX-Nettoyage**

Pour éliminer les éléments colmatants, il faut faire un nettoyage par produit chimique (acides et bases) et /ou nettoyage physique (ou mécanique) et /ou par l'utilisation d'une solution de nettoyage spécifique contenant des détergents appropriés [30].

### **IX-1- Nettoyage physique (mécanique)**

Le nettoyage physique sert à retirer et décoller la matière accumulée sur la membrane.

Le lavage à contre-courant est la procédure la plus courante: une partie du perméat passe à travers la membrane dans le sens inverse de l'écoulement.

Cela nécessite une membrane qui doit supporter physiquement le gradient de pression inversé, d'autres pratiques utilisent des écoulements pulsés.

Le lavage air / gaz : sert à injecter l'air ou le gaz dans la membrane [30].

En cas de non restauration complète de la membrane, le nettoyage chimique est nécessaire.

### **IX-2-Nettoyage chimique**

Le nettoyage chimique contient deux parties de nettoyage acide et basique ainsi que le rinçage.

Le lavage acide est utilisé pour solubiliser les couches d'entartrages des oxydes métalliques et ainsi éviter la formation d'hydroxydes insolubles difficiles à éliminer [30].

Le lavage alcalin a pour but d'hydrolyser la silice, les colloïdes inorganiques et la matière organique et biologique.

Les tensioactifs sont aussi utilisés comme solutions de nettoyage, ils servent à

:

- (1) déplacer les éléments colmatant dans la surface,
- (2) émulsionnées les huiles,
- (3) la solubilisation des éléments hydrophobes [30].

Par exemple pour les membranes polyéther sulfone le Tween 20 est utilisé pour le nettoyage.

## **X- Applications**

- ◆ Avec les techniques membranaires, la séparation des gaz est plus économique.
- ◆ Les procédés membranaires sont meilleurs pour l'environnement, car ils fonctionnent sans produits chimiques.
- ◆ Sont faciles et efficaces par rapport à d'autres techniques.
- ◆ Un faible coût d'investissement pour leurs systèmes.
- ◆ Les membranes ne nécessitent pas de régénération fréquente.
- ◆ La détermination de divers composés .

**Références**

- [1] J. Mallevalle, P.E. Odendaal, M.R. Wiesner; The emergence of membranes in water and waste water treatment, In: Water treatment Membranes Process, Chapitre 1, McGraw-Hill, p10, 1996.
- [2] P. Bacchin; Principes de base des Technologies à Membranes. 2<sup>eme</sup> Ecole d'Eté Franco-Maghrébine" Sciences et Technologies \_a Membranes ", Sep 2005, p9.
- [3] R. Audinos ; Les membranes artificielles Ed, Presses universitaires de France, Paris, p127 ,1983.
- [4] P. Aptel, P. Moulin, F. Quemeneur ; Microfiltration et ultrafiltration: conduite des Essais pilotes, Lavoisier, Ed, p100, 2002.
- [5] J.J. Bimbenet, D. Albert, T. Gilles ; génie des procédés alimentaires; Des bases aux applications, Ed, 2002.
- [6] A.I. Schäfer, A.G. Fane, T.D. Waite (Eds.); Nanofiltration: Principles and Applications. Elsevier, Oxford, UK , p 560,2005.
- [7] A. Bouroche, M. Le bras; techniques de séparation par membranes ; Vocabulaires Français – Anglais – Allemand, Ed, p 62, 1994.
- [8] P.Marty; traitement des effluents par filtration membranaires; industries alimentaires &Agricoles, Ed, 1999.
- [9] R.D .Noble, S.A. Stern; Membrane séparations technologie: principales and applications, Elsevier science B.V,Ed1, p738,1995.
- [10] P.Aimar, G.Daufin, F.Rene; les séparations à membranes dans les procédés de l'industrie alimentaire, technique et documentation, lavoisier,p592, 1998.
- [11] L. C. Juang, D. H. Tseng, H.Y. Lin; Membrane processes for water Reuse from the effluent of industrial park waste water treatment plant: a study on Flux and fouling of membrane,Desalination, 202,302-309, 2007
- [12] A.S. Snyder, S.Adham, A. M. Redding, F.S. Cannon, J. Decarolis, J. Oppenheiner, E. C. Wert, Y. Yoon; Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine Disruptors and pharmaceuticals,Desalination, 202, 156-181,2007.
- [13] C. Bardot, M. Carles, M. Desplantes, L. Schrive, Membrane d'osmose inverse ou de nanofiltration et son procédé de fabrication, Brevet Français n°90 13031, 1990
- [14] R. Audinos, P.Isoard ; Glossaire des termes techniques des procédés à membrane. Société française de filtration, Ed, p142, 1986.

- [15] J. M. Berland, C. Juery, Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Ed, p71 2002.
- [16] W.SCH-LE, *Thermodynamique industrielle*, 4<sup>e</sup> édition, vol. 1, Berlin, 1921
- [17] G. Vernois. Traitement du petit-lait par osmose inverse. Le Lait, INRA Editions, 1969, 49 (489 490), pp.605-614.
- [18] S.Sourirajan; Reverse Osmosis, Logos press and Elek books limited, London,p 580,1970.
- [19] A. S. Michaels, Progress in separation and purification (vol. I), E. S. Perry Ed., Interscience, New York, p.297,1968.
- [20] K. Mehiguene, Y. Garba, S. Taha, N. Gondrexon, G. Dorange; Influence of operating conditions on the retention of copper and cadmium in aqueous solutions by nanofiltration: experimental results and modelling, Separation and purification technology, 15,181-187,1999.
- [21] S. Bouranene, P. Fievet, A. Szymczyk, M. El-Hadi Samar, A. Vidonne; Influence of operating conditions on the rejection of cobalt and lead ions in aqueous solutions by a nanofiltration polyamide membrane, Journal of membrane Science, 325, 150–157,2008.
- [22] B. Al-Rashdi, C. Somerfield, N. Hilal; Heavy metals removal using adsorption and nanofiltration techniques, Separation and purification Reviews, 40,209–259,2011.
- [23] S.W. Lin, S.P. Sicairos, R.M.F. Navarro; Preparation, characterization and salt rejection of negatively charged polyamide nanofiltration membranes,Journal of the Mexican chemical society, 51, 129–135 ,2007.
- [24] M.Jaffrin ; procédés de filtration membranaire ,1<sup>er</sup> édition, Bookboon, 2014, p75.
- [25] R. Van Reis, A. Zydney; Bioprocess membrane technology, Journal of Membrane Science 297, 16–50, 2007.
- [26] F. Blatt, A. Dravid, A. S.Michaels, L.Nelsen ; Solute polarization and cake formation in membrane ultrafiltration: causes, consequences, and control techniques, Membrane science and technology, 47–97,1970.
- [27] J.P.Brun; Procédés de séparation par membrane ;transport,techniques membranaires,application, Masson Paris Milan Barcelone Mexico, 1989, p 88-136.
- [28] P.Aptel, C.A.Buckley; Categories of membrane operations, In: Water treatment Membrane Process, Chapitre 2, McGraw-Hill, 1996
- [29] M.Metaiche; Technology membranaire, Université de Bouira, p83, Ed, 2014.
- [30] C. Charcosset; Principles on membrane and membrane processes, Membrane Processes in Biotechnologies and Pharmaceutics, p335, Ed ,2012 Amsterdam, Elsevier, 1–41.

- 
- [31] J.N.Jokinen, M.Nystrom; Comparison of membrane separation Processes in the internal purification of paper mill water, *Journal of Membrane Science*. 119,99-115,1996
- [32] P. R.Babu, V. G Gaikar; membrane characteristics as determinant in fouling of Ultrafiltration membranes; *Separation and Purification Technology*, 24,23–34, 2001
- [33] Z. F. Cui, Y. Jiang, R. W. Field; Fundamentals of pressure-driven membrane separation processes. *Membrane Technology: A Practical Guide to Membrane Technology and Applications in Food and Bioprocessing*, Butterworth–Heinemann, Elsevier, UK, 12, 2010, p18.
- [34] A. G. Fane, C. Tang, R. Wang; Membrane technology for water: microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, and reverse osmosis, *Treatise on Water Science*, 301-335, 2011.

*Chapitre I I :*

*Aperçu général sur les métaux lourds  
et les terres rares*

## **I-Introduction**

Les métaux lourds et les terres rares sont considérés indispensables dans l'industrie au vue de leurs larges applications dans les secteurs industriels. Lorsqu'ils sont rejetés dans l'environnement sans traitement, ils s'accumulent dans le sol et dans les eaux et finalement, les concentrations en métaux lourds et en terres rares vont augmenter dans le sol, chez l'homme et les animaux

## **II- Impact des métaux lourds**

### **II-1- Généralité sur les métaux lourds**

Les métaux lourds sont les éléments chimiques qui ont une masse volumique qui dépasse  $5 \text{ g/cm}^3$ , et un numéro atomique élevé. Les métaux lourds ont des caractéristiques de dureté et de malléabilité, sont de bons conducteurs de chaleur et d'électricité, et forment plusieurs alliages par combinaison avec d'autres éléments [1].

**Tableau 1: Table périodique des éléments (l'encadrement indique les éléments étudiés lors de ce travail).**

# TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

**Legend:**  
 Z ← Numéro atomique  
 M ← Masse molaire atomique (g.mol<sup>-1</sup>)  
 X ← Symbole atomique  
 Nom ← Famille

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogène	2 He Hélium	3 Li Lithium	4 Be Béryllium	5 B Bore	6 C Carbone	7 N Azote	8 O Oxygène	9 F Fluore	10 Ne Néon	11 Na Sodium	12 Mg Magnésium	13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Phosphore	16 S Soufre	17 Cl Chlore	18 Ar Argon
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titane	23 V Vanadium	24 Cr Chrome	25 Mn Manganèse	26 Fe Fer	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Cuivre	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Sélénium	35 Br Brome	36 Kr Krypton
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdène	43 Tc Technétium	44 Ru Ruthénium	45 Rh Rhodium	46 Pd Paladium	47 Ag Argent	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Étain	51 Sb Antimoine	52 Te Tellure	53 I Iode	54 Xe Xénon
55 Cs Césium	56 Ba Baryum	57 La Lanthane	58 Ce Cérite	59 Pr Praseodyme	60 Nd Néodyme	61 Pm Prométhée	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutétium	
87 Fr Francium	88 Ra Radium	89 Ac Actinium	90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Americium	96 Cm Curium	97 Bk Berkélium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Moscovium	102 No Nobelium	103 Lw Lawrencium	
104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og	119 Uue	120 Uub	

Marie Curie (1867-1935) a été la première femme à recevoir le prix Nobel de chimie et de physique. Elle a découvert, avec son mari Pierre, les éléments radioactifs polonium et radium. Elle a également travaillé sur la radioactivité et a reçu le prix Nobel de chimie en 1911 pour ses travaux sur les isotopes.

## II-2-Notion de toxicologie

La toxicité des métaux est classée en fonction de leur nécessité pour les organismes vivants car certains métaux sont essentiels aux processus biologiques tels que Cu, Ni, Co, Fe, ..., mais sont dangereux à de grandes concentrations, D'autres sont nocifs pour la santé même à faible dose comme c'est le cas de Pb, Sb, Cd, Hg...[2-3].

## II-3- Comportements et utilisations de métaux

### II-3-1-Chrome

#### II-3-1-1-Historique

Le nom chrome vient du mot grec "khroma" qui signifie «couleur », dans le minerai de plomb rouge (crocoite). En 1797 le chrome à été découvert par le chimiste Nicolas Louis Vauquelin. Des quantités très importantes de chrome se trouvent dans des minéraux comme: la chromatite ( $\text{CaCrO}_4$ ), la crocoite ( $\text{PbCrO}_4$ ) et la chromite ( $\text{FeCrO}_4$ ). Il se trouve sous forme de complexes et il est accompagné avec le fer, le plomb ou l'oxygène [4].

#### II-3-1-2-Propriétés physico-chimiques

C'est un métal dur, de symbole atomique Cr et de couleur gris acier-argenté ; élément de masse molaire  $M= 51,996 \text{ g/mol}$  et numéro atomique 24. Pour l'extraction du chrome contenu dans les minerais, il faut le transformer en chromate puis en bichromate et enfin en oxyde. Le chrome possède une résistance au ternissement et à la corrosion [4]. Les deux formes les plus stables du chrome sont la forme trivalente Cr (III) et la forme hexavalent Cr (VI) [4].

#### II-3-1-3-Toxicité

À l'état de trace, le chrome trivalent Cr(III) est nécessaire dans les transformations biochimiques, mais il peut causer des problèmes de santé. Quelque soit la concentration, la forme hexavalent est cancérigène [5].

#### **II-3-1-4-Utilisation**

Le chrome est très utilisé dans différentes applications, particulièrement dans l'industrie métallurgique, dans les activités chimiques et aussi dans l'industrie réfractaire [6].

#### **II-3-2-Cadmium**

##### **II-3-2-1 Historique**

Le cadmium a été découvert par le médecin chimiste suédois Magnus Martin Pontin en 1809, mais c'est en 1809 que le cadmium a été préparé en 1817 pour la première fois par l'Allemand Friedrich Stromeyer, Le nom cadmium vient du mot latin "cadmia" [7].

##### **II-3-2-2 Propriétés physico-chimiques**

C'est un élément chimique de symbole atomique (Cd), de couleur argentée avec des teintes de bleu, lustré, de groupe 12 et la période 5, une masse atomique 112,4 g/mol, un numéro atomique 48 et une masse volumique de 8,7 g/cm<sup>3</sup> [7]. C'est un élément, mou et malléable, présent sous forme d'impureté dans divers minerais, dans la croûte terrestre il se trouve à des concentrations de 1- 2 ppm.

La Sphalérite (ZnS), la greenockite (CdS) et l'Otavite (CdCO<sub>3</sub>) sont les minéraux contenant du cadmium [8].

Dans l'environnement, le cadmium se trouve à son état d'oxydation +2 [7].

##### **II-3-2-3 Toxicité du cadmium**

Le cadmium est responsable de troubles gastro-intestinaux et de troubles pulmonaires graves, le cadmium est principalement stocké dans les reins et le foie, avec l'âge la concentration du cadmium augmente dans les tissus et entraîne des défauts génétiques, En 1993 l'International Agency for Research on Cancer (IARC) a classé le cadmium comme élément cancérigène et génotoxique [7].

#### II-3-2-4 Utilisation

Le cadmium trouve plusieurs applications industrielles et joue un rôle important à savoir : 75% dans les batteries, 12% dans les pigments, 8% dans le cadmiage, 4% dans les stabilisateurs, et 1% autres [8].

#### II-3-3-Plomb

##### II-3-3-1 Historique

Depuis 5000 ans le plomb a été utilisé, l'exploitation de ce métal a augmenté avec la révolution industrielle [9].

##### II-3-3-2 Propriétés physico-chimiques

C'est un métal de symbole atomique (Pb), flexible et malléable, de couleur grise argentée, élément chimique de numéro atomique 82 et de masse molaire  $M=207,21\text{g/mol}$ . Le plomb fond à  $327\text{ }^\circ\text{C}$ .

Les minéraux contenant du plomb sont la galène (Pb S), l'anglésite (PbSO<sub>4</sub>) et la cérusite (PbCO<sub>3</sub>) [9,10].

La totalité des composés du plomb ne sont pas volatils et sont peu solubles dans l'eau [8].

##### II-3-3-3 Toxicité

L'accumulation du plomb chez les enfants provoque la diminution des capacités d'apprendre, cela est dû à l'effet du plomb sur le système nerveux.

Le plomb peut se fixer dans les poumons, le foie, le cerveau, les dents, les cheveux et aussi dans les ongles.

Les sels de plomb s'accumulent au niveau de l'os et le sang [9].

##### II-3-3-4 Utilisation

La grande utilisation du plomb métallique est dans les batteries d'automobile avec un pourcentage de 65 à 70%, le reste est dans les radiateurs d'automobiles, enrobage de câbles, les alliages,.....

Les dérivés du plomb sont utilisés l'industrie cosmétique, les peintures, la teinture du coton...) [9].

### II-3-4-Cuivre

#### II-3-4-1 Historique

Depuis longtemps, et en raison de ses nombreuses propriétés le cuivre est très utilisé. Les premières utilisations du cuivre sont rassemblées à la fabrication d'objets comme les pointes de flèches au néolithique.

A l'âge de bronze c'est-à-dire 3500 avant notre ère, l'alliage de cuivre a connu plusieurs utilisations [11].

#### II-3-4-2 Propriétés physico-chimiques

C'est un métal malléable et ductile, de symbole atomique (Cu), possède une conductivité thermique et électrique élevées. Le cuivre est un élément chimique de nombre atomique 29 et de masse atomique égale à 63,546 (g/mol), avec une densité  $d=8,96$  (g/cm<sup>3</sup>) pour un cristal, le cuivre fond à 1083 °C.

Le cuivre se trouve sous la forme d'oxydes : mélancolise (CuO), cuprite (Cu<sub>2</sub>O), et de sulfures : chalcopirite (CuFeS<sub>2</sub>), covelline (CuS), et de carbonate : azurite (2CuCO<sub>3</sub>, Cu(OH)<sub>2</sub>) [12].

Le cuivre naturel possède 11 isotopes, et est constitué de deux isotopes majoritaires de <sup>63</sup>Cu et de <sup>65</sup>Cu non radioactifs.

Le cuivre à quatre états d'oxydation (0, +1, +2, +3), la stabilité relative de chaque état d'oxydation est très sensible à l'environnement [12].

#### II-3-4-3 Toxicité

Chez l'homme, le cuivre est nocif à concentration élevée, en particulier sous sa forme oxyde. L'exposition prolongée au cuivre provoque des désordres sur la santé [13].

#### II-3-4-4 Utilisation

Le cuivre est le plus employé à cause de sa conductivité électrique et thermique élevées. Le cuivre est utilisé dans la production des divers alliages : avec l'étain (bronze), avec le zinc (laiton), alliages avec l'argent et l'or (joaillerie) [13].

### **II-3-5 Nickel**

#### **II-3-5-1 Historique**

Le nickel a été découvert par Axel Frederick Cronstedt en 1751, mais au début du 20<sup>ème</sup> siècle les premiers procédés thermiques de raffinage ont été développés [14].

#### **II-3-5-2 Propriétés physico-chimiques**

C'est un métal de symbole atomique (Ni), de couleur blanc argente, dur, malléable et ductile, c'est un élément de numéro atomique 28 et masse atomique 58 g/mol, et un métal de transition [14].

Le nickel possède cinq isotopes stables et sept isotopes radioactifs, et plusieurs états d'oxydation qui peuvent aller du degré 0 au degré (+4).

L'état d'oxydation le plus courant est le degré (+2) [14].

#### **II-3-5-3 Toxicité**

Le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a désigné le nickel comme cancérigène, une exposition chronique au nickel cause le cancer du poumon et aussi l'allergie [14].

#### **II-3-5-4 Utilisation**

Le nickel est exploité dans les secteurs : industriel, militaire, transport, maritime, architecture et produits destinés au public, et également utilisé dans la composition de plusieurs alliages et les traitements de surfaces [14].

### **II-3-6- Zinc**

#### **II-43-6-1 Historique**

Le zinc métallique a été découvert en 1746 par Marggraf, avant l'identification du zinc ses minerais sont utilisés dans la production du laiton [15].

#### **II-3-6-2 Propriétés physico-chimiques**

C'est un métal ductile, de couleur blanc bleuâtre, de symbole atomique (Zn), masse atomique 65 g/mol et numéro atomique 30, fond à 420 °C [15].

Le zinc se trouve dans plusieurs minerais tels que : la calamine (silicate), la sphalérite (sulfure), la franklinite (zinc, oxyde de fer, manganèse) et la smithsonite (carbonate) [15].

### **II-3-6-3 Toxicité**

C'est un élément nutritif essentiel pour les êtres humains et les animaux, mais une forte concentration de zinc peut causer une toxicité aigue, manifestée par la rigidité musculaire, des vomissements et des nausées [15].

### **II-3-6-4 Utilisation**

Le zinc est utilisé dans : les aciers, la fabrication de piles, la galvanisation du fer, les composés de zinc sont employés aussi dans les domaines de : peintures, cosmétiques, plastiques, dispositifs électroniques [15].

## **II-3-7 Fer**

### **II-3-7-1 Historique**

Dès le IIe millénaire avant notre ère, le fer a été disponible dans l'Anatolie chez les Hittites. C'est le métal le plus commun, ce métal est tiré du sous-sol et aussi l'un des métaux les plus importants. On le trouve dans notre sang. Avec le fer on peut faire de l'acier. Il peut être liquide, solide ou gazeux. La magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et l'hématite rouge ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sont les minéraux de fer les plus importants dans l'industrie [15].

### **II-3-7-2 Propriété physico-chimique**

C'est un métal très ductile, blanc argent, de masse atomique 55 g/mol et de numéro atomique 26. Le fer est plus lourd que l'eau à cause de sa masse volumique. Ce métal fond à 1540 °C, il peut être magnétique, est appelé ferromagnétique.

Dans la nature, le fer possède plusieurs isotopes dont quatre radioactifs ( $^{52}\text{Fe}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Fe}$ ) et quatre stables ( $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{58}\text{Fe}$ ), en fonction de la température le fer change sa forme cristalline ; il est cubique centré il devient cubique à face centré à haute température [16].

### **II-3-7-3 Toxicité**

Le fer est important dans l'hémoglobine, il peut provoquer des problèmes de rétines s'il demeure dans les tissus, l'inhalation des vapeurs d'oxyde de fer pour une longue durée augmente la possibilité de cancer du poumon [15].

### **II-3-7-4 Utilisation**

Le fer a plusieurs applications, il se trouve dans les bâtiments, les véhicules de transport, il entre aussi dans la production des machines, le fer est impliqué aussi dans la fabrication de médicaments contre l'anémie. Le problème majeur du fer est qu'il rouille [15].

## **II-3-8 Cobalt**

### **II-3-8-1 Historique**

Le cobalt a été isolé par le chimiste Suédois Georg Brandt en 1735, le nom cobalt vient du nom allemand kobold. Se présente en quantité infime dans le sol, environ 8mg/Kg.

### **II-3-8-2 Propriété physico-chimique**

C'est un élément métallique de symbole Co, et de masse atomique égale à 58,93g/mol. Le cobalt fond à 1495 °C, son point de d'ébullition à 1atm est de 2900 °C. C'est un métal dur et brillant de symbole atomique (Co), et de couleur gris acier ou noir.

Les états d'oxydation du Cobalt sont : +2 et +3, l'état+1 est aussi observé. Les principaux minerais de cobalt sont des arséniures : la smaltite (appelé aussi skutterudite) ( $\text{CoAs}_2$ ) et la cobaltite ( $\text{CoAsS}$ ), l'érythrine ( $\text{Co}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) et la linnaeite ( $\text{Co}_2\text{S}_4$ ).

### **II-3-8-3 Toxicité**

L'inhalation des poussières de cobalt induit des effets nocifs pour le système intestinal et la gorge, l'activité de la glande thyroïde est ralentie par l'adsorption excessive de doses de cobalt.

#### II-3-8-4 Utilisation

Le cobalt est utilisé dans, les accumulateurs de type lithium-ion, la radiothérapie, les alliages et aussi comme agent séchant dans la peinture.

### III Impact des terres rares

#### III-1 Généralité sur les terres rares

Dans le tableau périodique, il y a un groupe d'éléments chimiques métalliques formé par le scandium (Sc), l'yttrium (Y), et les 15 lanthanides avec des numéros atomiques entre 51 et 71, (le lanthane (La), le cérium (Ce), le praséodyme (Pr), le néodyme (Nd), le prométhéum (Pm), le samarium (Sm), l'euprotium (Eu), le gadolinium (Gd), le terbium (Tb), le dysprosium (Dy), l'holmium (Ho), l'erbium (Er), le thulium (Tm), l'ytterbium (Yb) et le lutétium (Lu)) [17].

Ce groupe est appelé "terres rares". Cette appellation est à cause de la concentration commerciale des terres rares qui est rentable [18].

En fonction de la masse atomique il y a deux catégories de terres rares, les terres rares légères (les terres cériques) qui sont : lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, prométhéum, samarium, l'euprotium, et les terres rares lourdes, (les terres yttriques) qui sont les autres lanthanides [18,19].

#### III-2 Toxicité des terres rares

Les terres rares sont peu absorbées par l'appareil digestif.

Les terres rares peuvent mettre des années avant d'être éliminées car ayant la tendance de se concentrer dans le squelette et le foie.

Les poussières de terres rares en quantité élevée provoquent les pneumonies chimiques aiguës et les bronchites [20].

### III-3 Généralités sur le Lanthane

#### III-3-1 Historique

En 1838 le chimiste minéralogiste suédois Mosande a découvert le lanthane. Le nom lanthane vient du nom "lanthanein" qui signifie "cacher".

Dans la série des lanthanides, le lanthane est le premier élément, c'est la raison pour laquelle on les appelle les lanthanides [21].

#### III-3-2 Propriété physico-chimique

C'est un métal gris-blanc, ductile, doux et malléable, un élément chimique de symbole atomique (La), de masse atomique 138,91 g/mol, de nombre atomique égale à 57, et de masse volumique 6,18 g/cm<sup>3</sup> à 20 °C. Le lanthane fond à 920 °C [21].

Le lanthane est le 28 ème élément le plus abondant, et se trouve dans les minéraux de : la bastnäsite ((Ce,La, Th, Nd,Y)(CO<sub>3</sub>)F) et la monazite ((Ce, La, Th, Nd, Y) PO<sub>4</sub>).

L'ion La<sup>3+</sup> a un caractère acide, selon la classification de Pearson des acides et des bases.

Le lanthane réagit avec les oxydants et s'enflamme facilement, au contact de l'air le lanthane s'oxyde.

#### III-3-3 Utilisations

- La fabrication des piles rechargeables à hydrure métallique de nickel-lanthane,
- les alliages employés dans les pierres de briquet,
- la microscopie électronique comme cathodes pour détecter les neutrons et les rayons gamma,
- Dans le domaine médical sous forme de comprimés à croquer chez les patients souffrant d'insuffisance rénale chronique,
- Dans les fibres optiques, pour augmenter la vitesse de transmission des lentilles de télescopes, appareil photo, jumelles [22].

**III-3-4 Toxicité et impact sur l'environnement**

- L'inhalation des vapeurs et les gaz provoque des embolies pulmonaires [22].
- L'accumulation dans le foie.
- La diminution de degré d'intelligence chez les enfants habitants dans les régions polluées par ce métal.
- Le lanthane a un effet négatif sur la conduction du flux nerveux dans le cerveau .
- L'accumulation de lanthane dans le sol et dans l'eau provoque l'augmentation de la concentration de lanthane dans le sol et par conséquent des dommages observés au niveau des membranes cellulaires chez les animaux vivant dans l'eau, ce qui influence négativement le fonctionnement du système nerveux [22].

## Références

- [1] Rainbow, P.S., 2007. Trace metal bioaccumulation: Models, metabolic availability and toxicity. *Environ. Int.* 33, 576-582
- [2] Miquel, M. (2001). Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (Dir.). Rapport Sénat n°261: 360.
- [3] Chiffolleau, J. F., D. Auger, E. Chartier, P. Michel, I. Truquet, A. Ficht, J. L. Gonzalez et L. A. Romana (2001). "Spatiotemporal changes in Cadmium contamination in the Seine estuary (France)." *Estuaries* 24(6B): 1029-1040.
- [4] Risikesh Thakur, G. D. Sharma, B. S. Dwivedi, S. K. Khatik, Jr. of *Industrial Pollution Control*, 23 (2) (2007) 209-215.
- [5] A. K. Shanker, C. Cervantes, H. Loza Tavera, S. Avudainayagam, *Environment International*, 31 (2005)739-753.
- [6] I. Y. R. Adamson, D. H. Bowden, 1978 in: *Concepts In Inhalation Toxicology* Par Roger O. McClellan.
- [7] P. Andujar, L. Bensefa-Colas, A. Descatha; Intoxication aiguë et chronique au cadmium, *La Revue de médecine interne*, 3,1107–115, 2010.
- [8] M. Bisson, R. Diderich, N. Houeix; Cadmium et ses dérivés, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, INERIS, 2011.
- [9] D.M.Roundhill; Novel strategies for the removal of toxic metals from soils and waters, *Journal of chemical education*, 81: 275-282, 2004.
- [10] E.C. Banks , L.E.Ferretti,D.W.Shucard; Effects of low level lead exposure on cognitive function in children: a review of behavioral, neuropsychological and biological evidence, *Neurotoxicology* ,18:237-81,1997.
- [11] L.Dommange, J.Flahaud,Précis de chimie générale et minérale.Tome 2. Cu, 1984, 471.
- [12] R. Prunet , D.Bourdin, D.PrévotEAU ; Structure de la matière (Chimie inorganique ), Sciences et technologies de laboratoire, Edition 1996.
- [13] ATSDR, Toxicological Profiles for copper. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S department of Health and Human Services, Public Health Services, 1990.

- [14] J.M.Brignon, A.Gouzy , Soleille S., Nickel et principaux composés I N E R I S, 4, 2006, 21-22.
- [15] O.Abdelrahime ,Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de D<sub>2</sub>EHPA/TOPO et par l'acide polyethleniminemethylene phosphonique,étude comparative, Thèse en chimie physique ,2006,p153
- [16] F.Bréchignac ,G.Deville-Cavelin;fiche radionucléide Fer 59 et environnement, Ed, 2002.
- [17] A. Jordens, Y.P. Cheng, K.E. Waters; A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals, Minerals Engineering, 41, 97-114,2013.
- [18] K. Champagne ; Maîtrise en Environnement : Cadre de référence sur l'exploitation des terres rares au Québec selon le développement durable,Université de Sherbrooke,2014,p137.
- [19] A. Chakhmouradian, F. Wall; Rare earth elements: Minerals, mines, magnets (and more), Elements: An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry, and Petrology, 5 (8), 333-340, 2012.
- [20] K. Bru, P. Christmann, J.F. Labbé, G. Lefebvre ; Panorama 2014 du marché des Terres Rares, Rapport public, BRGM/RP-65330-FR, 194,2015.
- [21] A. Jordens, Y.P. Cheng, K.E. Waters, A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals, Minerals Engineering, 41, (2013), 97-114.
- [22] K. Bru, P. Christmann, J.F. Labbé, G. Lefebvre, Panorama 2014 du marché des Terres Rares, Rapport public, BRGM/RP-65330-FR, (2015),194.

*Chapitre I. I. I.*  
*Matériels et Méthodes*

## I-INTRODUCTION

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées en termes d'extraction d'un rejet industriel par nanofiltration et par osmose inverse, l'extraction du lanthane (III) puis l'extraction de son mélange avec le fer (III) par nanofiltration et l'extraction du fer (III) et cuivre (II) et leurs mélanges par nanofiltration, ainsi que les méthodes d'analyse utilisées.

Ce travail étudie différents effets, qui sont:

- ✓ La perméabilité membranaire de NF et OI,
- ✓ Effet de la concentration,
- ✓ Effet de la pression,
- ✓ Effet du pH.

## II-Réactifs chimiques

-Rejet industriel (RI/02/RMBc/12.07.19a) de composition suivante : Ni 10,92 ppm, Co & Cu 4,410 ppm, Pb 29,47 ppm, Cd 2,960 ppm, Zn 21,20 ppm, Cr 357,7 ppm & Fe 503,3 ppm.

-Hydroxyde de sodium (NaOH) et l'acide chlorhydrique (38%) (HCl) fourni par Sigma Aldrich.

-Chlorure de Chrome hexahydraté très pur ( $\text{Cr Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) fourni par MERCK M=266,45 g/mol

-Chlorure de cobalt hexahydraté ( $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) fourni par Fluka chemika M= 237,93 g/mol.

-Nitrate de cadmium pur ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ) fourni par WINDSOR LABORATOIRES LIMITED M= 236,42 g/mol.

-Nitrate de Zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) fourni par sigma Aldrich M=297,49 g/mol.

-Nitrate de Nickel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) fourni par CARLO ERBA M=290,81 g/mol.

-Nitrate de lanthane ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) fourni par CARLO ERBA M=432,9 g/mol.

-Acide nitrique (69%) fourni par Sigma Aldrich.

-Etalon synthétique de  $\text{Fe}^{3+}$  et de  $\text{Cu}^{2+}$ .

- Arsénazo (III) fourni par MERCK.

- solution Tampon synthétique du pH= 4,0 fourni par VWR CHEMICALS
- Nitrate de fer nanohydraté ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) fourni par Sigma Aldrich M=403,8 g/mol
- Nitrate de cuivre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) fourni par Sigma Aldrich M=187,55 g/mol

### III-Appareillage

Le dosage des métaux a été effectué sur un spectrophotomètre d'absorption atomique (PINA cle 900 H - Perkin Elmer) (figure 9). Un spectrophotomètre UV-Visible type (SPECORD 210/plus) a été utilisé pour le dosage du lanthane (III) (figure 10). Pour les mesures du pH, on a utilisé un pH-mètre (Adwa) muni d'une électrode en verre combinée. Une micro pipette de 100  $\mu\text{L}$ . Pour les mesures de conductivité, on a utilisé un conductimètre (Adwa) muni d'une électrode. Les pesées sont faites à l'aide d'une balance analytique électronique type OHAUS.

Pour l'extraction on a utilisé le pilote MP72 muni d'une membrane de nanofiltration SNTE NF 270-2540 et une membrane d'osmose inverse XLE-2540.



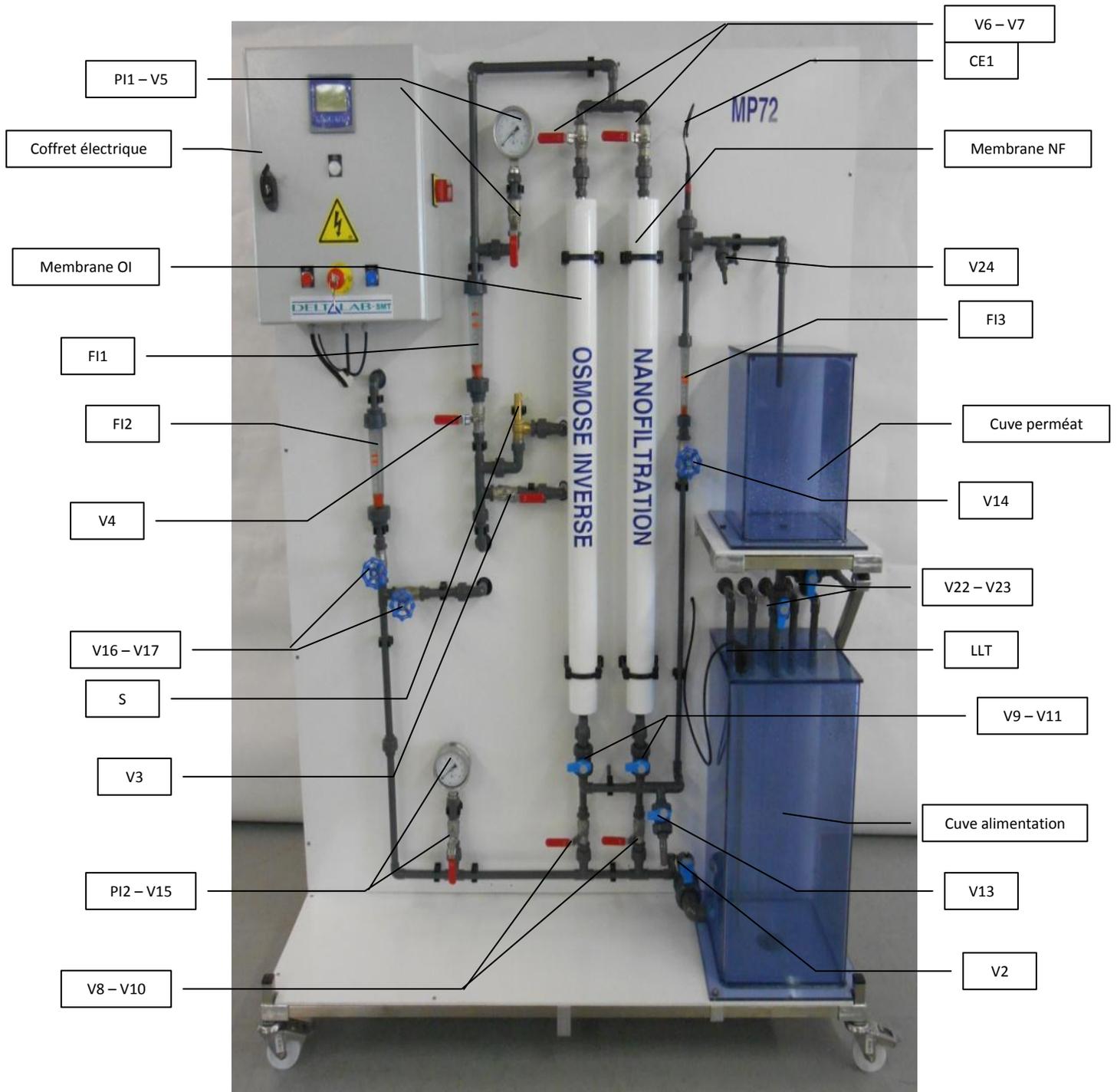
**Figure 9 :** Spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme  
type Perkin Elmer Pin AA clé 900 H.

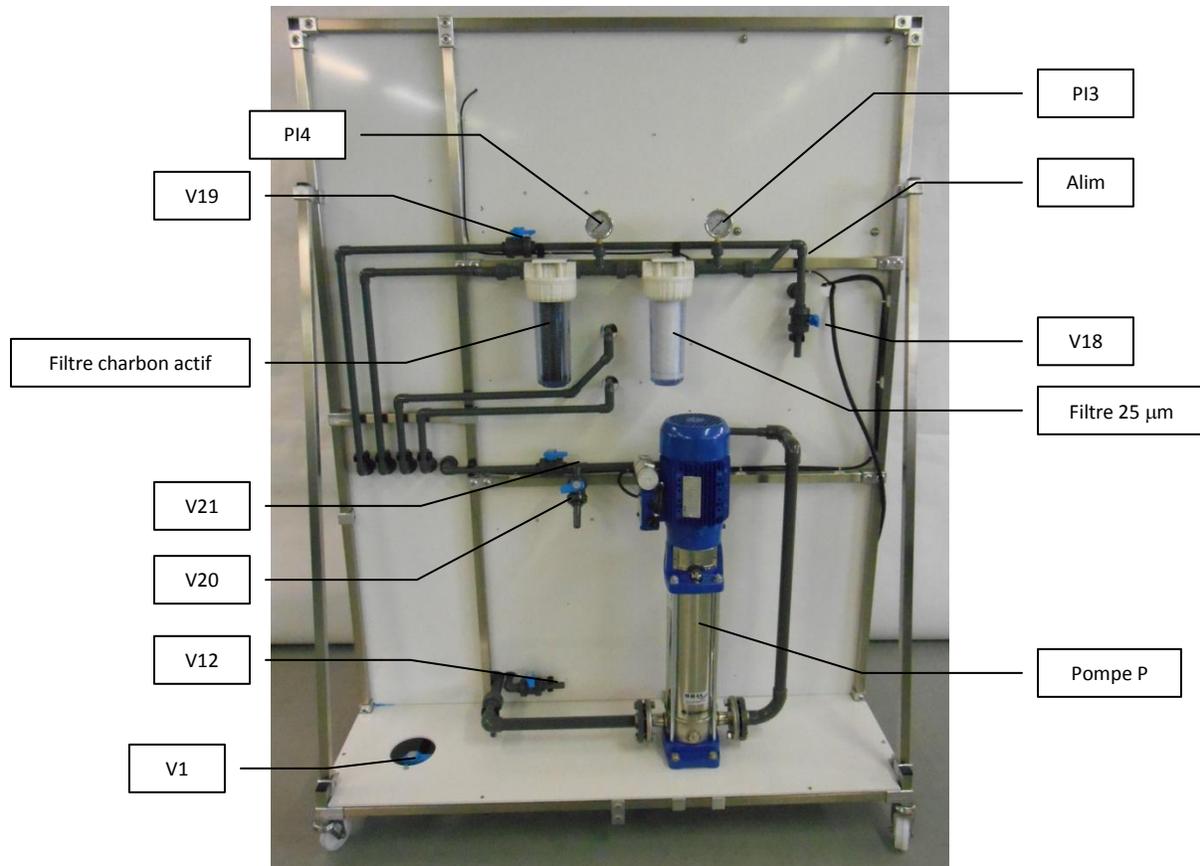


**Figure 10 :** Spectrophotomètre UV-Visible type (SPECORD 210/plus)

### III-1- Procédure de nanofiltration et d'osmose inverse

Le pilote d'extraction est donné dans la figure 11, représentant les deux faces.





**Figure11.** Vues face et arrière du pilote

### III-2- Expériences

#### III-2-1- Fonctionnement général

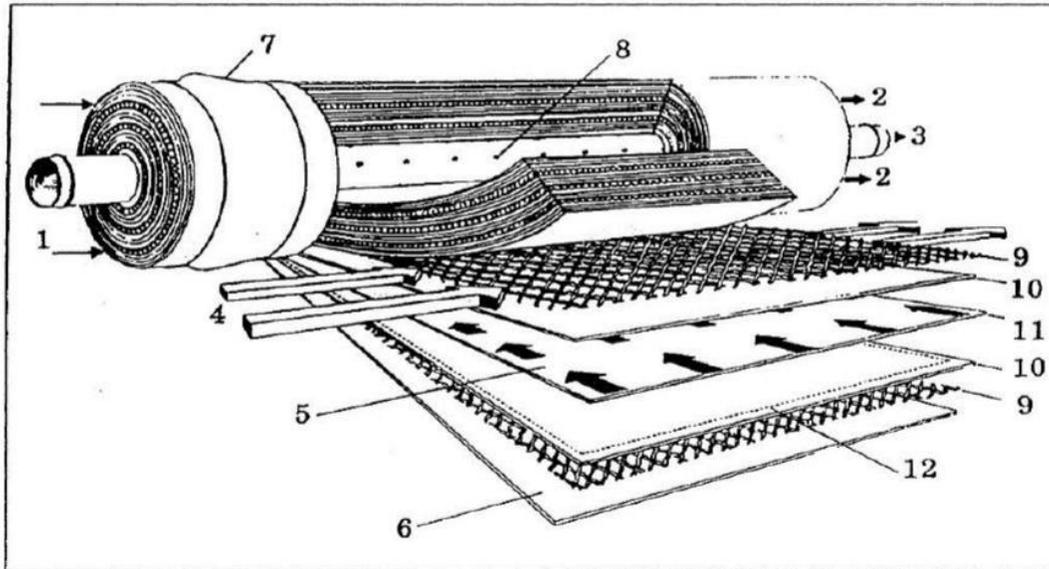
Le circuit enveloppé de deux membranes l'une de nanofiltration et l'autre d'osmose inverse, ces membranes sont alimentées par une pompe. Le circuit est composé de deux cuves en polychlorure de vinyle (PVC) transparentes, la première est la cuve d'alimentation (100 L) contenant la solution à traiter et la deuxième est la cuve du perméat (20L). Pour ce type de traitement, il existe trois types de solutions : solutions d'alimentation, perméat et rétentat.

La pompe s'arrête lorsque le niveau bas de la cuve d'alimentation est atteint.

Le bac d'alimentation est rempli par l'intermédiaire d'un filtre 25  $\mu\text{m}$  et d'un filtre à charbon actif (5 $\mu\text{m}$ ). Le pilote peut fonctionner de manière autonome à partir du bac d'alimentation. Deux manomètres sont situés en amont et en aval des membranes. Les vannes permettent de faire varier les conditions expérimentales.

### III-2-2-Description des membranes

Il s'agit de deux modules membranaires spiralés (figure 12). Les membranes utilisées sont de type polyamide à couches minces, Le tableau 2 résume les caractéristiques physico-chimiques et les conditions d'utilisation de membranes utilisées.



- |   |   |
|---|---|
| 1 - Entrée d'eau.                                 | 8 - Perforations collectant le perméat.   |
| 2 - Sortie du concentrat.                         | 9 - Espaceur.                             |
| 3 - Sortie du perméat.                            | 10 - Membrane.                            |
| 4 - Sens d'écoulement de l'eau brute.             | 11 - Collecteur de perméat.               |
| 5 - Sens d'écoulement du perméat.                 | 12 - Ligne de soudure des deux membranes. |
| 6 - Matériau de protection.                       |   |
| 7 - Joint d'étanchéité entre module et enveloppe. |   |

**Figure 12 .** Description du module membranaire utilisé

**Tableau 2 .** Performances et conditions d'utilisation des membranes.

	Osmose Inverse XLE-2540	Nanofiltration NF270-2540
<b>Caractéristiques physiques</b>		
Longueur (mm)	1016	1016
Diamètre (mm)	61	61
Poids (kg)	1,8	1,8
<b>Limites de fonctionnement</b>		
Pression maximale d'utilisation	41 bars	41 bars
Température maximale d'utilisation	45 °C	45 °C
Tolérance au chlore libre	< 0,1 ppm	< 0,1 ppm
Turbidité maximale à l'entrée	1 NTU	
Plage de pH admissible	2 – 11	2- 11
Débit maximal d'alimentation	1,4 m <sup>3</sup> /h	1,4 m <sup>3</sup> /h
Débit de production (± 15%)	133 L/h	396 L/h
Taux moyen de rejet en sel	99 %	> 97 %
<b>Conditions standard d'utilisation à 25°C, pH=8</b>		
Concentration à l'alimentation NaCl (MgSO <sub>4</sub> )	500 ppm	2000 ppm
Pression d'alimentation	6,9 bar	4,8 bar
Taux de récupération	15 %	15 %

### III-3-Mode opératoire

#### III-3-1-Etude sur le pilote

##### a) Mise en marche

L'expérimentateur doit vérifier que toutes les vannes sont fermées.

- ✓ Allumer le pilote d'un bouton **ON**.
- ✓ Fermer la vanne de vidange **V1**, et par la suite mettre la solution d'alimentation dans la cuve d'alimentation **B1**.
- ✓ Ouvrir la vanne **V2** et fermer la vanne **V22** pour le recyclage du perméat.
- ✓ Ouvrir la vanne **V3** pour le recyclage de la solution d'alimentation dans le bac d'alimentation sans passer par la membrane lors de la mise en route de la pompe.
- ✓ Sélectionner la membrane et ouvrir les vannes.

- V6, V8 et V9 pour l'osmose inverse.
- V7, V10 et V11 pour la nanofiltration.
- ✓ Pour la mise en ligne de la fin du circuit du perméat et le retour du rétentat dans le bac d'alimentation, ouvrir par ordre V14 et V16.
- ✓ Ouvrir la vanne V5 et la vanne V15 pour lire les pressions.
- ✓ Pour faire varier les pressions et les débits, il faut jouer à la fois sur la fermeture de la vanne V3 et sur l'ouverture de la vanne V4.
- ✓ *b) Mise en arrêt*
- ✓ Fermer les vannes V2, V3 puis V4.
- ✓ Appuyer sur le bouton « ARRET ».
- ✓ pour l'évacuation de la solution Ouvrir V1.
- ✓ Fermer toutes les vannes

#### IV- Méthodes d'analyse

##### V-1-Spectrophotomètre d'absorption atomique

Afin de doser les différents métaux (zinc, cuivre, fer, chrome, plomb, nickel, cobalt, cadmium) par SAA, une gamme d'étalons à différentes concentrations a été préparée. Le dosage des métaux par la SAA est réalisé à des longueurs d'onde de 324,75 nm, 248,33 nm, 213,86 nm, 232,00 nm, 240,73 nm, 357,87 nm, 217,00 nm et 228,80nm respectivement pour le cuivre, fer, zinc, nickel, cobalt, chrome, plomb et cadmium.

##### V-2 -Spectrophotomètre UV-Visible

Le spectrophotomètre UV-Visible utilisé est muni de deux cellules (référence et mesure) en quartz et de 1 cm de trajet optique.

Mettre 2 mL de la solution tampon (pH=4) dans un tube à essai, puis ajouter 100 µL de la solution à analyser (solution de lanthane) et 100 µL d'arzenazo (III)  $10^{-3}$  M. Mesurer la bande d'absorbance à la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max} = 660$  nm) par spectrophotométrie UV-Visible [1].

La figure (13) montre la structure du complexe formé (Az(III)-La), de couleur mauve [2].

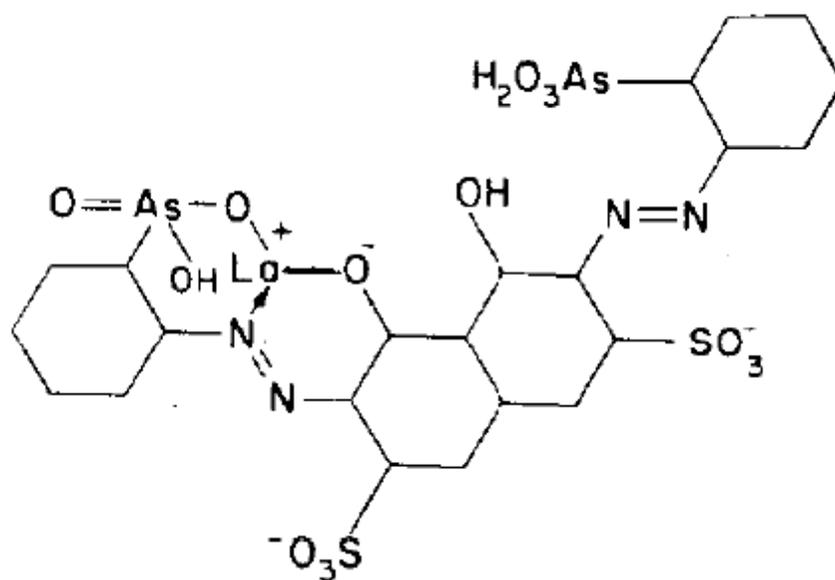


Figure 13. Structure du complexe (Az(III)-La)

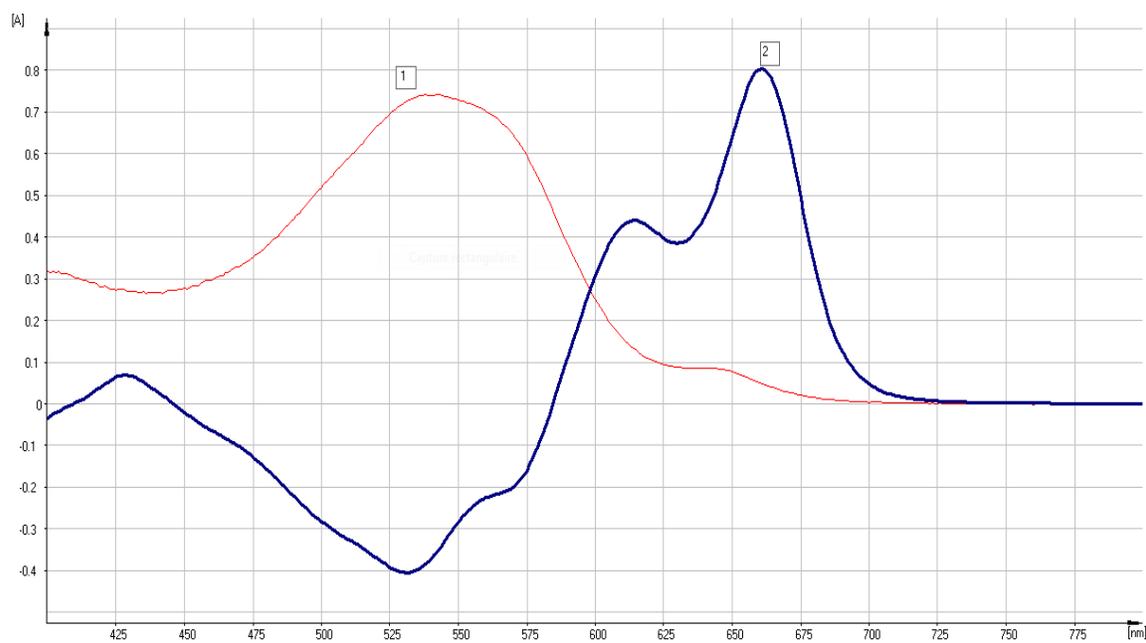


Figure 14 : Spectre Uv-Visible de l'Arsenazo III (1) et de son complexe avec La (III) (2)

**V- Préparation des solutions****V-1-Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane**

Pour cette étude, l'eau distillée est utilisée comme solution d'alimentation. La pression opératoire est variée de 6 à 13,5 bars. Les autres conditions opératoires sont maintenues constantes, on note le débit du perméat pour chaque variation de pression.

**V-2- Extraction de rejet industriel par nanofiltration et osmose inverse.****V-2-1-Effet du pH**

Dans cette expérience, nous avons changé le pH des solutions d'alimentation, par l'ajout de l'acide chlorhydrique ou la soude. Ces solutions ont été destinées à la nanofiltration et à l'osmose inverse sous une pression variée de 6 à 13,5 bars. De même, les débits de perméat et de rétentat ont été mesurés pour chaque variation de pression. Les prélèvements du perméat ont été dosés par la SAA.

**V-2-2 Effet de la concentration**

Dans ces expériences, nous avons changé la concentration de la solution d'alimentation, Ces solutions ont été destinées à la nanofiltration et à l'osmose inverse sous une pression variée de 6 à 13,5 bars. Les débits de perméat et de rétentat ont été mesurés pour chaque variation de pression, les prélèvements du perméat ont été dosés par la SAA.

**V-3-Extraction du lanthane et son mélange avec le fer par nanofiltration****V-3-1-Extraction du lanthane****V-3-1-1- Préparation d'une solution d'Arsénazo (III) à  $10^{-3}$  mol/L**

Dans une fiole jaugée de 200 mL ; 0,164 g d'Arsénazo (III) ( $M= 820,34\text{g/mol}$ ) sont dissous dans l'eau distillée.

**V-3-1-2- Préparation d'une solution de lanthane à 10 ppm**

Dans une fiole jaugée de 5 L, 1,2466g de nitrate de lanthane ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ( $M= 432.9\text{g/mol}$ ) sont dissous dans l'eau. Verser la solution dans la cuve d'alimentation, puis ajouter l'eau jusqu'au volume de 40L.

Ajuster avec quelques millilitres d'acide nitrique ou de soude pour un  $\text{pH}=3$ ,  $\text{pH}=6$  et un  $\text{pH}=9$ .

**V-3-1-3- Préparation d'une solution de lanthane à 55 ppm**

Dans une fiole jaugée de 5 L, 6,8564g de nitrate de lanthane ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ( $M= 432.9\text{g/mol}$ ) sont dissous dans l'eau. Verser la solution dans la cuve d'alimentation, puis ajouter l'eau jusqu'au volume de 40L.

Ajuster avec quelques millilitres d'acide nitrique ou de soude pour un  $\text{pH}=3$ ,  $\text{pH}=6$  et un  $\text{pH}=9$ .

**V-3-1-4- Préparation d'une solution de lanthane à 100 ppm**

Dans une fiole jaugée de 5 L, 12,4660 de nitrate de lanthane ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ( $M= 432.9\text{g/mol}$ ) sont dissous dans l'eau. Verser la solution dans la cuve d'alimentation, puis ajouter l'eau jusqu'au volume de 40L.

Ajuster avec quelques millilitres d'acide nitrique ou de soude pour un  $\text{pH}=3$ ,  $\text{pH}=6$  et un  $\text{pH}=9$ .

**V-3- 2- Extraction du mélange de lanthane et de fer****V-3-2-1- Préparation de mélange équimolaire fer/ lanthane 50 ppm**

Dans une fiole jaugée de 5 L, 6,1037 de nitrate de lanthane ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ( $M= 432.9\text{g/mol}$ ) et 3,6183 g de nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) ( $M= 403.9\text{g/mol}$ ) sont dissous dans l'eau. Verser la solution dans la cuve d'alimentation, puis ajouter l'eau jusqu'au volume de 40L.

Ajuster avec quelques millilitres d'acide nitrique ou de soude pour un  $\text{pH}=3$ ,  $\text{pH}=6$  et un  $\text{pH}=9$ .

**V-3-2-2-Préparation de mélange équimolaire fer/ lanthane 80 ppm**

Dans une fiole jaugée de 5 L, 9,7659 g de nitrate de lanthane ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ( $M= 432.9\text{g/mol}$ ) et 23,1569 g de nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) ( $M= 403.9\text{g/mol}$ ) sont dissous dans l'eau. Verser la solution dans la cuve d'alimentation, puis ajouter l'eau jusqu'au volume de 40L.

Ajuster avec quelques millilitres d'acide nitrique et de soude pour un  $\text{pH}= 3$ ,  $\text{pH}=6$  et un  $\text{pH}=9$ .

**V-3-2-3- Préparation de mélange équimolaire fer/ lanthane 100 ppm**

Dans une fiole jaugée de 5 L, 12,4660 g de nitrate de lanthane ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ( $M= 432.9\text{g/mol}$ ) et 28,9462 g de nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) ( $M= 403.9\text{g/mol}$ ) sont dissous dans l'eau. Verser la solution dans la cuve d'alimentation, puis ajouter l'eau jusqu'au volume de 40L.

Ajuster avec quelques millilitres d'acide nitrique et de soude pour un  $\text{pH}= 3$ ,  $\text{pH}=6$  et un  $\text{pH}=9$ .

**V-4-Extraction du fer (III) et du cuivre (II) et leurs mélanges par nanofiltration****V-4-1-Extraction du fer (III)****V-4-1-1-Préparation d'une solution de nitrate de fer à 4 ppm**

Dans une fiole jaugée de 5 L, 0,2 g de nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ( $M= 404\text{g/mol}$ ) sont dissous dans l'eau. Verser la solution dans la cuve d'alimentation, puis ajouter l'eau jusqu'au volume de 50L.

**V-4-1-2-Préparation d'une solution de nitrate de fer à 100 ppm**

Dans une fiole jaugée de 5 L, 5 g de nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ( $M= 404\text{g/mol}$ ) sont dissous dans l'eau. Verser la solution dans la cuve d'alimentation, puis ajouter l'eau jusqu'au volume de 50L.

Ajuster avec quelques millilitres d'acide chlorhydrique ou de soude pour un  $\text{pH}= 3,3$  ;  $\text{pH}=3,5$ ;  $\text{pH}=4,6$  et  $\text{pH}=6$ .

**V-4-1-3- Préparation d'une solution de nitrate de fer à 300 ppm**

Dans une fiole jaugée de 5 L, 15 g de nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ( $M= 404$  g/mol) sont dissous dans l'eau. Verser la solution dans la cuve d'alimentation, puis ajouter l'eau jusqu'au volume de 50L.

**V-4-2-Extraction du cuivre (II)****V-4-2-1- Préparation d'une solution de nitrate de cuivre à 4 ppm**

Dans une fiole jaugée de 5 L, 0,2 g de nitrate de cuivre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) ( $M= 187,55$  g/mol) sont dissous dans l'eau. Verser la solution dans la cuve d'alimentation, puis ajouter l'eau jusqu'au volume de 50L.

**V-4-2-2- Préparation d'une solution de nitrate de cuivre à 100 ppm**

Dans une fiole jaugée de 5 L, 5 g de nitrate de cuivre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) ( $M= 187,55$  g/mol) sont dissous dans l'eau. Verser la solution dans la cuve d'alimentation, puis ajouter l'eau jusqu'au volume de 50L.

Ajuster avec quelques millilitres d'acide nitrique et de soude pour un  $\text{pH}= 3,5$  ;  $\text{pH}=4$ ;  $\text{pH}=5,5$  et  $\text{pH}=6,6$ .

**V-4-2-3- Préparation d'une solution de nitrate de cuivre à 300 ppm**

Dans une fiole jaugée de 5 L, 15 g de nitrate de cuivre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) ( $M= 187,55$  g/mol) sont dissous dans l'eau. Verser la solution dans la cuve d'alimentation, puis ajouter l'eau jusqu'au volume de 50L.

**V-4-3-Extraction du mélange****V-4- 3-1- Préparation de mélange de fer 50% – cuivre 50%**

Dans une fiole jaugée de 5 L, 2 mg de nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ( $M= 404$  g/mol) et 2 mg de nitrate de cuivre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) ( $M= 187,55\text{g/mol}$ ) sont dissous dans l'eau. Verser la solution dans la cuve d'alimentation, puis ajouter l'eau jusqu'au volume de 50L.

Ajuster avec quelques millilitres d'acide chlorhydrique ou de soude pour un pH= 3,7; pH= 4,5 ; pH=5,5 et un pH=6,8.

#### **V-4-3-2- Préparation de mélange de fer 80% – cuivre 20%**

Dans une fiole jaugée de 5 L, 3,2 mg de nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ( $M= 404$  g/mol) et 0,8 mg de nitrate de cuivre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) ( $M= 187,55$ g/mol) sont dissous dans l'eau. Verser la solution dans la cuve d'alimentation, puis ajouter l'eau jusqu'au volume de 50L.

Ajuster avec quelques millilitres d'acide chlorhydrique ou de soude pour un pH= 3,3; pH= 4,5 ; pH=5,5 et un pH=7,5.

#### **V-4-3-3- Préparation de mélange de fer 60% –cuivre 40%**

Dans une fiole jaugée de 5 L, 2,4 mg de nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ( $M= 404$  g/mol) et 1,6 mg de nitrate de cuivre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) ( $M= 187,55$ g/mol) sont dissous dans l'eau. Verser la solution dans la cuve d'alimentation, puis ajouter l'eau jusqu'au volume de 50L.

Ajuster avec quelques millilitres d'acide chlorhydrique ou de soude pour un pH= 3,6; pH= 4,5 ; pH=6,5 et un pH=7,4.

#### **V-4-3-4- Préparation de mélange de fer 20% –cuivre 80%**

Dans une fiole jaugée de 5 L, 0,8 mg de nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ( $M= 404$  g/mol) et 3,8 mg de nitrate de cuivre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) ( $M= 187,55$ g/mol) sont dissous dans l'eau. Verser la solution dans la cuve d'alimentation, puis ajouter l'eau jusqu'au volume de 50L.

Ajuster avec quelques millilitres d'acide chlorhydrique ou de soude pour un pH= 3,7; pH= 4,9 ; pH=5,4 et un pH=6,4.

#### **V-1-7-5- Préparation de mélange de fer 40% – cuivre 60%**

Dans une fiole jaugée de 5 L, 1,6 mg de nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ( $M= 404$  g/mol) et 2,4 mg de nitrate de cuivre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) ( $M= 187,55$ g/mol) sont dissous dans

l'eau. Verser la solution dans la cuve d'alimentation, puis ajouter l'eau jusqu'au volume de 50L.

Ajuster avec quelques millilitres d'acide chlorhydrique ou de soude pour un pH= 3,7; pH= 4,5 ; pH=5,8 et un pH=6,8.

### Références

- [1] P.Yang, H. Ecclesb, L.E. Macaskie, Determination of uranium, thorium and lanthanum in mixed solutions using simultaneous spectrophotometry, *Analytica. Chimica. Acta*, 329, 173-179, 1996.
- [2] S.B.Savvin, Analytical applications of arsenazo III, the mechanism of complex formation between arsenazo III and certain elements, *Talanta*, 11, 7-19, 1964.

# *Chapitre IV:*

## *Résultats et discussions*

**I-Introduction**

Ce travail porte sur l'extraction du Fer (III), Chrome (III), Zinc (II), Nickel (II), Cuivre (II), Cobalt (II), Plomb (II), Cadmium (II), & Lanthane (III) en utilisant la filtration membranaire, les expériences sont réalisées en mode recyclage total ; afin de déterminer les paramètres qui affectent le processus, tels le pH initial, la pression et la concentration initiale.

Notre chapitre est subdivisé comme suit :

- Extraction de rejet industriel par nanofiltration,
- Extraction de rejet industriel par osmose inverse,
- Extraction du lanthane (III) puis son mélange avec le fer par nanofiltration,
- Etude des performances d'extraction du lanthane par nanofiltration selon un modèle mathématique « plans d'expériences »,
- Extraction du fer (III) et cuivre (II) et leurs mélanges par nanofiltration.

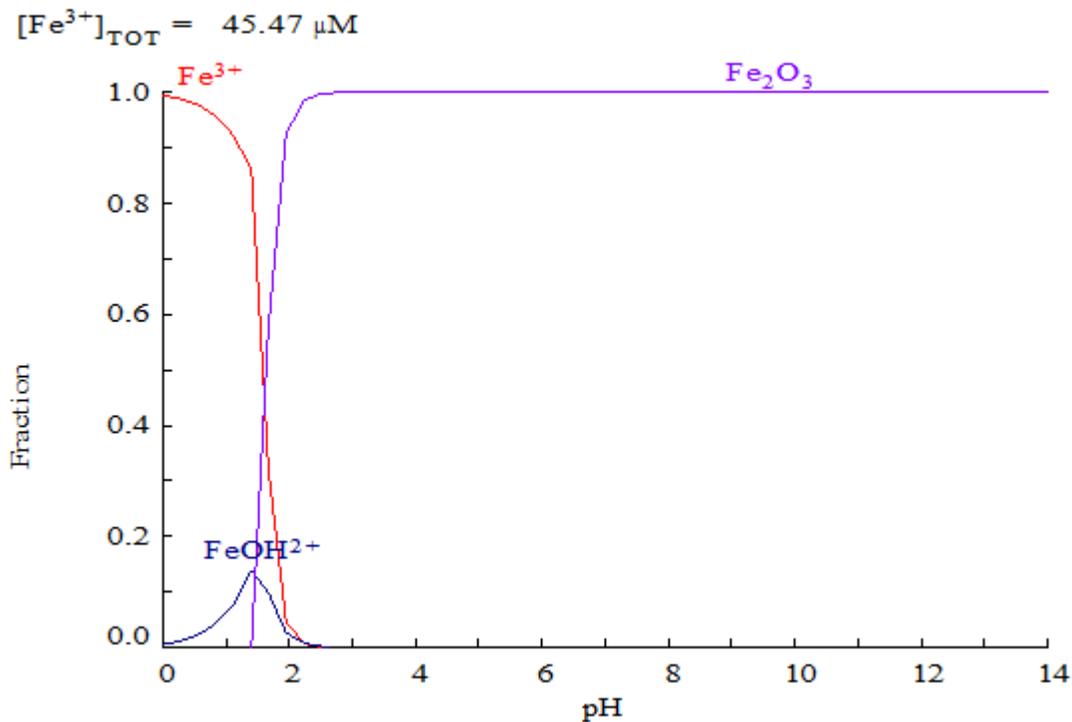
## II-Etude de la prédominance des espèces

Cette partie est consacrée à l'étude du comportement de chrome (III), cadmium (II), fer (III), cuivre (II), cobalt(II), plomb (II) zinc (II) et nickel(II) pour déterminer les espèces susceptibles d'être formées en milieu aqueux à différents pH.

Selon le pH, une comparaison entre les ions métalliques a été faite en termes de prédominance. Ce travail a été effectué à l'aide du logiciel Medusa.

L'ion métallique sous sa forme libre est majoritaire à des pH inférieur à 3,5 ; 1,5 ; 9 pour le Cr (III), Fe (III) et Cd (II) respectivement, < 7 pour Pb (II), Cu (II) et Zn(II) et < 8 pour le Ni (II) et Co (II).

Les métaux sont chargés positivement, leur éjection se fait loin de la membrane car la nanofiltration est basée sur la théorie de la répulsion électrostatique.



**Figure 15 :** Fractions d'espèces du Fe en fonction du pH [1]

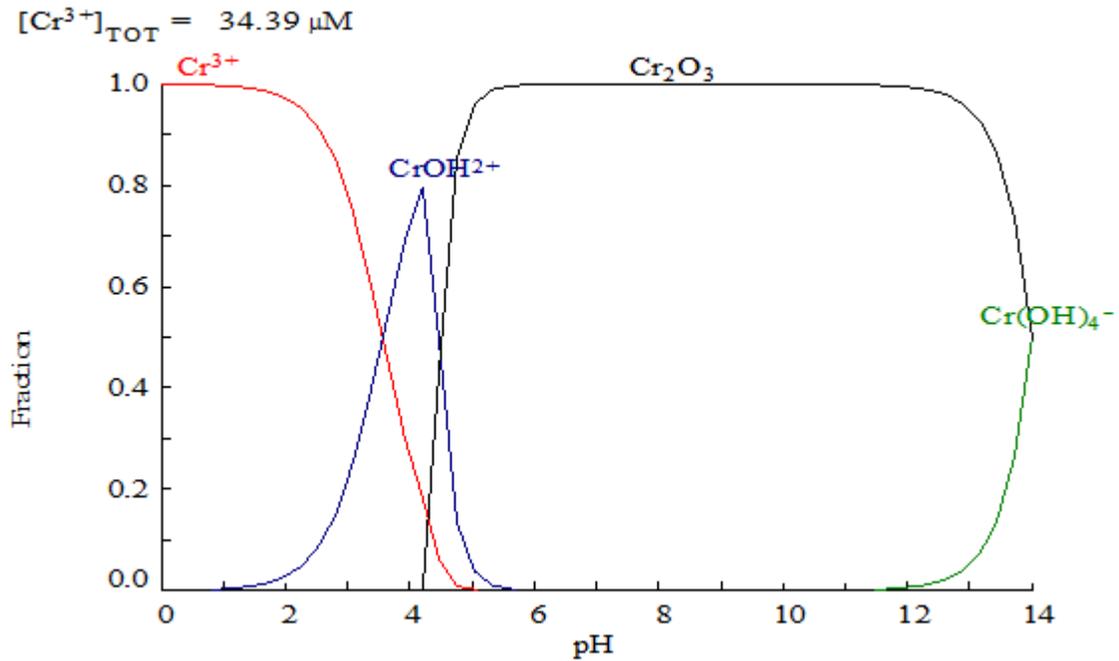


Figure 16 : Fractions d'espèces du Cr en fonction du pH [1]

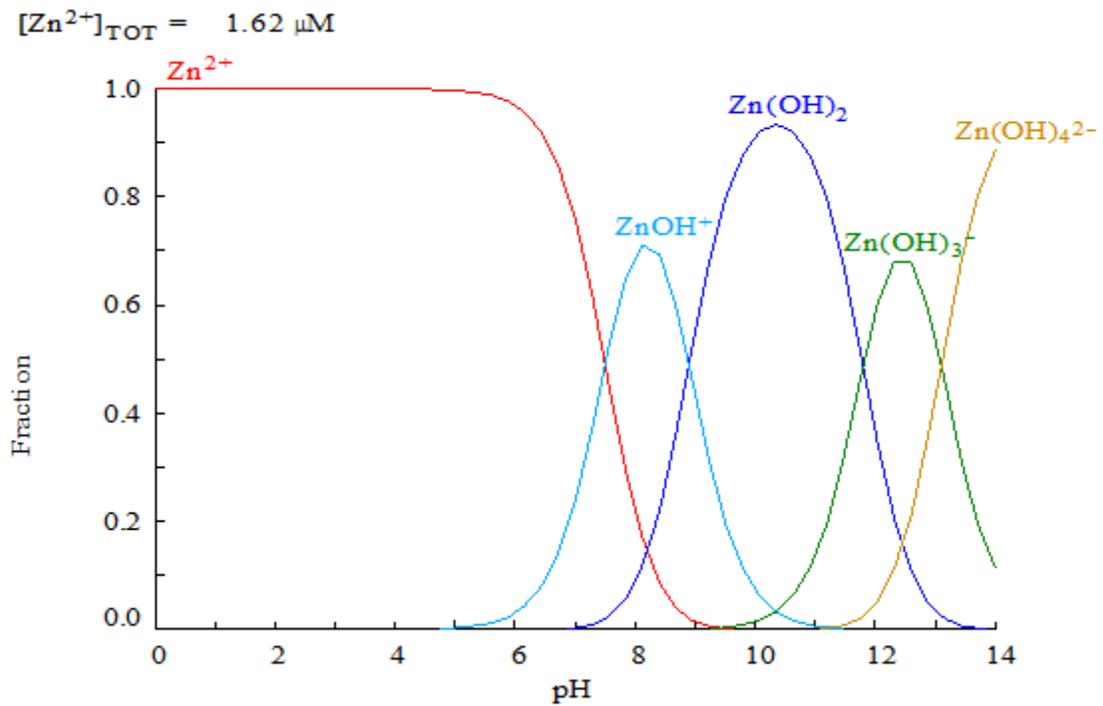


Figure 17 : Fractions d'espèces du Zn en fonction du pH [1]

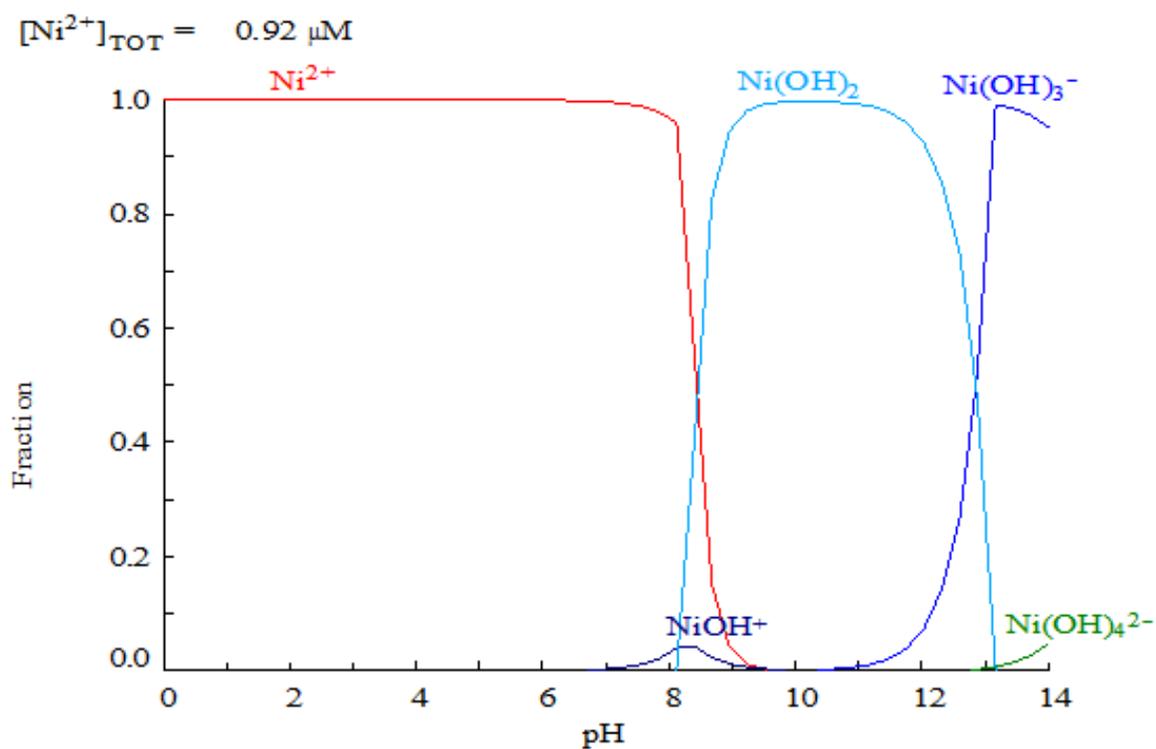


Figure 18 : Fractions d'espèces du Ni en fonction du pH [1]

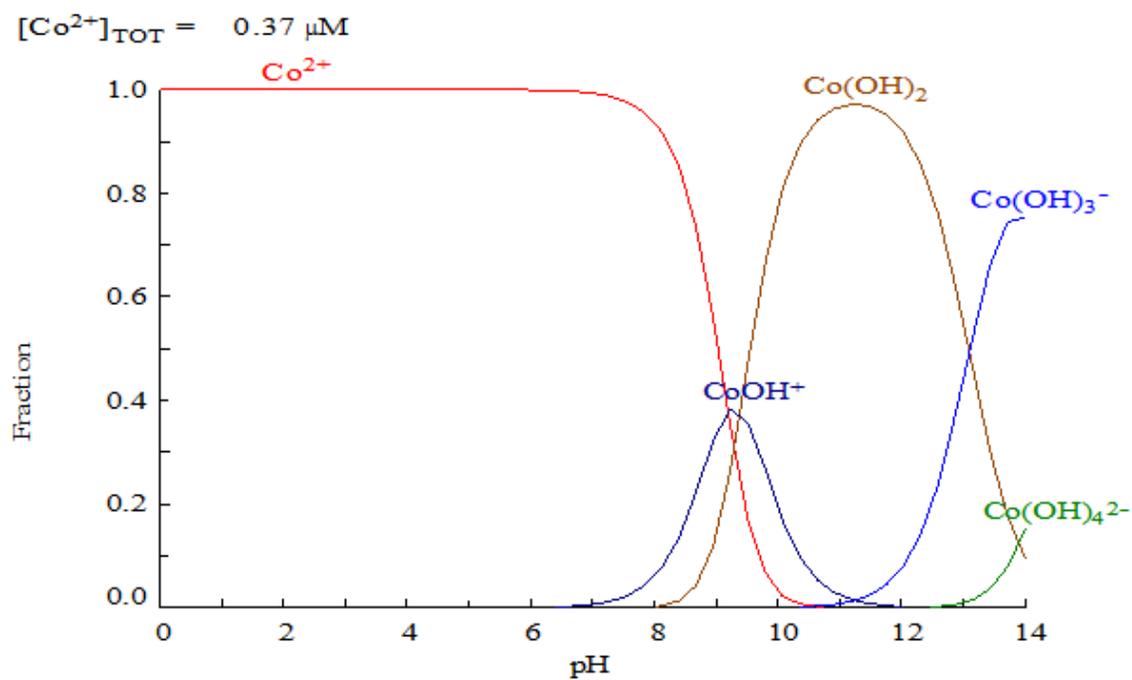


Figure 19: Fractions d'espèces du Co en fonction du pH [1]

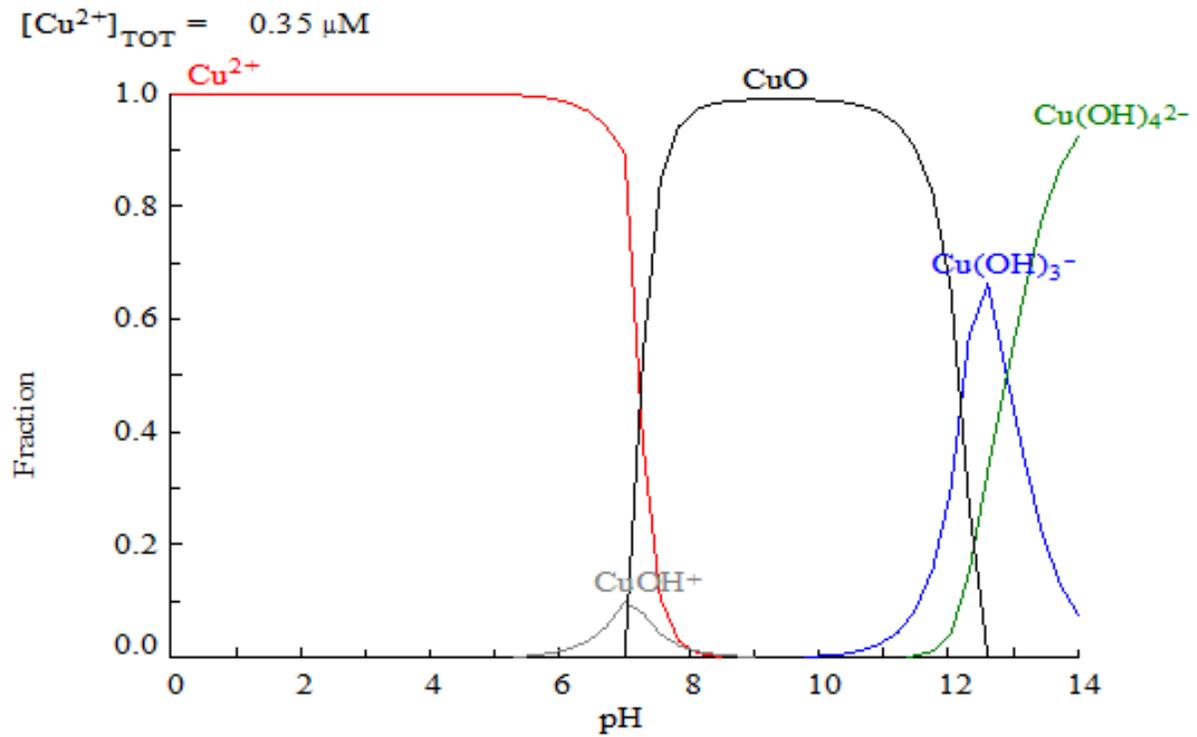


Figure 20 : Fractions d'espèces du Cu en fonction du pH [1]

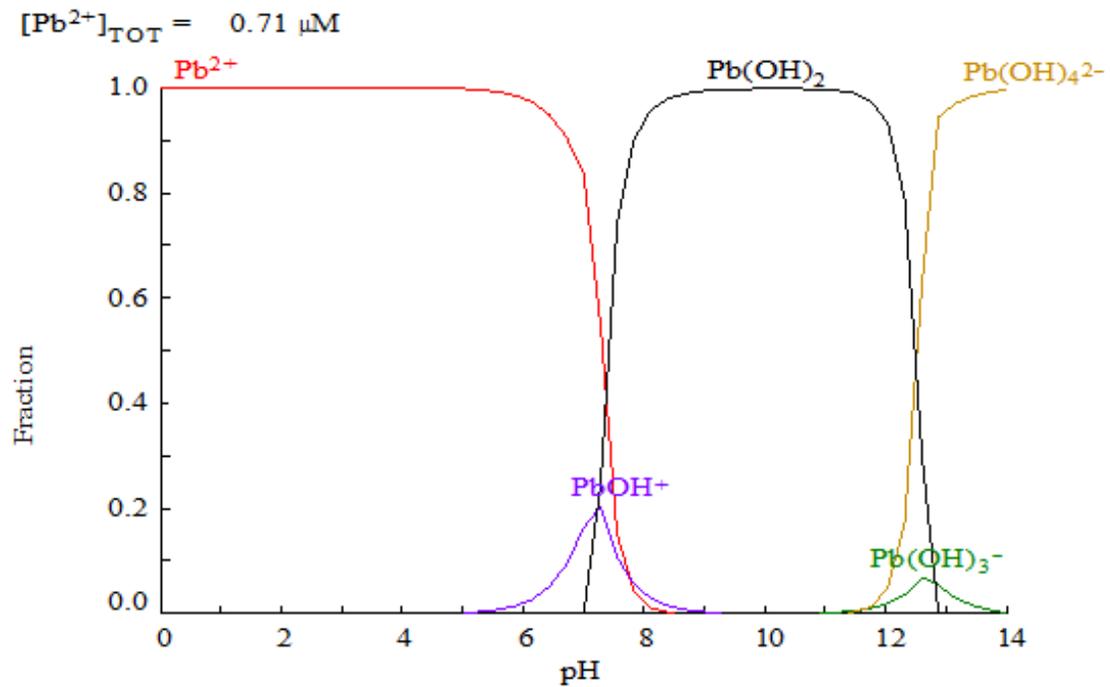


Figure 21 : Fractions d'espèces du Pb en fonction du pH [1]

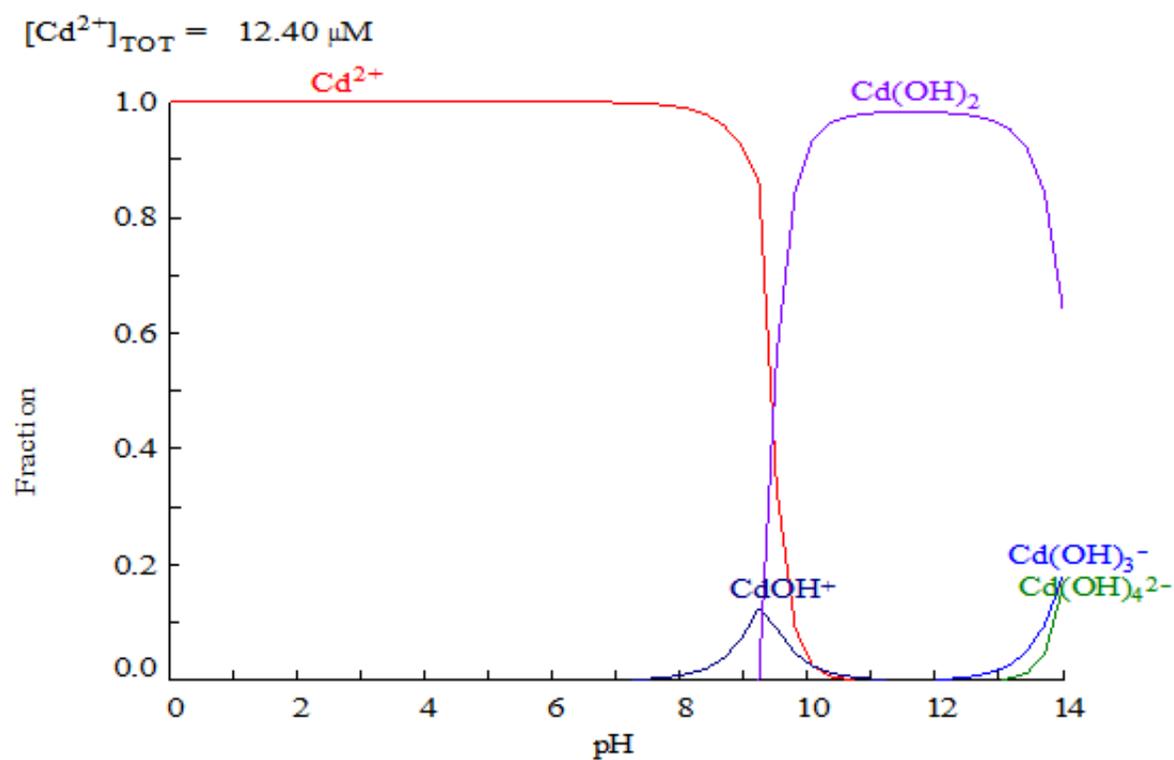


Figure 22 : Fractions d'espèces du Cd en fonction du pH [1]

### III-Extraction de rejet industriel par Nanofiltration

Dans cette partie, une membrane polyamide notée SNTE NF 270-2540 a été utilisée dans une extraction membranaire, pour l'extraction du Cr (III), Fe (III), Zn (II), Pb (II), Co (II), Cd (II), Ni (II) et Cu (II), à partir d'une solution de rejet industriel.

#### III-1-Mesure de la perméabilité hydraulique

L'étude de la perméabilité membranaire est nécessaire afin de connaître les caractéristiques de la membrane.

La perméabilité membranaire ( $L_p$ ) a été calculée en utilisant l'équation de Darcy (Eq 3).

$$J_V = L_p(\Delta P - \sigma\Delta\pi) \quad (3)$$

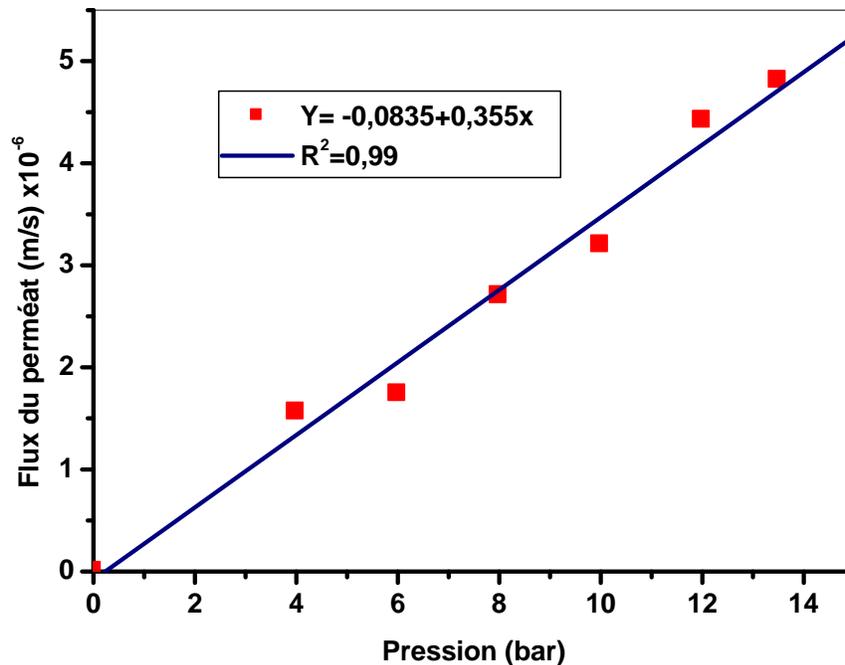


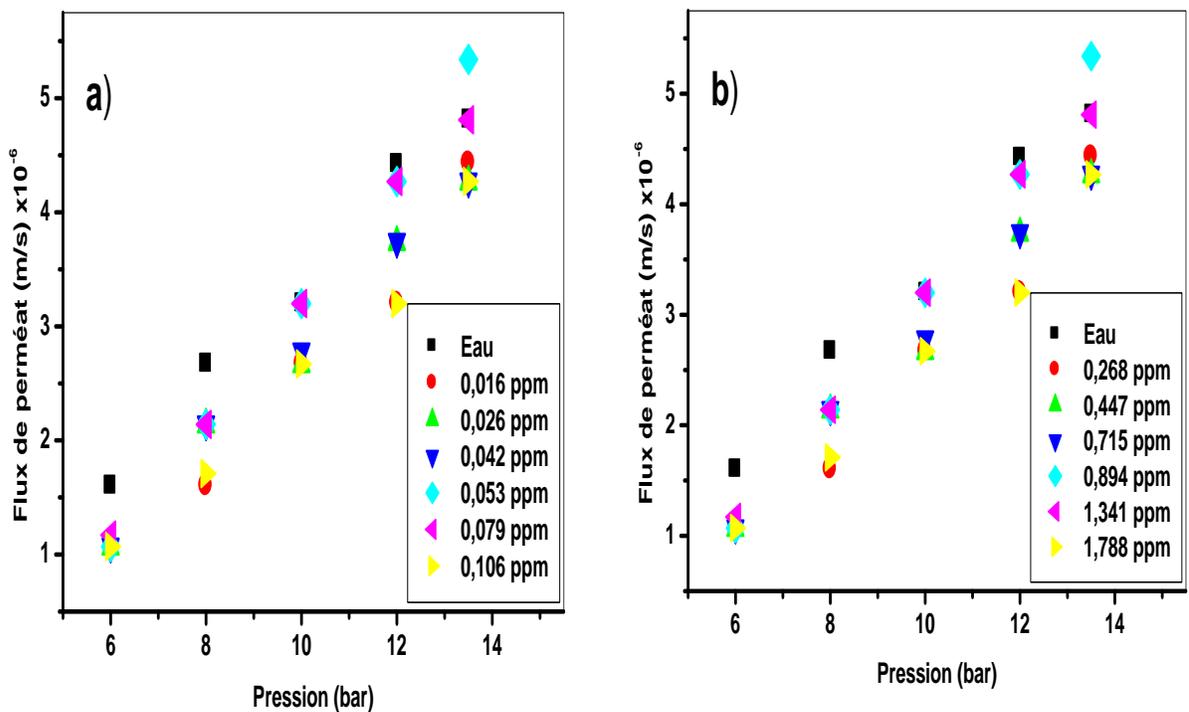
Figure 23: Variation du flux de solvant en fonction de la pression à pH=6,5

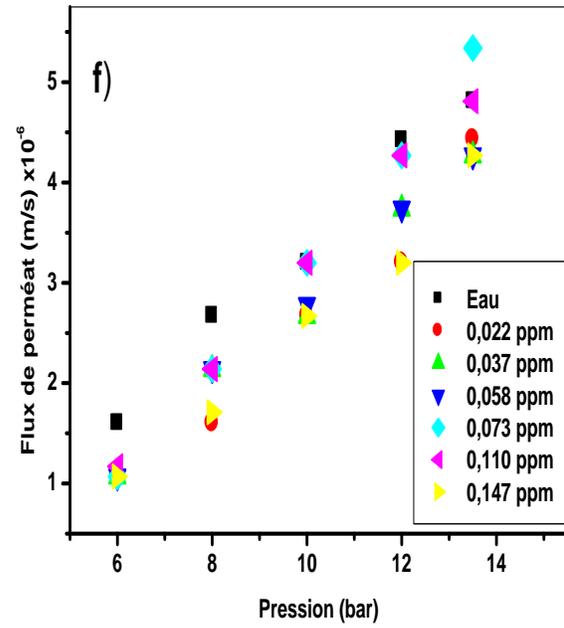
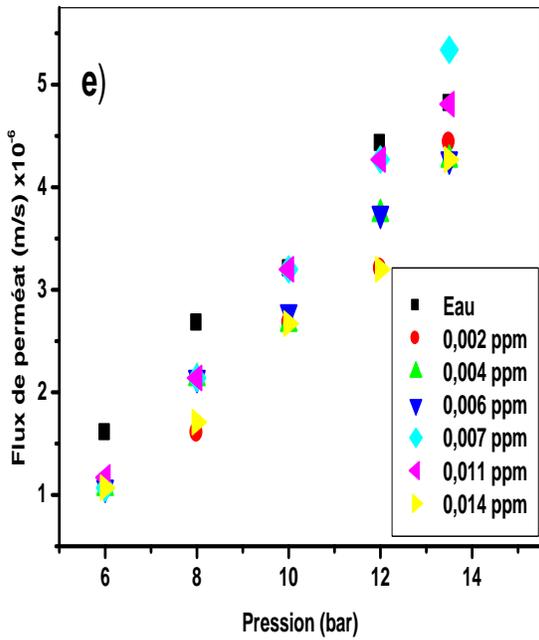
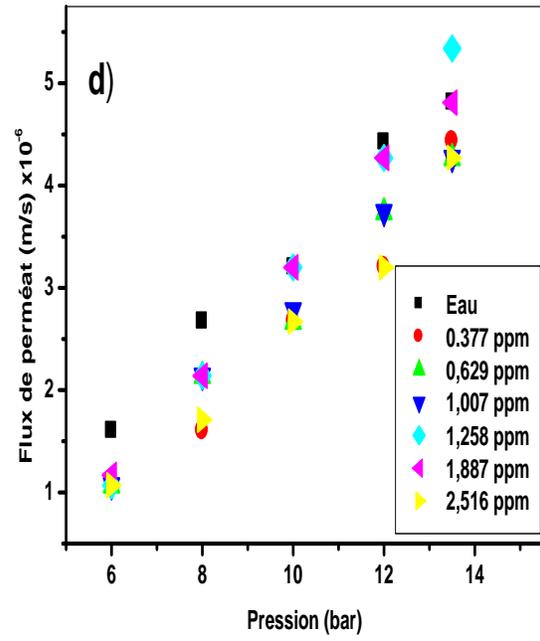
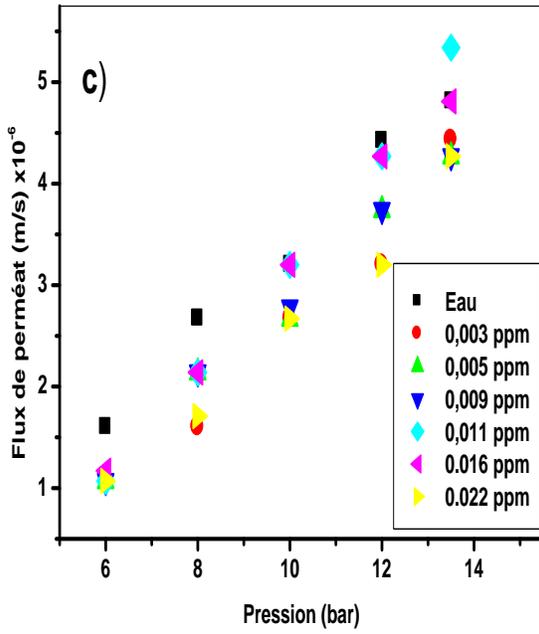
D'après la figure 23, le flux de solvant (l'eau) augmente avec l'augmentation de la pression, donc il suit l'équation de Darcy (Eq 3).

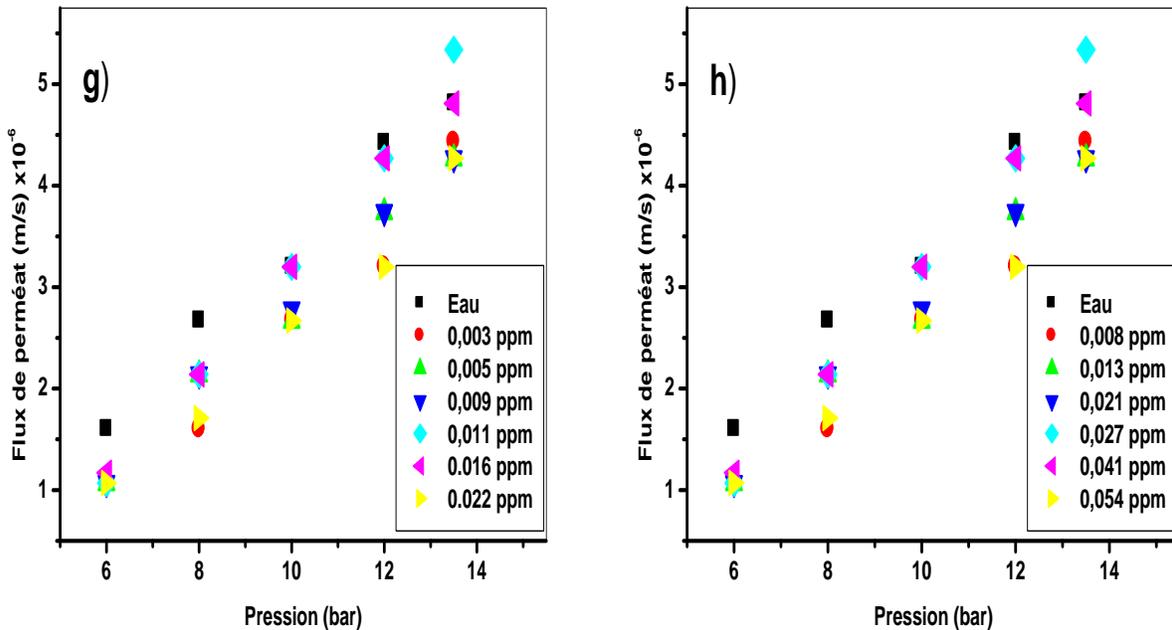
On travaille avec des solutions diluées (40 L), donc on peut négliger  $\sigma\Delta\pi$  dans l'équation (3), et par la suite la perméabilité correspond à la pente de la droite de la figure 23,  $L_p = 0,366 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ .

Cette valeur de perméabilité est plus faible que celle obtenue sur la membrane NF 270  $L_p = 1,410 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  [1] et sur la membrane Nanomax-50  $L_p = 2,270 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  [3,4], la membrane AFC 40  $L_p = 1,917 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  [5], sur la membrane AFC 80  $L_p = 0,403 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  [6].

**III-2-Effet de la pression sur le flux de perméat**







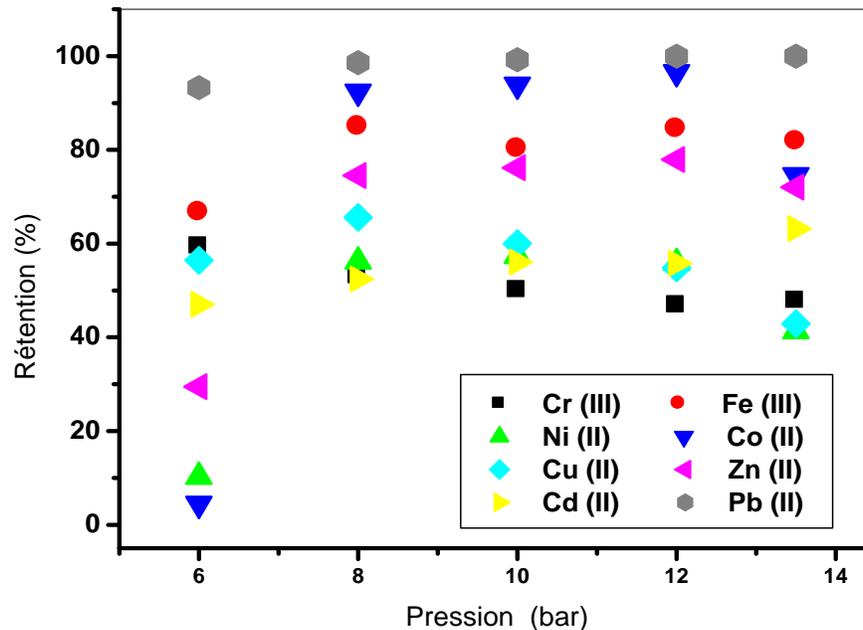
**Figure 24** : Variation de flux d'eau distillée et le flux volumique des solutions métalliques de (a) Zn (II) (b) Cr (III) (c) Cu (II) (d) Fe (III) (e) Cd (II) (f) Pb (II) (g) Co (II) (h) Ni (II) en fonction de la pression.

Les résultats obtenus dans la figure 24 montrent que, Il n'y a aucun écart entre les résultats correspondants à différentes concentrations à une pression inférieure à 8 bars, ce qui explique pourquoi les ions métalliques sont éjectés loin de la surface membranaire. Cela renforce le gradient de concentration et entraîne par conséquent une forte différence de pression osmotique et montre également l'absence de polarisation de la concentration [3,7-9].

À une pression supérieure à 8 bars, le flux de perméat du soluté pour les concentrations suivantes : [Zn(II)]= 0,016 ; 0,026 ; 0,042 et 0,106 ppm, [Cr(III)]= 0,268 ; 0,447 ; 0,715 et 1,788 ppm, [Pb(II)] = 0,022 ; 0,037; 0,058 et 0,147ppm, [Cd (II)]= 0,002 ; 0,004; 0,006 et 0,014ppm, [Cu(II)]= 0,003; 0,005; 0,009 et 0,022 ppm, [Fe(III)] =0,377; 0,629; 1,007 et 2,516 ppm, [Co(II)]=0,003; 0,005; 0,009 et 0,022 ppm, [Ni(II)]=0,008; 0,013; 0,021 et 0,054 ppm, était inférieur à celui du solvant; dans ce cas ,

le transfert de soluté n'était pas favorisé par rapport à l'eau (solvant). Cela est interprété par la polarisation de concentration [3,10].

### III-3- Effet de la pression sur la rétention



**Figure 25 :** Effet de la pression sur la rétention des ions métalliques

[Cr (III)] = 0,447 ppm, [Fe (III)] = 0,629 ppm, [Ni (II)] = 0,013 ppm, [Co(II)] = 0,005 ppm, [Cu (II)] = 0,005 ppm, [Zn (II)] = 0,026 ppm, [Cd (II)] = 0,004 ppm, [Pb(II)] = 0,037 ppm.

Les résultats obtenus dans la figure 25 montrent que pour les ions de Co (II), Zn (II), Fe (III), Pb (II), Cd (II) & Ni(II), la rétention augmente en fonction de l'augmentation de la pression.

Cette augmentation de la rétention peut être expliquée par l'augmentation du débit d'eau due à la pression, et le transfert des ions à travers la membrane n'augmente pas de la même manière. Ainsi, l'ion sera partagé dans un volume important d'eau, ce qui signifie que la solution de perméat sera moins concentrée et donc la rétention augmente. On travaille en recyclage total où les deux solutions de perméat et le rétentat ont été retournés au bac d'alimentation afin de garder une concentration constante. Ce phénomène a été observé par des travaux antérieurs [11,12].

### III-4-Effet du pH

Le changement du pH est très important, affectant la concentration et la procédure d'extraction du métal. Il est bien connu que la taille des pores et la charge de la surface membranaire, peut être modifiée par le changement du pH de la solution [2,13-17].

Pour cet effet, une solution de rejet industriel de métaux lourds (Cr, Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Fe, Pb) a été préparée à différents pH (4,4 ; 5,3 ; 6,1 ; 7,2).

La membrane polyamide a un comportement amphotère en solution aqueuse, du fait de la formation des groupes d'ammonium ( $-\text{NH}_3^+$ ) et carboxyle ( $-\text{COOH}$ ). En fonction du pH, ces groupes sont ionisés [6].

Dans la domaine de pH (4,29 à 11,0), la membrane a une charge négative basée sur les données du potentiel zêta ont été réalisées avec une solution aqueuse de NaCl 1,5 mM dans le domaine de pH de 4,27–7,0, ainsi que sous l'angle de contact (voir tableaux 3 et 4). Cela indique que la membrane est hydrophobe ( $<90^\circ$ ) [18].

**Tableau 3.** Mesures du potentiel zêta

<i>pH</i>	4,2	4,3	5,3	5,35	6,1	7,0
<i>pot. Zêta (mV)</i>	-12,6	-15,8	-21,0	-24,2	-22,2	-26,8

Les points isoélectriques (IEP) de NF 270 étaient  $< 3$  [18].

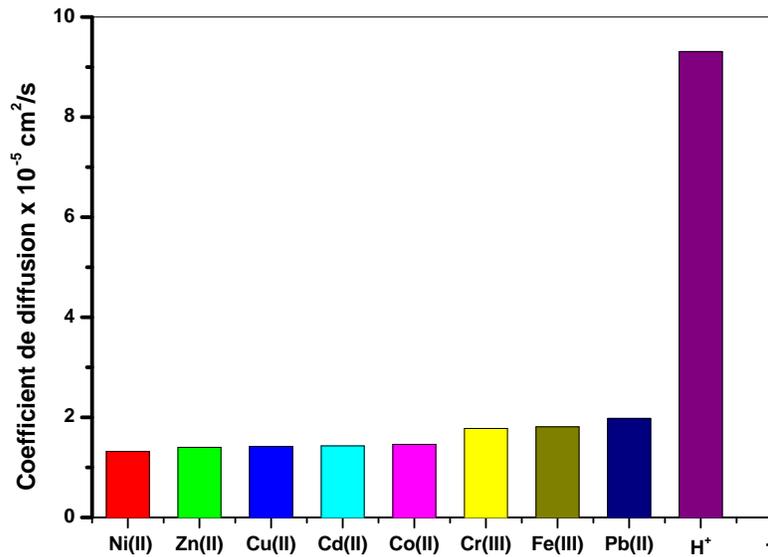
**Tableau 4.** Données de l'angle de contact

<i>N° Contact</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Moyenne
<i>Angle (°)</i>	33,5	25,7	30,5	37,5	30,2	28,8	34,1	32,1	27,2	35,2	31,5

A pH supérieur au point isoélectrique, la charge de la membrane est négative, les  $\text{H}^+$  sont responsables de la neutralisation des sites négatifs de la membrane en raison de leur coefficient de diffusion ( $9,311 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) qui est très élevé par rapport à celle des métaux (voir figure 26).

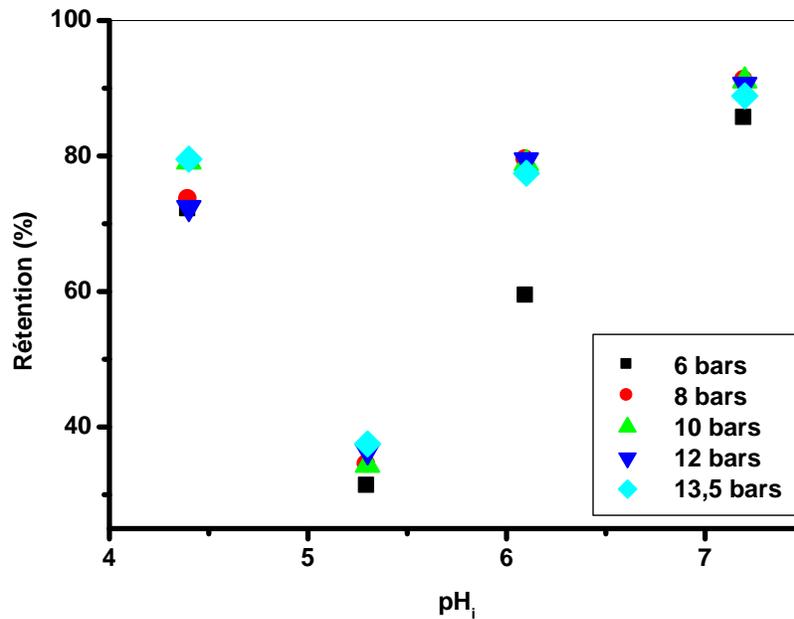
En respectant le principe d'électroneutralité, lorsque le pH augmente, la rétention des métaux augmente car la densité de charge négative de la membrane augmente [5].

À un pH beaucoup plus élevé que le point isoélectrique, la quantité de protons diminue, mais le rejet des métaux observé est toujours élevé malgré la charge négative de la membrane dans cette gamme de pH. Ce rejet s'explique par la réduction de la taille des pores due à la répulsion électrostatique entre les groupes carboxyliques de la membrane [19].



**Figure 26 :** Coefficients de diffusion

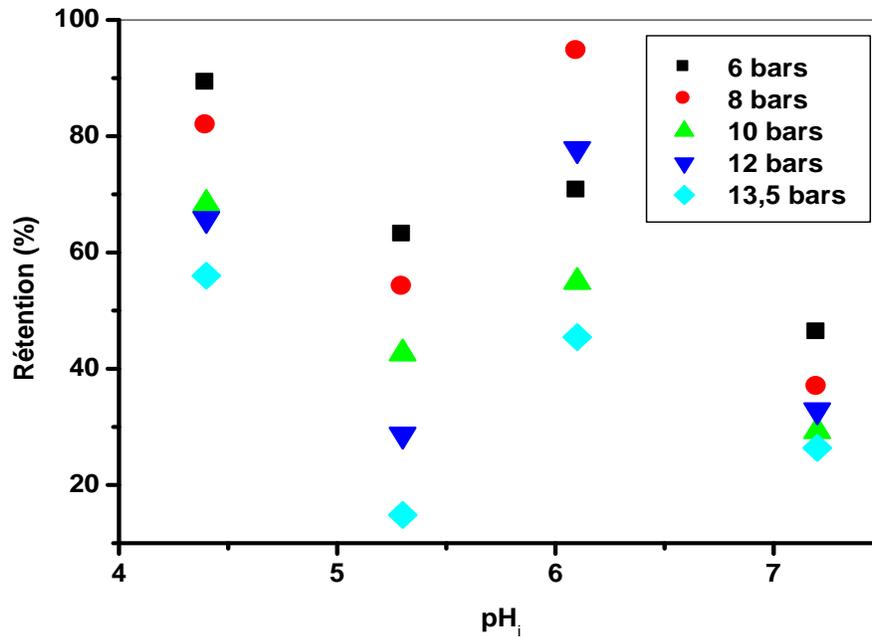
## III-4-1-Zinc



**Figure 27 :** Variation de la rétention du zinc en fonction du pH pour différentes pressions à  $[Zn(II)]_0 = 0,053$  ppm.

La Figure 27 montre l'influence du pH de la solution d'alimentation sur la rétention des ions de Zn (II). On remarque que quand le pH augmente de 4,4 à 5,3, le rendement d'extraction diminue de 76% à 35 %, une rétention de 79% a été observée à pH= 6,1 sous une pression de 8 bars. Après cette valeur de pH une augmentation du rendement (91%) est à pH=7,2 quelque soit la pression admise, ces résultats sont observés dans des travaux antérieurs [20].

## III-4-2- Chrome

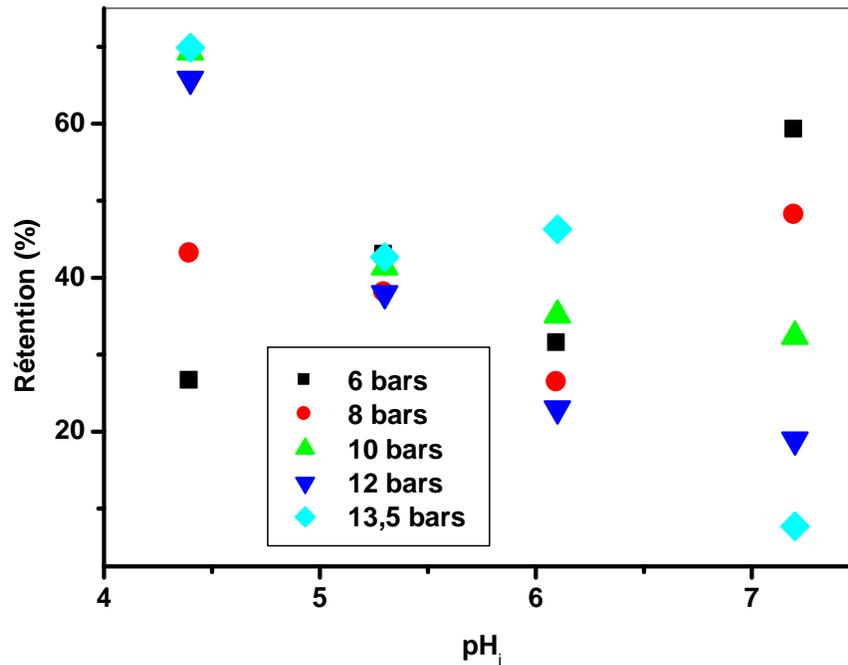


**Figure 28 :** Variation de la rétention du chrome en fonction du pH pour différentes pressions à  $[\text{Cr (III)}]_0 = 0,894$  ppm.

Les résultats obtenus dans la figure 28 montrent que, la rétention des ions du Cr (III) diminue avec la diminution de l'acidité à 4,4 et 5,3 puis à 6,1 et 7,2 et augmente quand le pH varie de 5,3 à 6,1. La diminution de la rétention avec l'augmentation de la pression à pH constant, est expliquée par la polarisation de la concentration ou par la neutralisation des sites négatifs de la membrane [21,22].

La meilleure rétention du chrome (III) (94%) correspond au  $\text{pH} = 6,1$  et à la pression de 8 bars.

## III-4-3-Cuivre

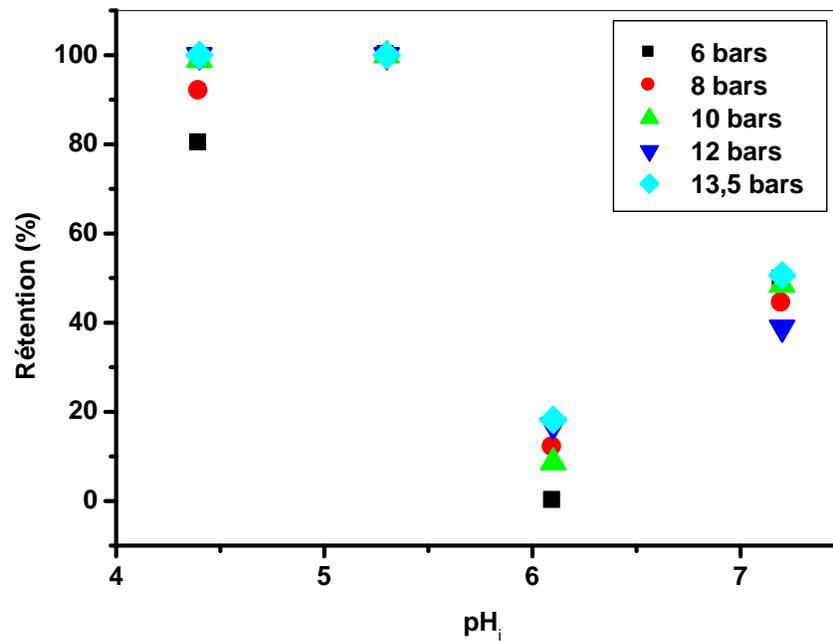


**Figure 29:** Variation de la rétention du cuivre en fonction du pH pour différentes pressions à  $[Cu]_0 = 0,011$  ppm.

Au vu de la figure 29, les résultats obtenus montrent que le rendement d'extraction des ions de cuivre (II) est diminué avec la diminution de l'acidité de la solution d'alimentation.

La meilleure rétention du cuivre (69%) a été observée pour  $pH = 4,4$  et la pression de 10 bars.

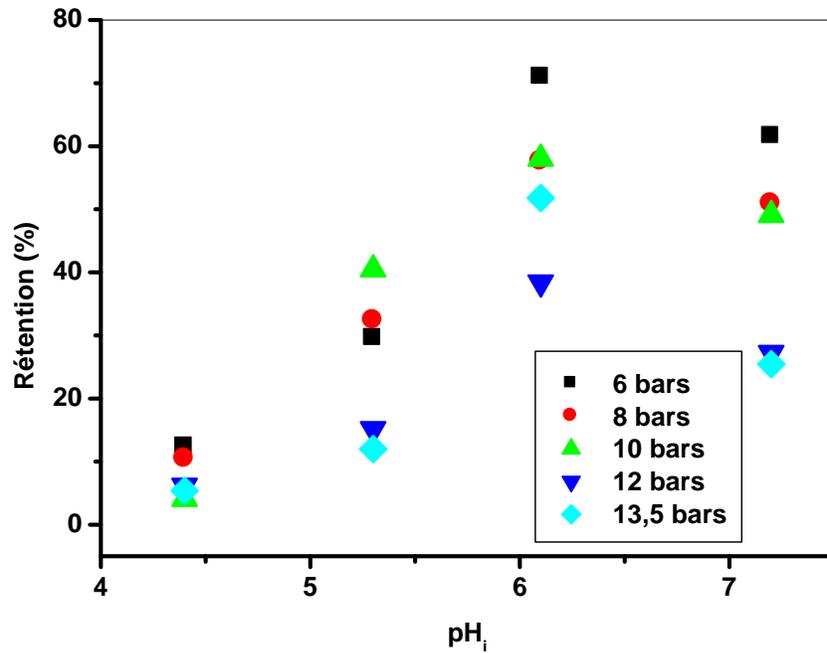
## III-4-4- Fer



**Figure 30 :** Variation de la rétention du fer en fonction du pH pour différentes pressions à  $[\text{Fe (III)}]_0 = 1,258$  ppm.

D'après la figure 30, les résultats obtenus montrent que la rétention du fer est totale (100%) à  $\text{pH} = 4,4$  de 10 à 13,5 bars et à  $\text{pH} = 5,3$  quelque soit la pression admise. Au delà de ce  $\text{pH}$  une chute de rétention (15%) est à  $\text{pH} = 6,1$ . puis une augmentation (53%) jusqu'à  $\text{pH} = 7,1$ .

## III-4-5-Cadmium



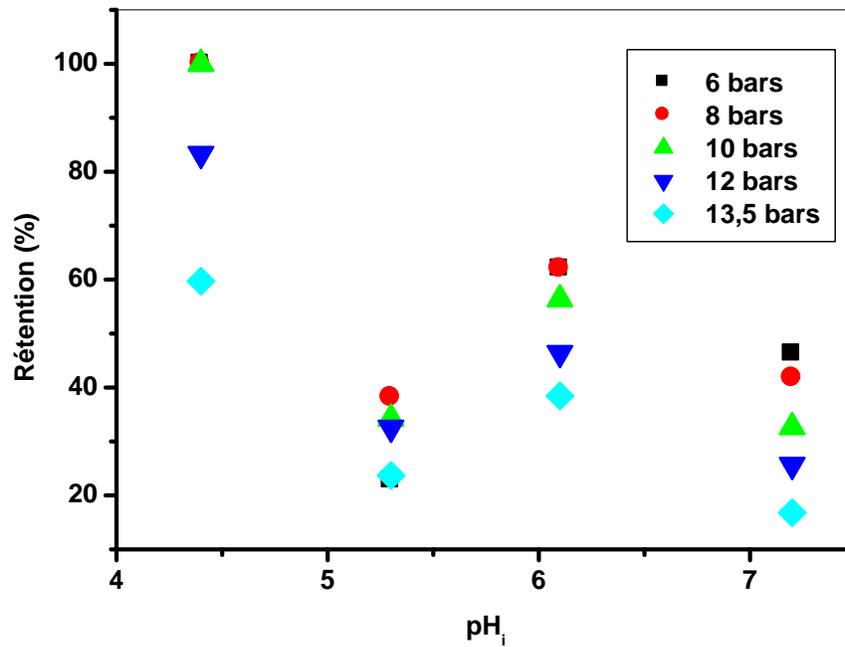
**Figure 31 :** Variation de la rétention du cadmium en fonction du pH pour différentes pressions à  $[\text{Cd (III)}]_0 = 0,007$  ppm.

La figure 31 montre que pour chaque pression admise la rétention du cadmium augmente quand le pH augmente de 4,4 à 6,1. Elle diminue lorsque le pH passe à 7,2.

La meilleure rétention du cadmium correspond (71%) au  $\text{pH}=6,1$  à 6 bars.

La rétention des ions de cadmium diminue avec l'augmentation de la pression pour  $\text{pH} = 4,4; 6,$  et  $7,2$ .

## III-4-6-Plomb



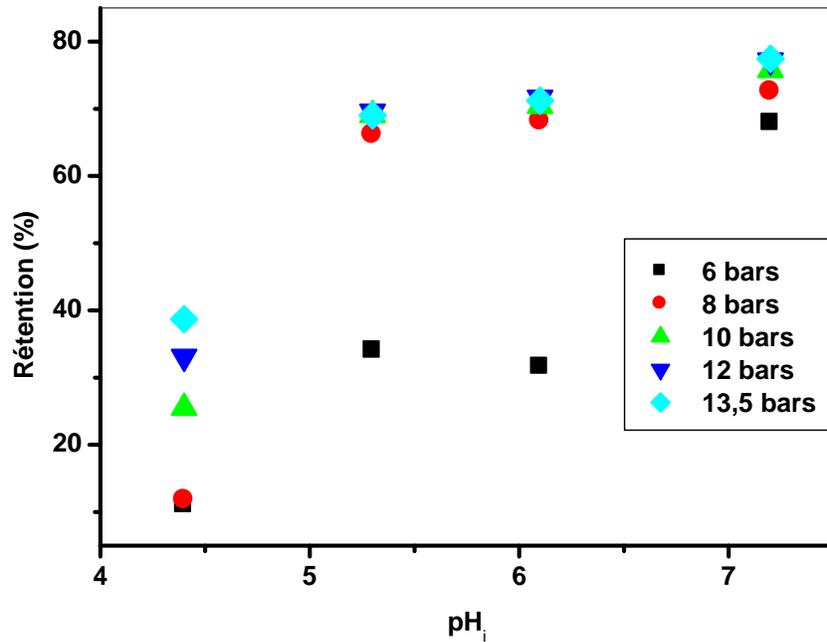
**Figure 32 :** Variation de la rétention du plomb en fonction du pH pour différentes pressions à  $[Pb(II)]_0 = 0,073$  ppm

Au vu de la figure 32, la rétention du plomb (II) diminue avec l'augmentation du pH de 4,4 à 5,3 puis de 6,1 à 7,2.

Le rendement d'extraction augmente quand le pH augmente entre 5,3 et 6,1. Un maximum de rétention (100%) est obtenu à pH=4,4 et pression de 6 bars.

La rétention diminue avec l'augmentation de la pression pour pH= 4,4; 6,1 et 7,2.

## III-4-7-Cobalt

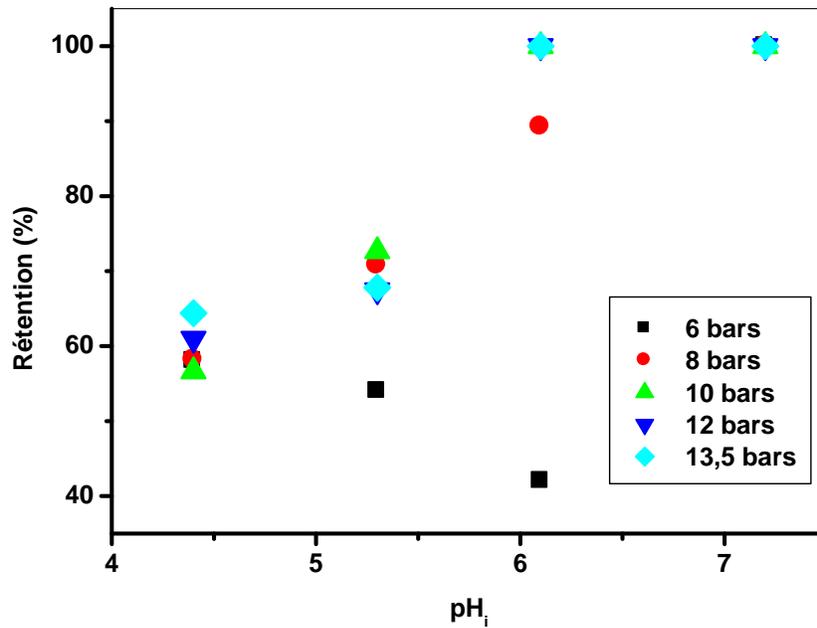


**Figure 33:** Variation de la rétention du cobalt en fonction du pH pour différentes pressions à  $[\text{Co (II)}]_0 = 0,011 \text{ ppm}$ .

D'après la figure 33, les résultats obtenus montrent que pour une variation de pression de 6 à 13,5 bars, la rétention des ions du Co (II) augmente lorsque le pH augmente de 4,4 à 5,3 ; 6,1 à 7,2.

Le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du pH et de la pression.

## III-4-8-Nickel



**Figure 34 :** Variation de la rétention du Nickel en fonction du pH pour différentes pressions à  $[\text{Ni (II)}]_0 = 0,027$  ppm.

Au vu de la figure 34, les résultats obtenus montrent que quand le pH augmente de 4,4 à 5,3 et de 5,3 à 6,1, la rétention du Ni (II) augmente.

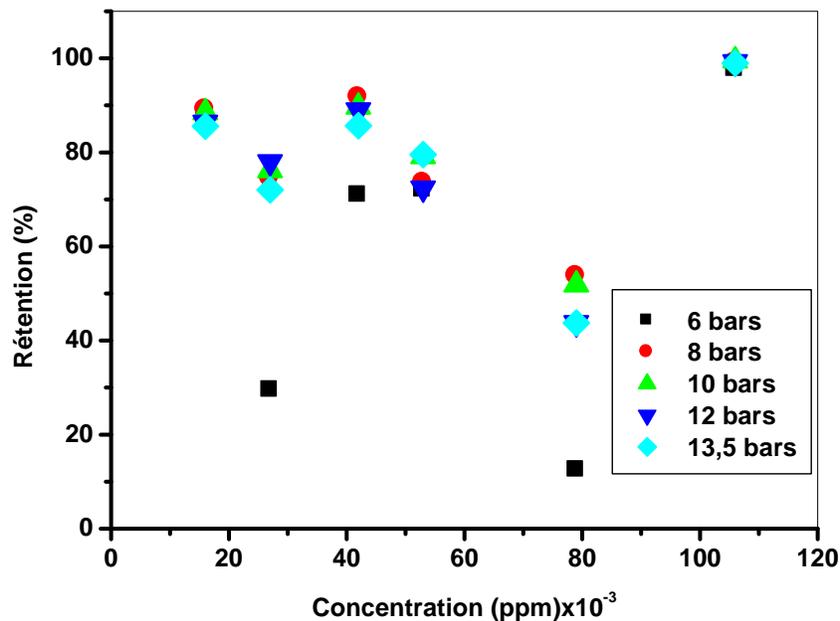
Le rendement d'extraction des ions de nickel (II) reste constant avec l'augmentation du pH de 6,1 à 7,2 ; de 10 à 13,5 bars

La meilleure rétention (100%) est obtenue à  $\text{pH}=7,1$  sous la pression de 6 bars.

### III-5-Effet de la concentration

L'étude simultanée de la concentration initiale et de la pression admise, est très importante pour estimer les conditions de fonctionnement optimales et le degré d'applicabilité de la nanofiltration.

#### III-5-1- Zinc



**Figure 35 :** Variation de la rétention du zinc en fonction de la concentration pour différentes pressions,  $pH_i=4,3$ .

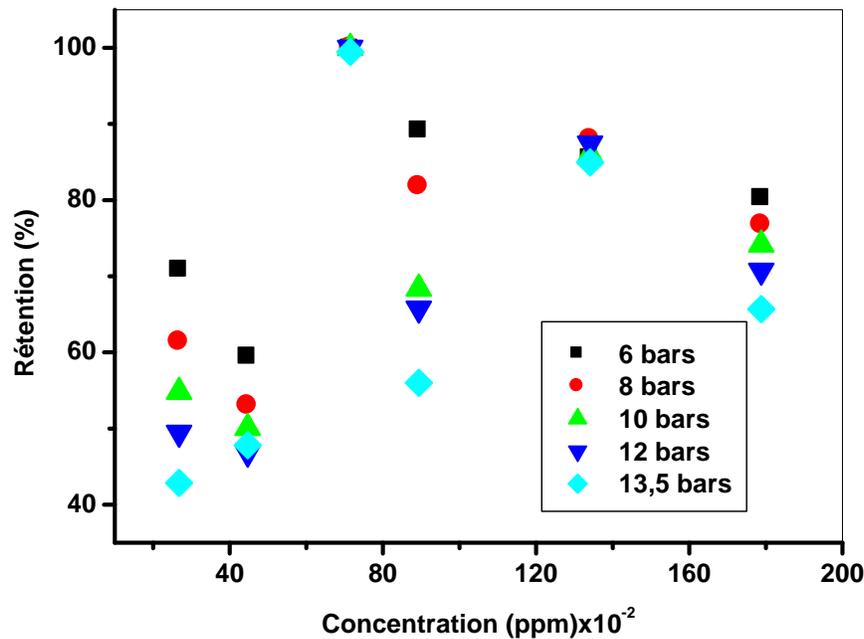
Les résultats obtenus dans la figure 35, montrent que le rendement d'extraction des ions Zn (II) diminue lorsque la concentration de la solution d'alimentation augmente de 0,016 ppm à 0,026 ppm, et de 0,042 ppm à 0,053 ppm puis de 0,053 à 0,079 ppm.

Une augmentation dans la rétention suit l'augmentation de la concentration lorsqu'elle est comprise entre 0,026 ppm et 0,042 ppm et entre 0,079 ppm et 0,106 ppm.

Le meilleur rendement d'extraction (100 %) est obtenu pour la solution de 0,106 ppm quelque soit la pression admise.

Pour chaque concentration, la rétention des ions du Zn (II) reste constante quand la pression varie de 8 à 13,5 bars.

## III-5-2- Chrome



**Figure 36 :** Variation de la rétention du chrome en fonction de la concentration pour différentes pressions,  $\text{pH}_i=4,3$ .

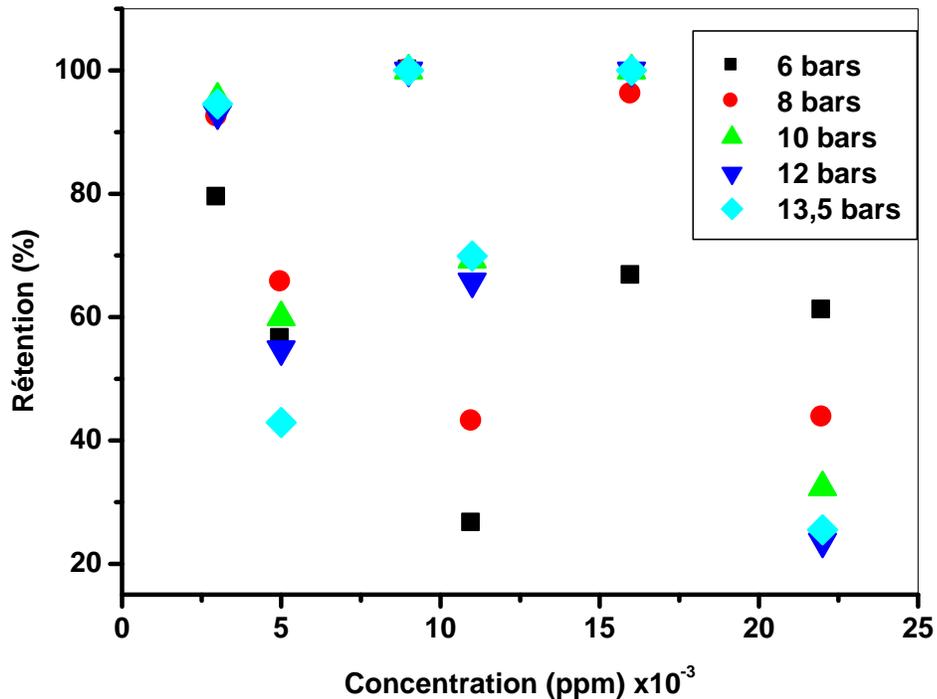
D'après la figure 36, on remarque que la rétention des ions du chrome (III) diminue avec l'augmentation de la concentration de la solution de 0,268 ppm à 0,447 ppm, et de 0,715 ppm à 0,894 ppm, puis de 1,341 ppm à 1,788 ppm.

Quand la concentration d'alimentation augmente entre 0,447 ppm et 0,715 ppm, et entre 0,894 ppm et 1,341 ppm la rétention du chrome (III) augmente.

Pour la concentration de 0,715 ppm, la pression de 6 bars est suffisante pour l'extraction de la totalité du chrome. Ces résultats sont similaires à ceux que donne la littérature [22,23].

La rétention des ions Cr (III) diminue en fonction de l'augmentation de la pression pour les solutions contenant 0,268 ppm, 0,447 ppm, 0,894 ppm et 1,788 ppm.

## III-5-3-Cuivre

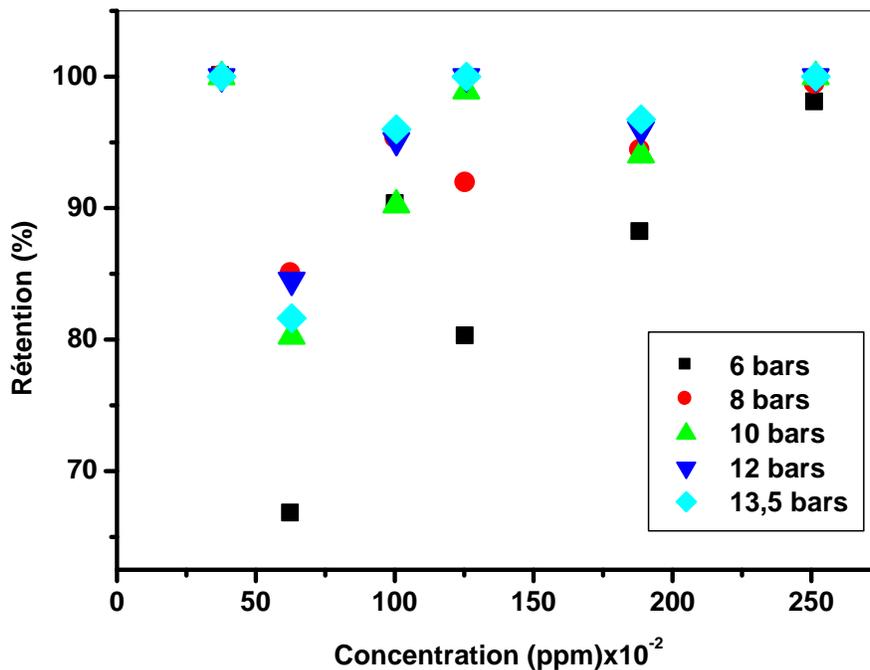


**Figure 37 :** Variation de la rétention du cuivre en fonction de la concentration pour différentes pressions,  $\text{pH}_i=4,3$ .

Au vu de la figure 37, le rendement d'extraction du Cu (II) diminue quand on augmente la concentration des ions de cuivre de 0,003 ppm à 0,005 ppm, de 0,008 ppm à 0,011 ppm et de 0,016 ppm à 0,022 ppm. Le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de 0,005 ppm à 0,008 ppm et de 0,011 ppm à 0,016 ppm. Ces résultats sont en accord avec la littérature [24].

La meilleure rétention (100%) est obtenue avec une concentration de 0,016 ppm sous la pression de 6 bars.

## III-5-4-Fer



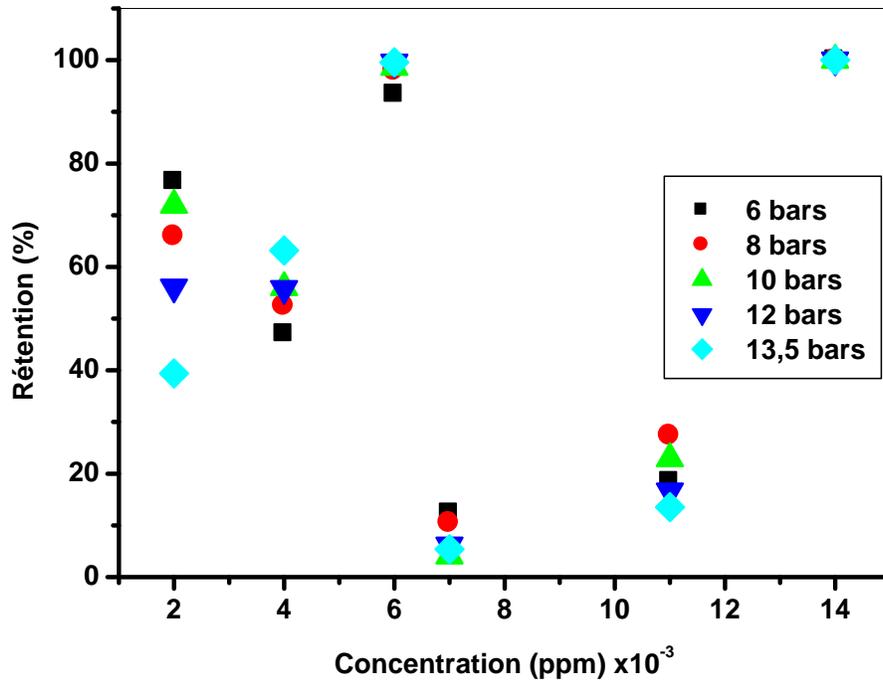
**Figure 38 :** Variation de la rétention du fer en fonction de la concentration pour différentes pressions,  $pH_i=4,3$ .

D'après la figure 38, la rétention des ions de Fe (III) diminue quand la concentration augmente de 0,377 ppm à 0,629 ppm et de 1,258 ppm à 1,887 ppm.

On a une augmentation dans le rendement avec l'augmentation de la concentration d'alimentation pour les intervalles de 0,629 ppm à 1,006 ppm, de 1,006 ppm à 1,258 ppm, 887 ppm à 2,516 ppm. Ces résultats sont identiques à ceux donnés dans la littérature [22-26]. La rétention du Fe (III) augmente avec l'augmentation de la pression.

La purification est totale pour les concentrations de 0,377 ppm et 2,516 ppm à la pression de 6 bars.

## III-5-5-Cadmium



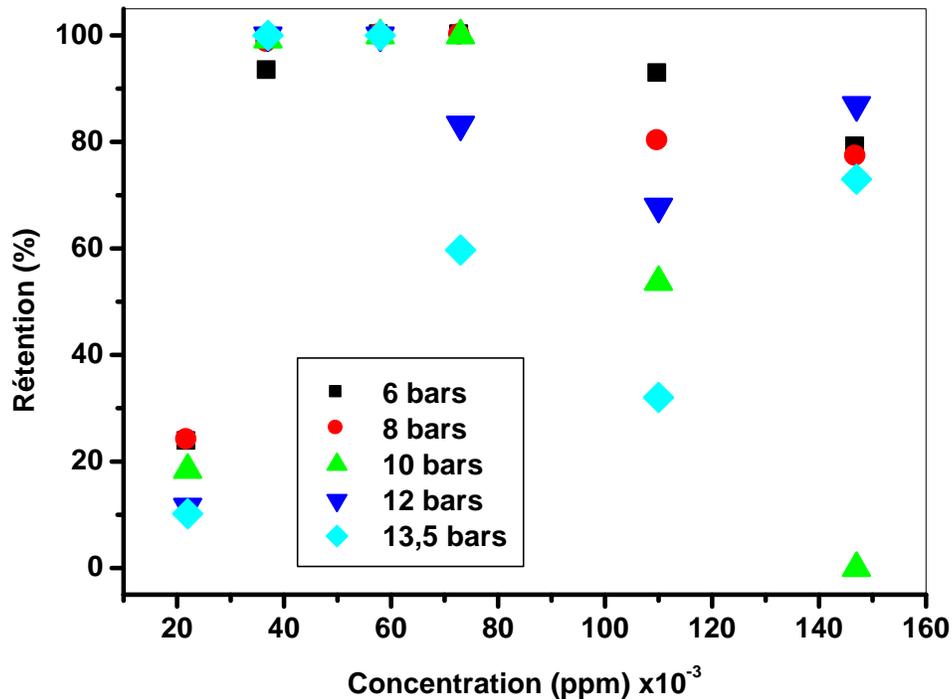
**Figure 39 :** Variation de la rétention du cadmium en fonction de la concentration pour différentes pressions,  $pH_i=4,3$ .

Les résultats obtenus dans la figure 39 montrent que quand la concentration augmente de 0,002 ppm à 0,004 ppm et de 0,006 à 0,007 ppm dans la solution d'alimentation, le rendement d'extraction diminue.

L'augmentation de la concentration entre 0,004 ppm et 0,006 ppm, et entre 0,007 ppm à 0,011 ppm, puis entre 0,011 ppm et 0,014 ppm fait augmenter le rendement d'extraction. Ces résultats sont identiques à ceux rapportés dans la littérature [27].

La pression de 6 bars est suffisante pour l'extraction de la totalité du Cd (II) pour les solutions contenant 0,006 ppm et 0,014 ppm.

## III-5-6-Plomb



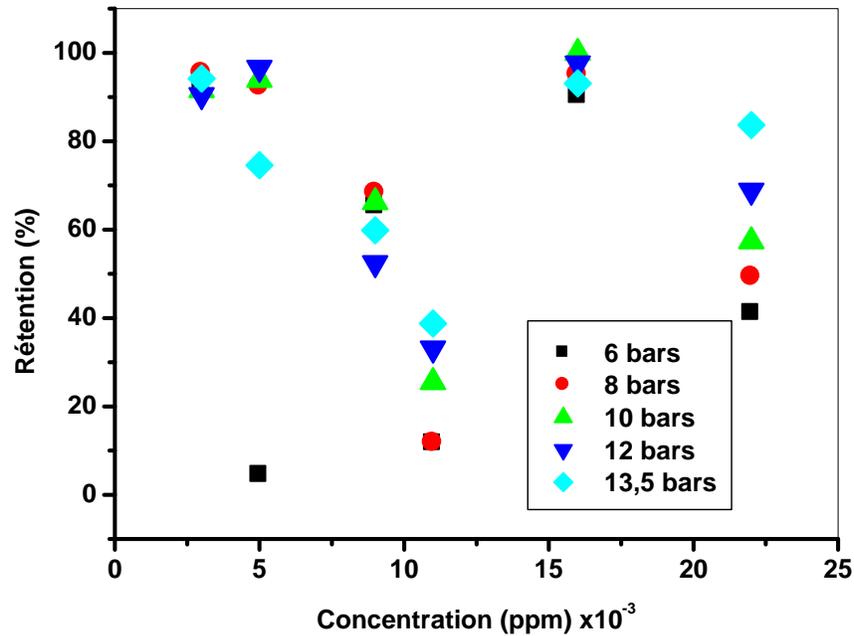
**Figure 40 :** Variation de la rétention du plomb en fonction de la concentration pour différentes pressions,  $pH_i = 4,3$

Au vu de la figure 40, on remarque une croissance dans la rétention qui suit l'augmentation de la concentration entre 0,022 ppm et 0,037 ppm pour toutes pressions admises, et de 0,110 ppm à 0,147 ppm pour une variation de pression entre 12 et 13,5 bars.

La rétention reste constante lorsqu'on augmente la concentration de 0,037 ppm à 0,058 ppm puis de 0,058 ppm à 0,073 ppm. Ces résultats sont similaires avec ceux donnés dans la littérature [28].

La meilleure rétention des ions du Pb (II) est obtenue pour les concentrations de 0,037 ppm, 0,058 ppm et 0,073 ppm quelque soit la pression admise.

## III-5-7-Cobalt

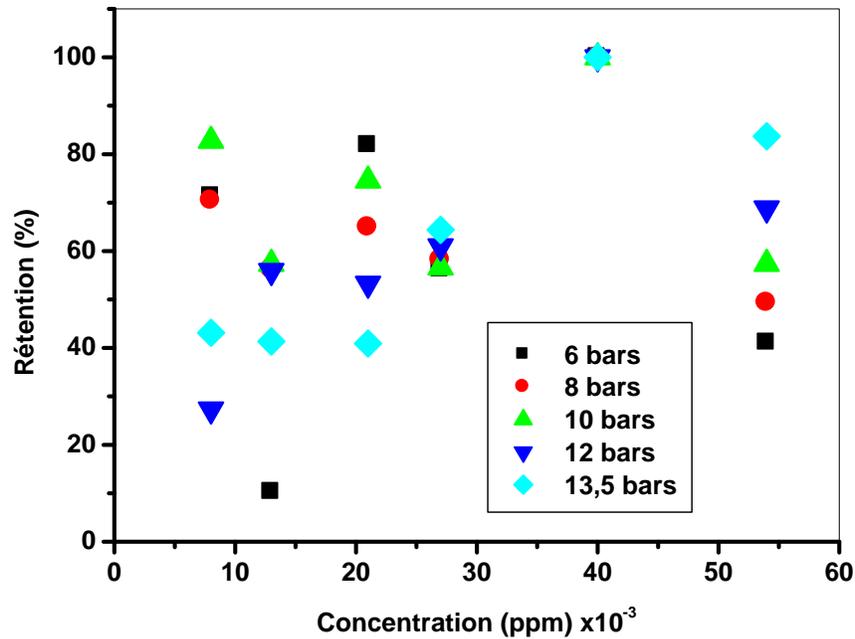


**Figure 41:** Variation de la rétention du cobalt en fonction de la concentration pour différentes pressions,  $pH_i=4,3$ .

Au vu de la figure 41, on remarque que la rétention des ions du Co (II) reste constante quand la concentration augmente de 0,003 ppm à 0,005 ppm puis diminue dans les domaines de concentration de 0,005 ppm à 0,009 ppm, de 0,009 ppm à 0,011 ppm, de 0,016 ppm à 0,022 ppm

La rétention augmente lorsque la concentration est comprise entre 0,011 ppm et 0,016 ppm. Ces résultats sont rapportés dans la littérature [5,24].

## III-5-8-Nickel



**Figure 42:** Variation de la rétention du nickel en fonction de la concentration pour différentes pressions,  $\text{pH}_i=4,3$ .

La figure 42 montre que le rendement d'extraction des ions de Ni (II) diminue dans le domaine des concentrations entre 0,008 et 0,013 ppm ; 0,021 et 0,027 ppm puis entre 0,041 et 0,054 ppm. Le rendement d'extraction augmente dans le domaine de concentration de 0,013 à 0,021 ppm et de 0,027 à 0,041 ppm. Ces résultats sont identiques à ceux donnés dans la littérature [24, 29,30]

III-6-Etude de la sélectivité

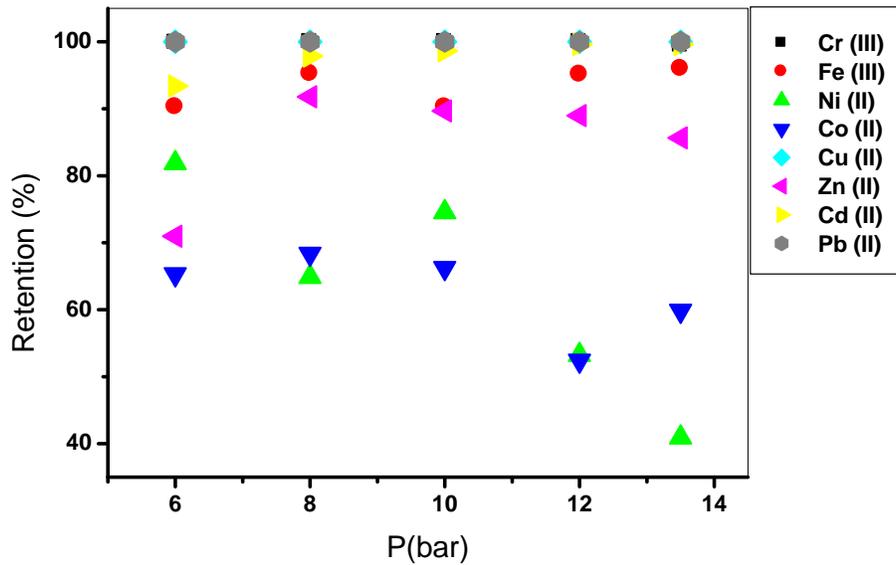


Figure 43 : Variation de la rétention des ions en fonction de la pression.

La figure 43 montre la variation de la rétention de Cr (III), Fe (III), Ni (II), Co (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) et Pb (II), en fonction de la pression. D’après cette figure on remarque que la rétention des métaux de la plus grande taille (Cr (III), Fe (III), Pb (II), Cu (II), Cd (II), Zn (II)) est plus avantageée que les métaux de petit taille (Ni (II), Co (II)). Ceci est en accord avec la théorie de la nanofiltration qui repose sur la rétention des ions métalliques par charge et taille [31].

La sélectivité est exprimée par le rapport de la rétention des métaux

$$\alpha_{ij} = \frac{\sum R_i}{\sum R_j} \quad (6)$$

Tableau 5 : Calcul de la sélectivité des ions

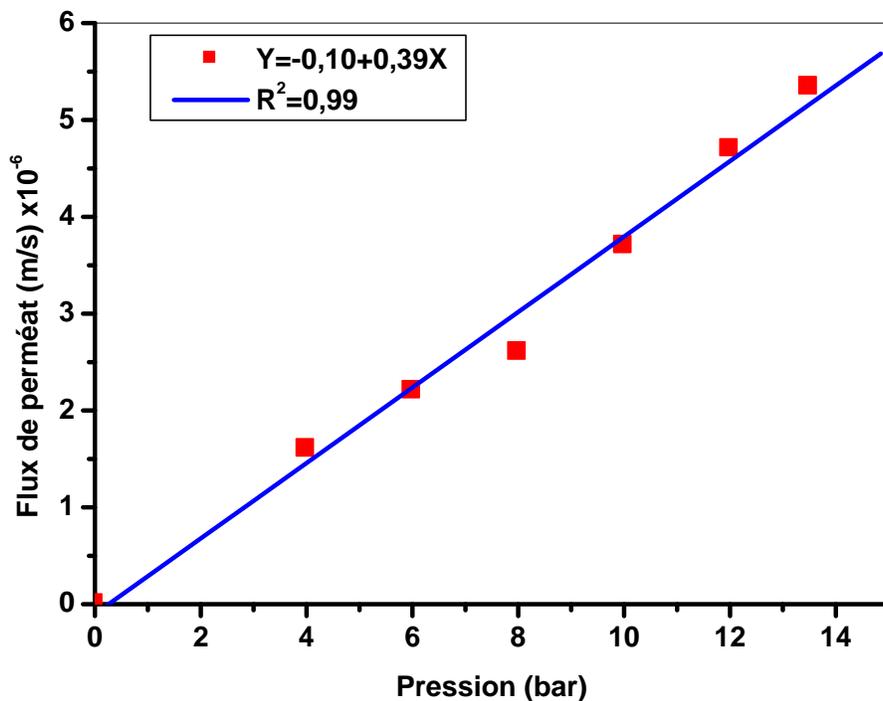
Pression (bar)	6	8	10	12	13,5
$\alpha$	3,76	4,41	4,10	5,55	5,76

La meilleure sélectivité est obtenue à la pression admise de 13,5 bars.

## IV-Extraction de rejet industriel par osmose inverse

Dans cette partie, une membrane polyamide notée XLE-2540 est utilisée dans une extraction membranaire, pour l'extraction du Cr (III), Fe (III), Ni (II), Co (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), & Pb (II) à partir d'une solution de rejet industriel.

### IV-1-Mesure de la perméabilité initiale de la membrane



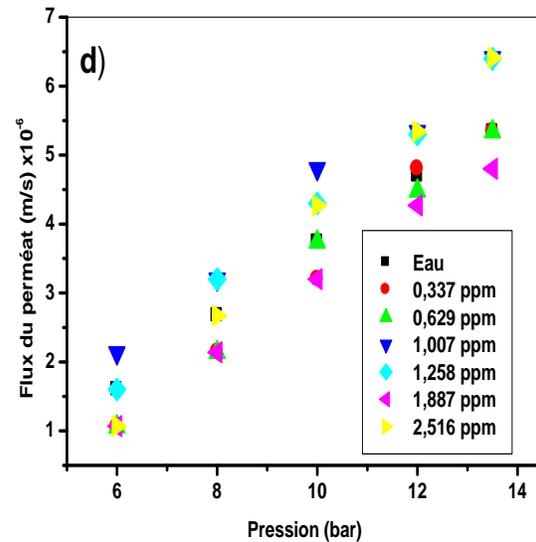
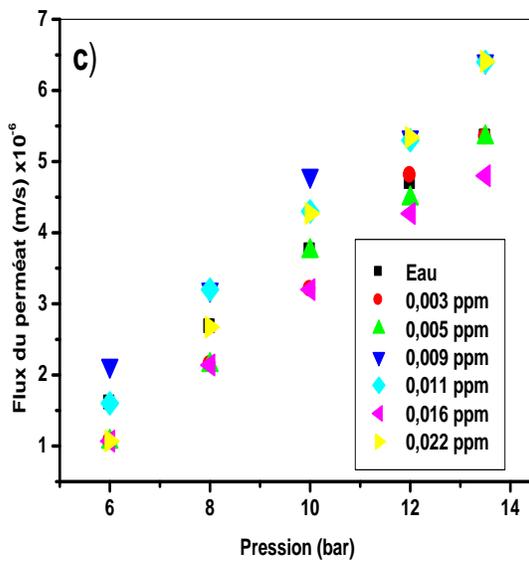
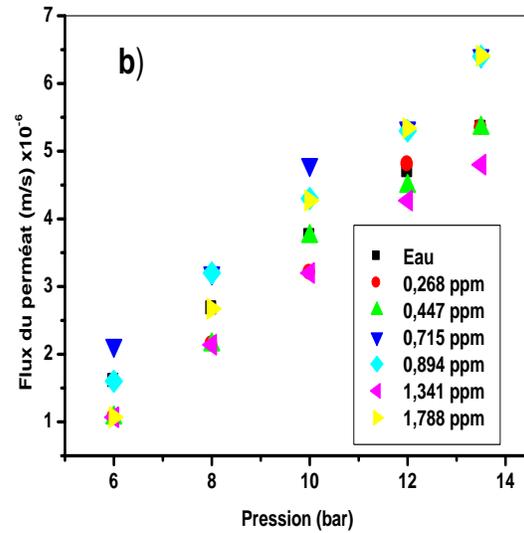
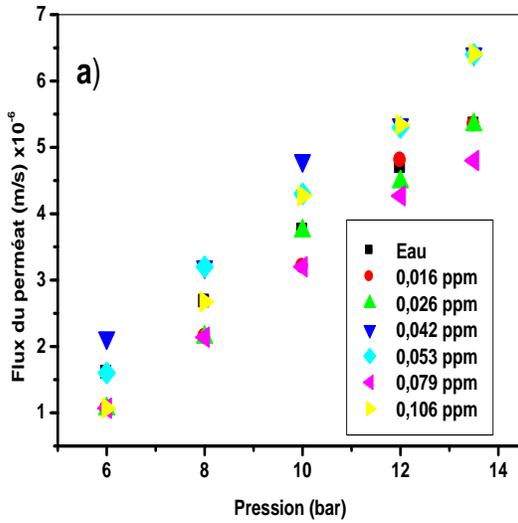
**Figure 44 :** Variation du flux du perméat en fonction de la pression, pH=7,3.

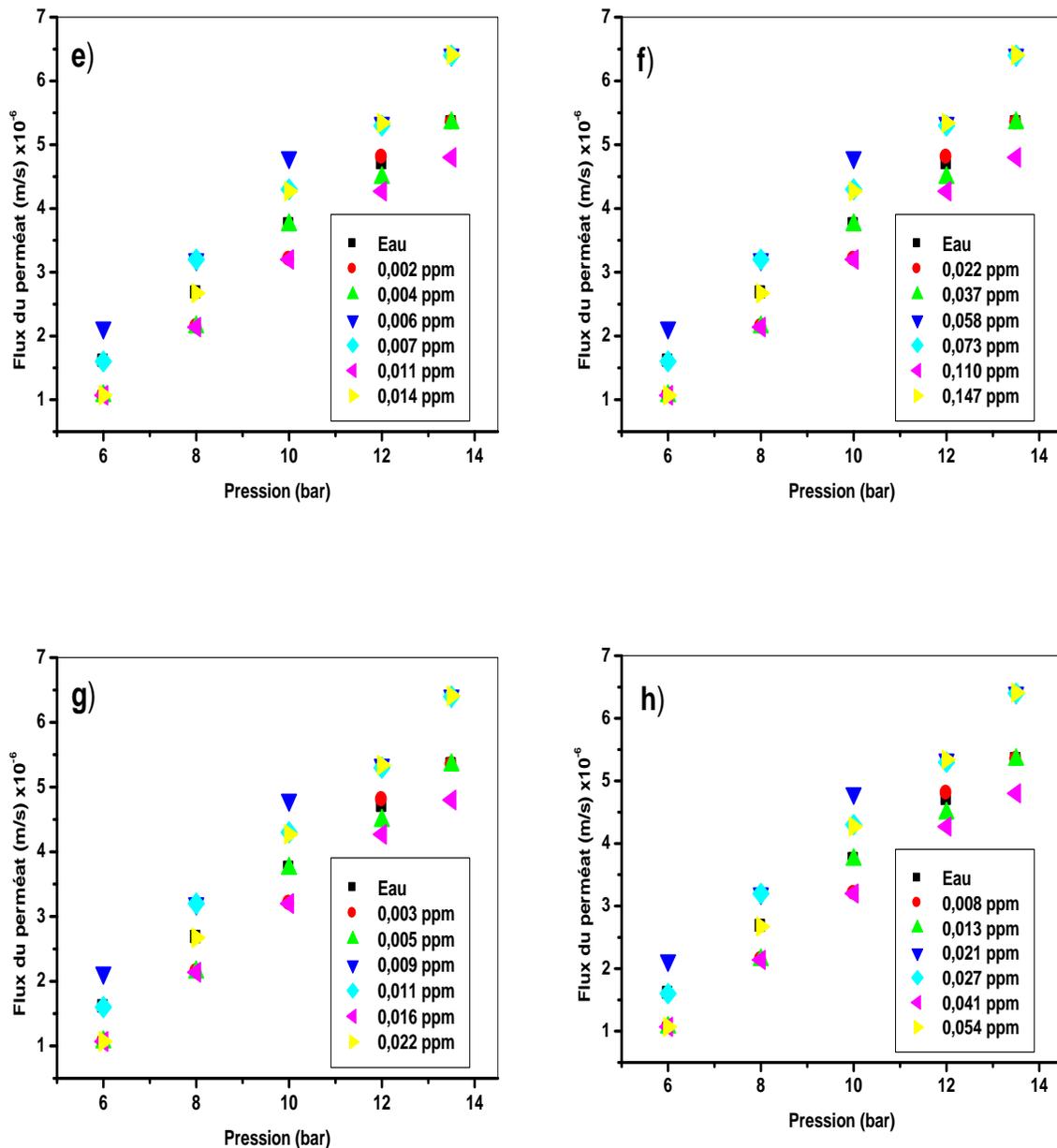
La figure 44 représente la variation du flux du perméat en fonction de la pression. Les résultats obtenus montrent que le flux augmente linéairement avec l'augmentation de la pression. La droite de la figure suit l'équation (7) (la loi de Darcy modifiée)

$$J_V = L_P \Delta P \quad (7)$$

La perméabilité de la membrane a été déterminée par la pente de la droite (Figure 44) qui est égale à :  $L_p = 0,39 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ , Cette valeur est inférieure à celles de  $L_p = 0,75 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  [32] et  $0,58 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  [33].

**IV-2- Effet de la pression sur le flux du perméat**



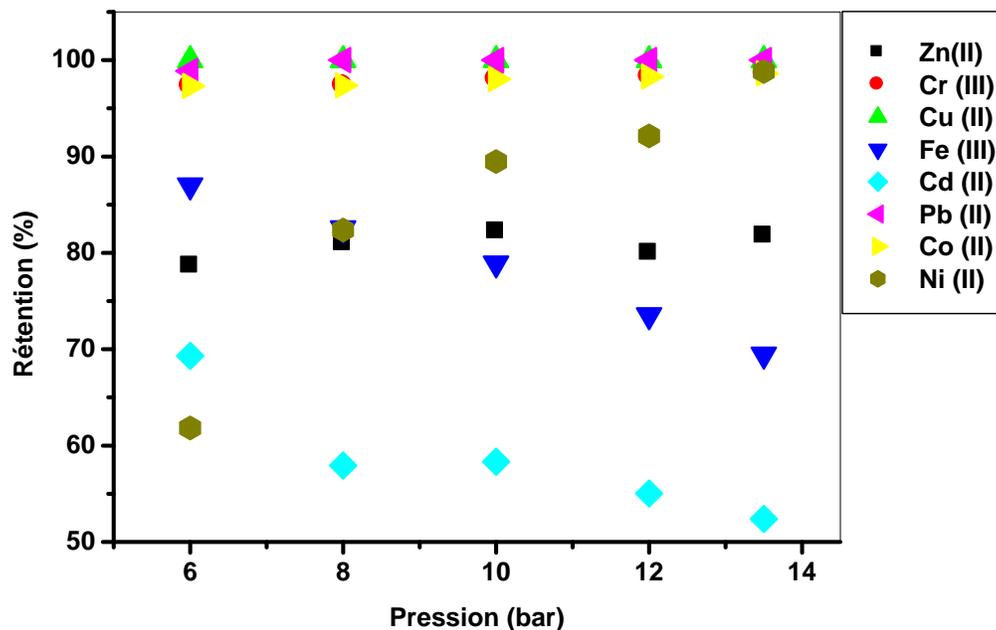


**Figure 45 :** Variation de flux d'eau distillée et le flux volumique des solutions métalliques de (a) Zn (II) (b) Cr (III) (c) Cu (II) (d) Fe (III) (e) Cd (II) (f) Pb (II) (g) Co (II) (h) Ni (II) en fonction de la pression,  $\text{pH}_i = 4,3$ .

Les résultats obtenus dans la figure 45 montrent que, ce flux a évidemment augmenté avec la pression de fonctionnement. En raison de la polarisation de la concentration [34],

le flux de perméat augmente avec la pression pour tous les métaux, quelque soit la pression, le flux de perméat du soluté pour les solutions suivantes :  $[Zn(II)] = 0,016$ ,  $0,026$  et  $0,079$  ppm,  $[Cr(III)] = 0,268$ ,  $0,447$  et  $1,341$  ppm,  $[Pb(II)] = 0,022$ ,  $0,037$  et  $0,110$  ppm,  $[Cd(II)] = 0,002$ ,  $0,004$  et  $0,011$  ppm,  $[Cu(II)] = 0,003$ ,  $0,005$  et  $0,016$  ppm,  $[Fe(III)] = 0,377$ ,  $0,629$  et  $1,887$  ppm,  $[Co(II)] = 0,003$ ,  $0,005$  et  $0,016$  ppm,  $[Ni(II)] = 0,008$ ,  $0,013$  et  $0,040$  ppm, est inférieur à celui du solvant.

#### IV-3-Effet de la pression sur la rétention



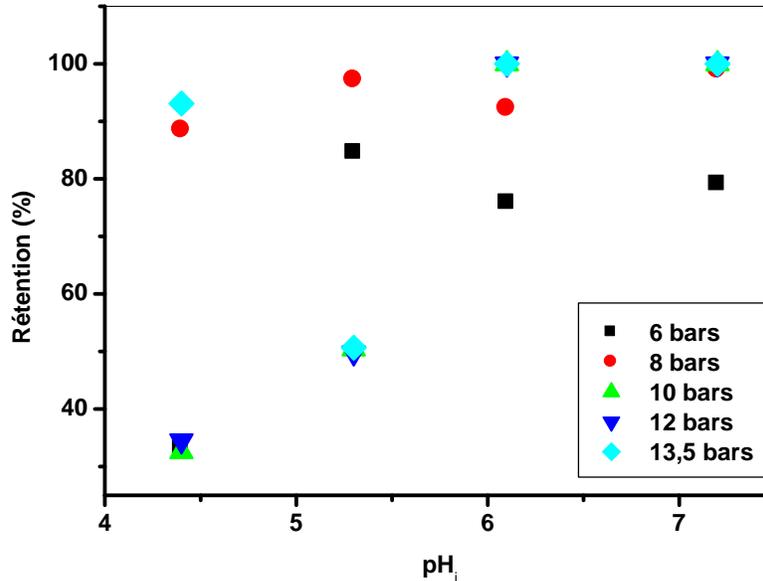
**Figure 46 :** Variation de la rétention des ions métalliques en fonction de la pression,  $pH_i=4,3$ .

$[Cr(III)] = 1,788$  ppm,  $[Fe(III)] = 2,516$  ppm,  $[Ni(II)] = 0,005$  ppm,  $[Co(II)] = 0,002$  ppm,  $[Cu(II)] = 0,022$  ppm,  $[Zn(II)] = 0,106$  ppm,  $[Cd(II)] = 0,015$  ppm,  $[Pb(II)] = 0,147$  ppm.

La figure 46 montre l'influence de la pression transmembranaire sur la rétention des ions de Cr(III), Fe(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) & Pb(II) par l'osmose inverse. On constate que pour les ions de Cr(III), Pb(II), Co(II), Cu(II) & Zn(II) la rétention reste constante avec l'augmentation de la pression. Par contre elle diminue pour les ions de Cd(II) et de Fe(III).

## IV-4-Effet du pH

## IV-4-1- Zinc

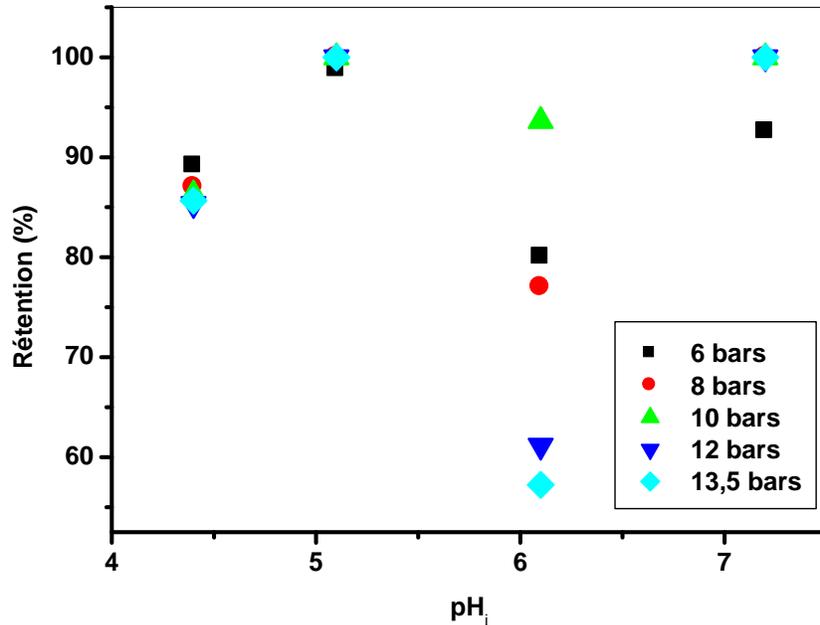


**Figure 47** : Variation de la rétention du zinc en fonction du pH pour différentes pressions, à  $[Zn(II)]_0 = 0,053$  ppm.

De la figure 47, la rétention des ions de Zn (II) augmente lorsque le pH de la solution d'alimentation augmente de 4,4 à 5,3 et de 5,3 à 6,1 ; puis elle reste constante pour un pH varié de 6,1 à 7,2.

Le meilleur rendement est obtenu pour une variation de pression de 10 à 13,5 pour une solution à pH compris entre 6,1 et 7,2.

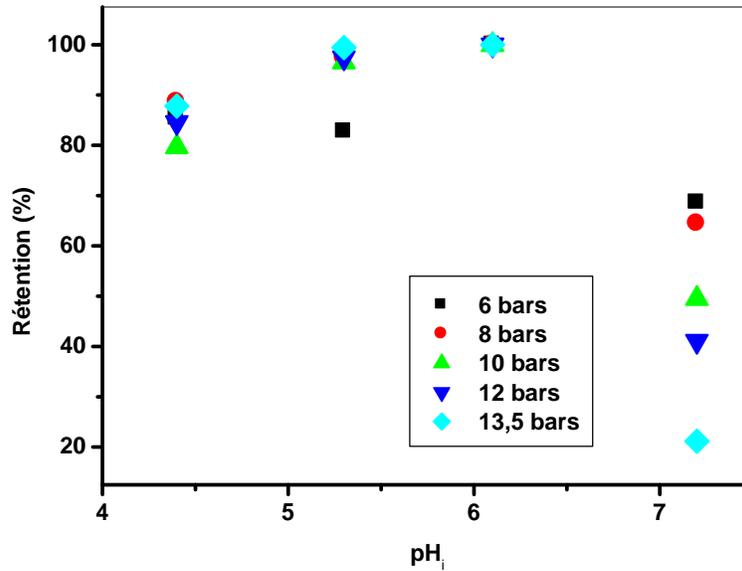
## IV-4-2-Chrome



**Figure 48 :** Variation de la rétention du chrome en fonction d pH pour différentes pressions, à  $[\text{Cr (III)}]_0 = 0,894$  ppm

La Figure 48 montre que quand le pH augmente de 4,4 à 5,3 dans la solution d'alimentation, le rendement d'extraction augmente (86%-100%) ; une diminution de rendement (57 %) a été observée à pH= 6,1 sous 13,5 bars. Après cette valeur de pH une augmentation du rendement (100 %) est à pH=7,2.

## IV-4-3-Cuivre

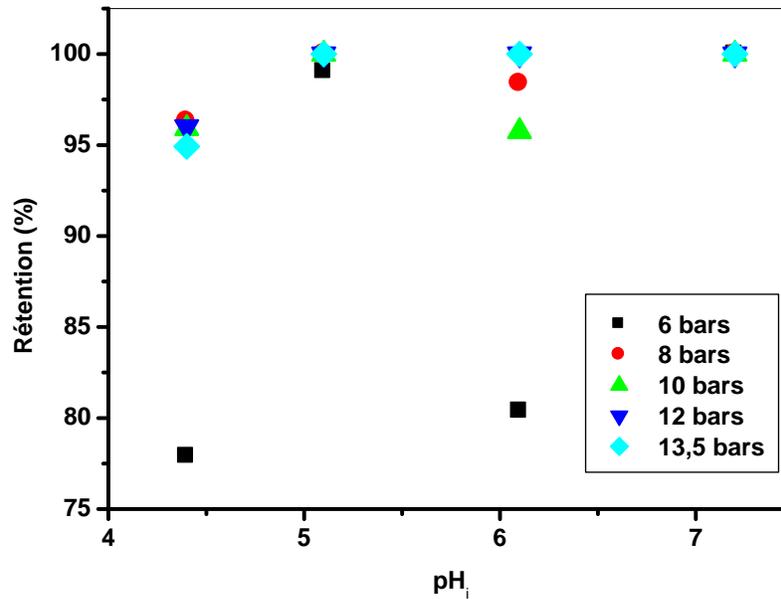


**Figure 49 :** Variation de la rétention du cuivre en fonction du pH pour différentes pressions, à  $[Cu(II)]_0 = 0,011$  ppm.

Au vu de la figure 49 on remarque que lorsqu'on augmente le pH de 4,4 à 5,3 la rétention des ions de Cu (II) augmente (85%- 100%) puis reste constante à pH= 6,1. Quand le pH augmente à 7,1 la rétention diminue.

L'extraction du cuivre est totale à 6 bars et au pH=6,1.

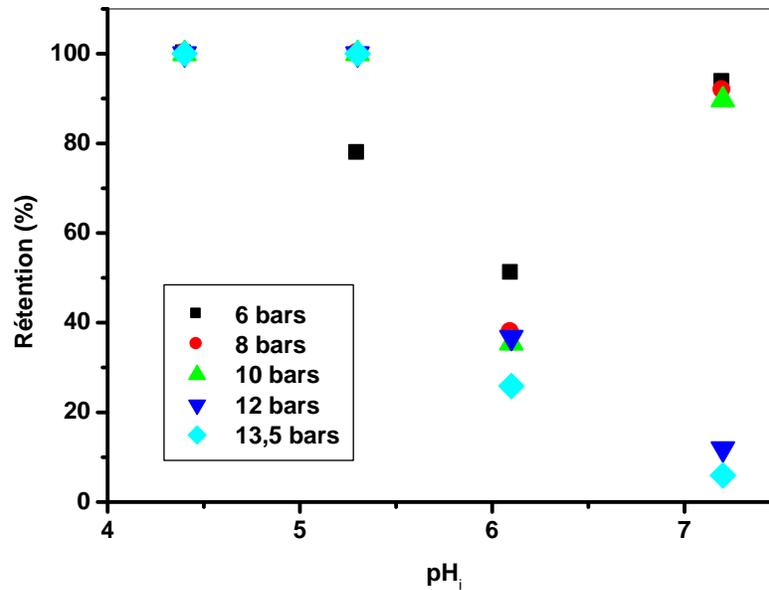
## IV-4-4-Fer



**Figure 50 :** Variation de la rétention du fer en fonction du pH pour différentes pressions, à  $[\text{Fe (III)}]_0 = 1,258$  ppm.

Au vu de la figure 50, les résultats obtenus montrent que quand le pH augmente de 4,4 à 5,3, la rétention des ions de fer augmente (95% -100%), Après cette valeur de pH la rétention reste constante (100%) quelque soit le pH admis pour une variation de pression de 12 à 13,5 bars.

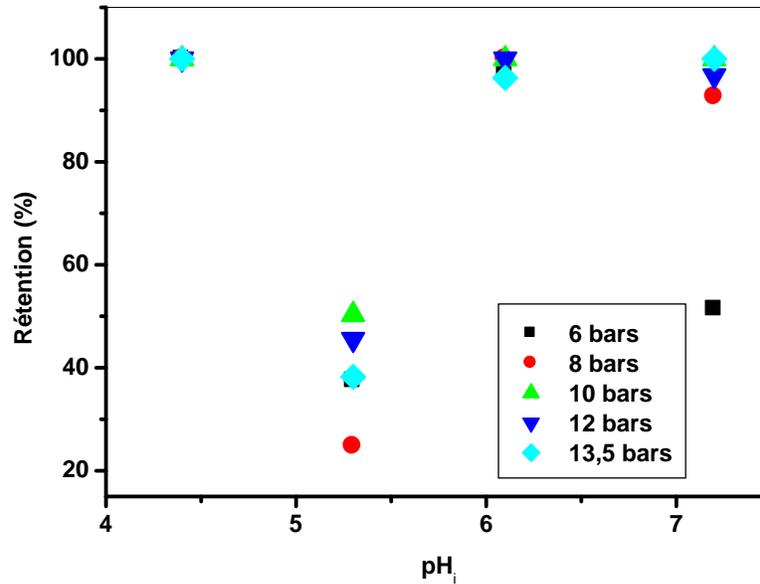
## IV-4-5-Cadmium



**Figure 51** : Variation de la rétention du cadmium en fonction du pH pour différentes pressions, à  $[Cd(II)]_0 = 0,007$  ppm.

Au vu de la figure 51, pour une variation de pression de 8 à 10 bars, la rétention des ions du Cd (II) reste constante (100%) lorsque le pH augmente de 4,4 à 5,3. puis elle diminue (35%) à pH=6,4. Après cette diminution la rétention augmente (90%) à pH= 7,2. Le meilleur rendement correspond à 100 %, à la pression de 6 bars et au pH= 4,4.

## IV-4-6 -plomb

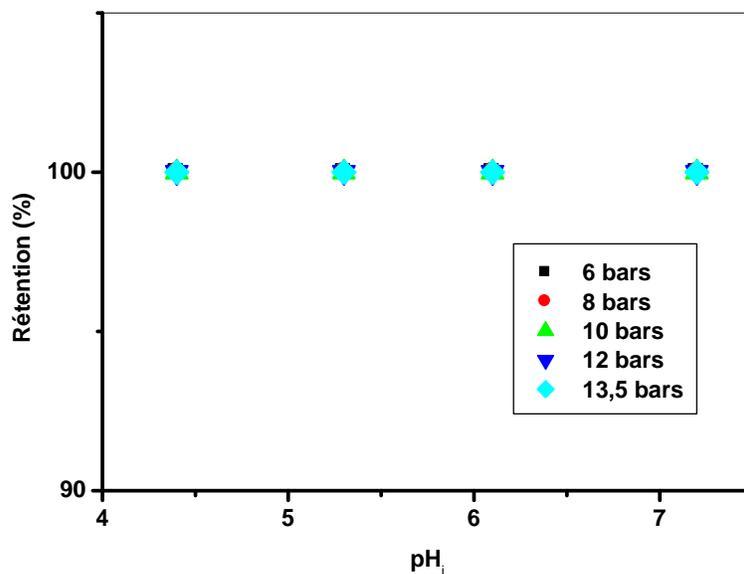


**Figure 52 :** Variation de la rétention du plomb en fonction du pH pour différentes pressions, à  $[Pb]_0 = 0,073$  ppm.

Au vu de la figure 52, les résultats obtenus montrent que la rétention du plomb (II) diminue (50%) à  $pH=5,3$  sous la pression de 10 bars. Quand le pH passe à 6,1 le rendement d'extraction augmente (100%) puis reste constant à  $pH= 7,2$ .

La pression de 6 bars est suffisante pour l'élimination totale du Pb (II) à  $pH= 4,4$ .

## IV-4-7-Cobalt



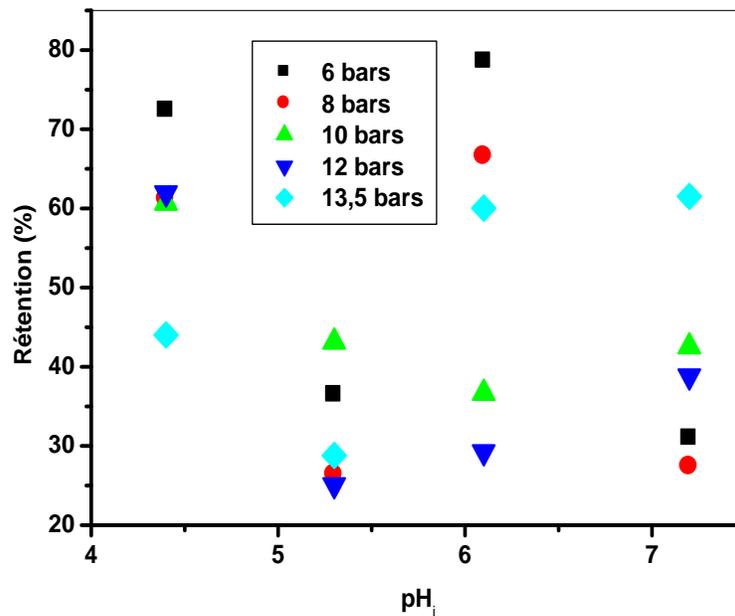
**Figure 53:** Variation de la rétention du cobalt en fonction du pH pour différentes pressions, à  $[\text{Co (II)}]_0 = 0,011$  ppm.

D'après la figure 53, la rétention du Co (II) est quantitative (100%) quelque soit la pression admise et le pH de la solution.

On peut conclure que l'augmentation du pH et de la pression n'a pas d'influence sur l'extraction du cobalt (II).

Une pression de 6 bars est suffisante pour l'extraction du cobalt (II).

## IV-4-8-Nickel



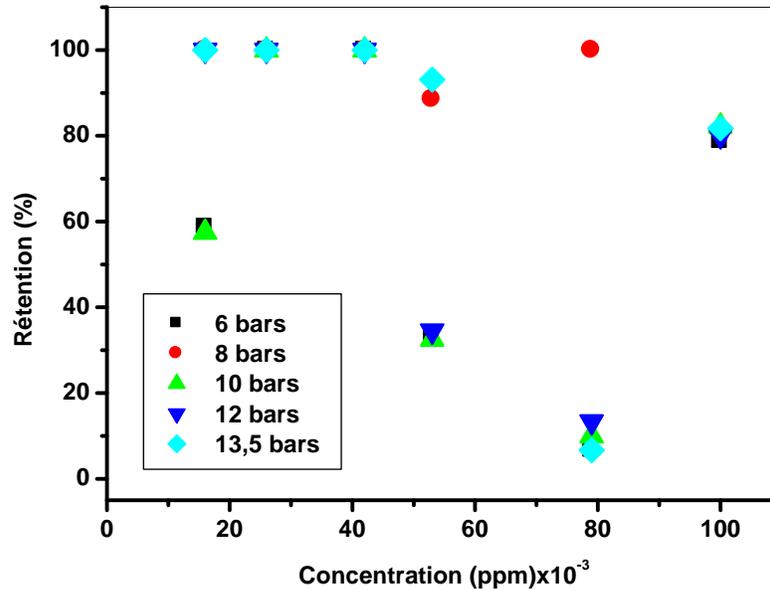
**Figure 54 :** Variation de la rétention du nickel en fonction du pH pour différentes pressions, à  $[\text{Ni (II)}]_0 = 0,027$  ppm.

Les résultats obtenus dans la figure 54 montrent que les meilleures conditions d'extraction du nickel correspondent à  $\text{pH}=6,2$  et pression de 6 bars pour un rendement de 78%.

La rétention est minimale pour  $\text{pH}=5,1$  et  $\text{pH}=7,0$  quelque soit la pression admise.

## IV-5- Effet de la concentration

## IV-5-1- Zinc



**Figure 55 :** Variation de la rétention du zinc en fonction de la concentration pour différentes pressions, à  $\text{pH}_i=4,3$ .

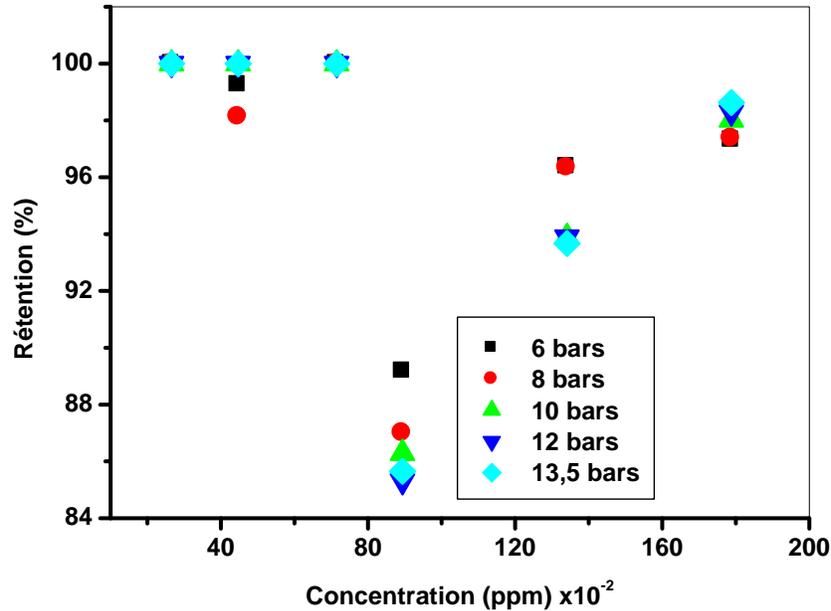
D'après la figure 55 on remarque que la rétention des ions du zinc (II) est constante avec l'augmentation de la concentration des ions dans la solution d'alimentation entre 0,015 ppm et 0,026 ppm puis entre 0,026 et 0,042 ppm.

L'augmentation de la concentration de 0,042 ppm à 0,053 ppm et de 0,053 ppm à 0,079 ppm fait diminuer la rétention des ions.

Le rendement d'extraction augmente quand la concentration est comprise entre 0,079 ppm et 0,106 ppm.

On obtient un maximum de rendement (100%) lorsque la concentration initiale de zinc (II) est de 0,015 ppm, 0,026 ppm et 0,042 ppm

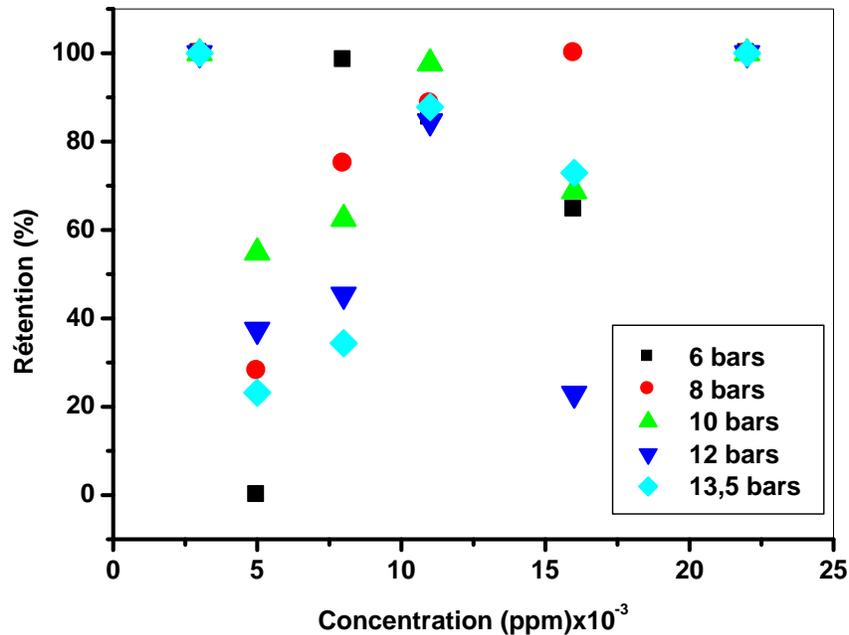
## IV-5-2 -Chrome



**Figure 56:** Variation de la rétention du chrome en fonction de la concentration pour différentes pressions, à  $\text{pH}_i=4,3$ .

Au vu de la figure 56, quelque soit la pression admise la rétention du chrome est quantitative (100%) et reste constante pour les solutions de concentrations qui varient de 0,268 ppm à 0,447 ppm et 0,447 ppm à 0,715 ppm; une diminution dans la rétention aura lieu quand la concentration devient égale à 0,894 ppm. L'augmentation de la concentration entre 0,894 ppm et 1,341 ppm puis entre 1,341 ppm et 1,788 ppm fait augmenter le rendement d'extraction. Ces résultats sont rapportés dans la littérature [36]. La meilleure rétention de 100% est obtenue avec les concentrations de 0,268 ppm, 0,447 ppm et 0,715 ppm pour toute pression admise.

## IV-5-3- Cuivre



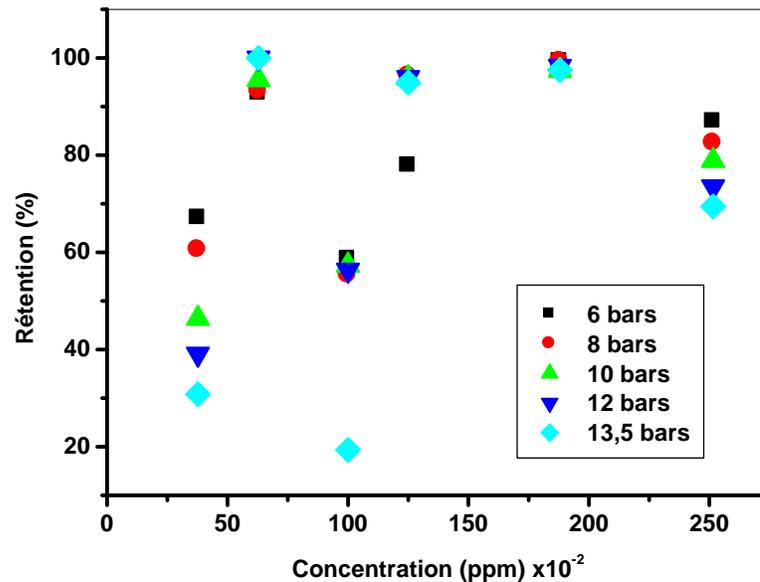
**Figure 57 :** Variation de la rétention du cuivre en fonction de la concentration pour différentes pressions, à  $\text{pH}_i=4,3$ .

Au vu de la figure 57, le rendement d'extraction des ions de cuivre (II) diminue lorsque la concentration de la solution d'alimentation augmente de 0,003 ppm à 0,005 ppm, et de 0,011 ppm à 0,016 ppm.

La rétention des ions de cuivre(II) augmente avec l'augmentation de la concentration dans les intervalles de 0,005 ppm à 0,008 ppm, puis de 0,008 ppm à 0,011 ppm et de 0,016 ppm à 0,022 ppm. Ces résultats sont identiques à ceux donnés dans la littérature [36,37].

La rétention est maximale (100%) dans les solutions de 0,016 ppm à 8 bars et de 0,003 ppm et 0,022 ppm pour toutes les pressions admises.

## IV-5-4- Fer

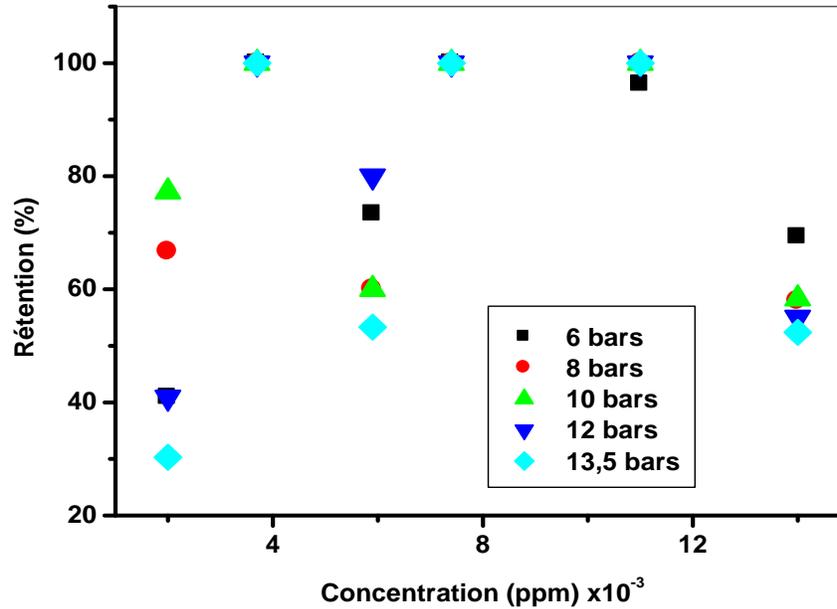


**Figure 58 :** Variation de la rétention du fer en fonction de la concentration pour différentes pressions, à  $\text{pH}_i=4,3$ .

De la figure 58 on observe que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du fer (III) dans la phase d'alimentation entre 0,377 ppm et 0,629 ppm, 1,006 ppm et 1,258 ppm puis 1,258 ppm et 1,887 ppm. Une décroissance dans les rendements s'en suit lorsque l'augmentation de la concentration est comprise entre 0,629 ppm - 1,006 ppm et 1,887 ppm - 2,516 ppm.

En outre, on obtient un maximum de rendement (99%) quelque soit la pression admise, quand la concentration initiale de fer (III) est de 1,887 ppm.

## IV-5-5- Cadmium



**Figure 59 :** Variation de la rétention du cadmium en fonction de la concentration pour différentes pressions, à  $\text{pH}_i=4,3$ .

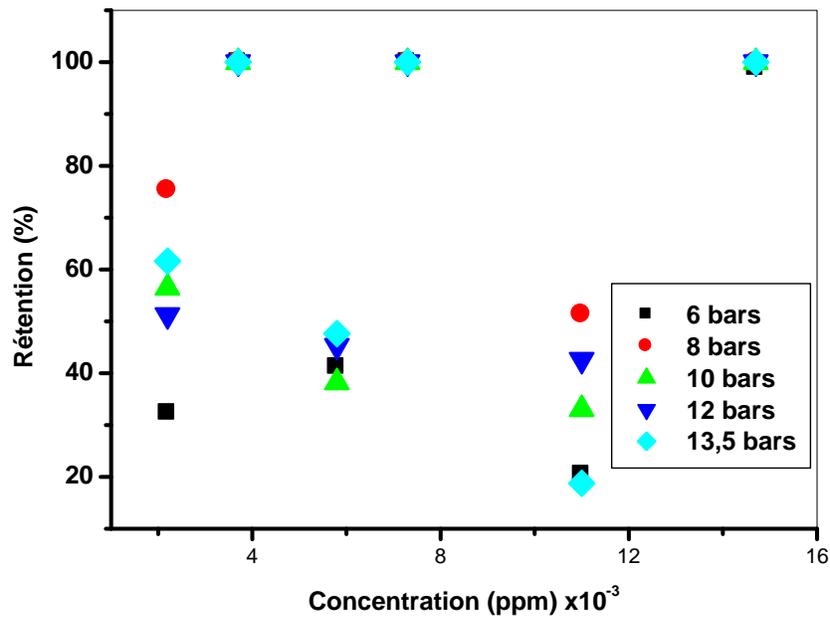
Au vu de la figure 59, les résultats obtenus montrent que le rendement d'extraction du cadmium (II) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de 0,002 ppm à 0,004 ppm et de 0,006 ppm à 0,007 ppm.

Lorsque la concentration augmente de 0,004 ppm à 0,006 ppm et de 0,011 ppm à 0,015 ppm la rétention diminue.

Le rendement d'extraction reste constant pour une concentration qui varie de 0,007 à 0,011 ppm.

Un maximum de rendement (100%) est obtenu pour une concentration de 0,004 ppm, 0,007 ppm et 0,011 ppm quelque soit la pression admise.

## IV-5-6- Plomb

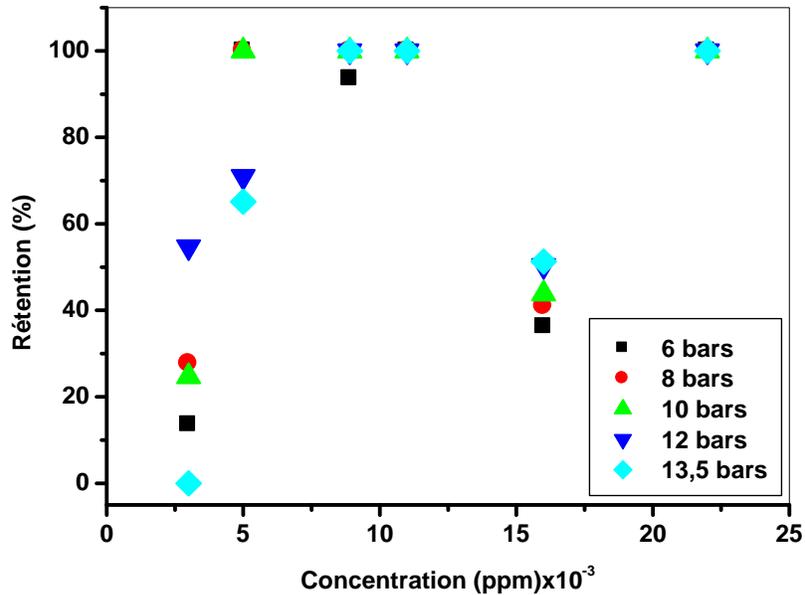


**Figure 60** : Variation de la rétention du plomb en fonction de la concentration pour différentes pressions, à  $\text{pH}_i=4,3$ .

Les résultats obtenus dans la figure 60 montrent que, quand la concentration des ions du plomb (II) augmente de 0,022 ppm à 0,037 ppm, et de 0,058 ppm à 0,073 ppm puis de 0,110 ppm à 0,0147 ppm la rétention de plomb (II) augmente. Le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de la concentration entre 0,037 ppm et 0,058 ppm et entre 0,073 ppm et 0,110 ppm

Un rendement d'extraction de 100% est obtenu pour les concentrations de 0,037 ppm, 0,073 ppm et 0,147 ppm quelque soit la pression admise.

## IV-5-7- Cobalt



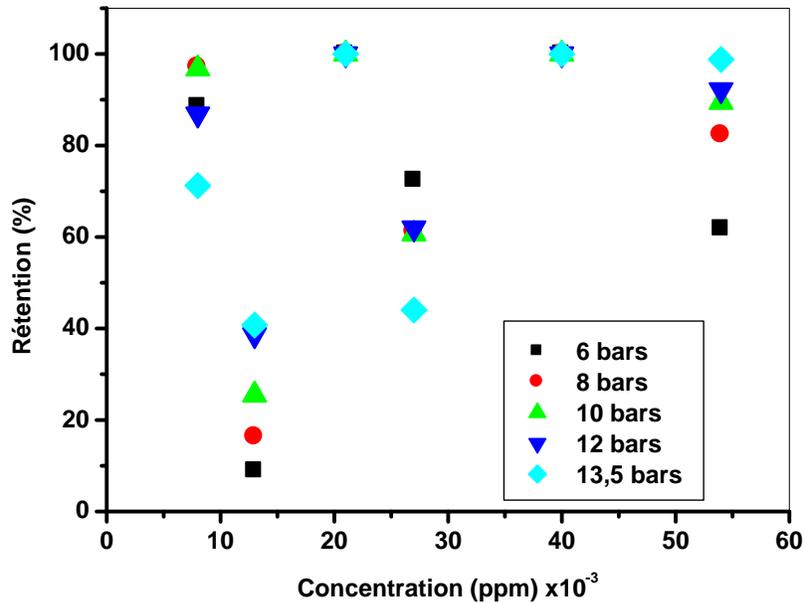
**Figure 61** : Variation de la rétention du cobalt en fonction de la concentration pour différentes pressions, à  $pH_i=4,3$ .

La figure 61 illustre l'évolution de la rétention des ions du cobalt (II) en fonction de concentration. Les résultats obtenus montrent que pour une variation de pression de 8 à 10 bars, le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du cobalt (II) dans la solution d'alimentation entre 0,003 ppm et 0,005 ppm puis entre 0,016 ppm et 0,022 ppm. Une décroissance dans la rétention est obtenue avec l'augmentation de la concentration entre 0,011 ppm et 0,022 ppm.

L'augmentation de la concentration initiale suit une constance dans les rendements, dans les intervalles de 0,005 ppm-0,008 ppm et 0,008 ppm-0,011 ppm

Un maximum de rendement d'extraction est obtenu lorsque la concentration devient égale à 0,005 ppm, 0,008 ppm, 0,011 ppm et 0,022 ppm.

## IV-5-8- Nickel



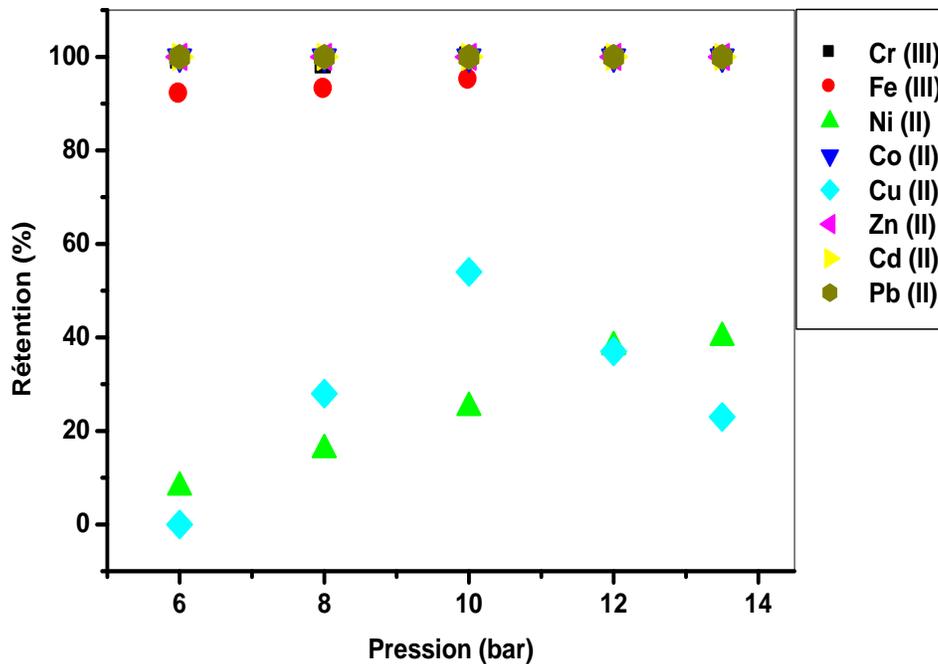
**Figure 62 :** Variation de la rétention du nickel en fonction de la concentration pour différentes pressions, à  $\text{pH}_i=4,3$ .

Les résultats obtenus dans la figure 62 montrent que, la rétention diminue lorsque' on augmente la concentration des ions du nickel (II) de 0,008 ppm à 0,013 ppm, puis de 0,021ppm à 0,027ppm et de 0,040ppm à 0,054ppm.

Une croissance dans le rendement d'extraction avec l'augmentation de la concentration a lieu dans l'intervalle de 0,013 ppm à 0,021ppm et de 0,027 ppm à 0,040 ppm.

Le meilleur rendement d'extraction est de 100 %, quelque soit la pression admise dans la solution de concentration égale à 0,021 ppm et 0,040 ppm. Ces résultats sont similaires à ceux qui sont donnés dans la littérature [37-39].

## IV-6-Etude de la sélectivité



**Figure 63** : Variation de la rétention des ions en fonction de la pression

La figure 63 illustre la variation de la rétention de Cr (III), Fe(III), Ni (II), Co (II), Cu (II), Zn(II), Cd (II) et Pb(II), à partir de leur mélange en fonction de la pression. On constate que la rétention des métaux (Cr(III), Fe(III), Pb(II) Co(II), Zn(II), Cd (II)) est plus avantageuse que les métaux (Ni (II), Cu (II)), ce qui renforce la théorie d'osmose inverse qui repose sur le principe d'éjection des ions par leur taille [40].

La sélectivité est exprimée par le rapport des rétentions des métaux (Eq 6).

Tableau6 : Calcul de la sélectivité des ions.

Pression (bar)	6	8	10	12	13,5
$\alpha$	66,51	13,31	7,43	7,51	8,84

La meilleure sélectivité est obtenue à la pression admise de 6 bars, cela montre que la technique d'osmose inverse est la plus adéquate pour la purification.

## V-Extraction du lanthane et son mélange avec le fer par nanofiltration

### V-1-Extraction du lanthane

#### V-1-1-Courbe d'étalonnage du lanthane

Pour doser le lanthane on prépare une gamme d'étalons à différentes concentrations à partir d'une solution mère. Pour chaque solution, on mesure l'absorbance à la longueur d'onde d'absorption  $\lambda_{\max} = 658\text{nm}$  par spectrophotométrie UV-Visible. La droite d'étalonnage est représentée dans la figure 64.

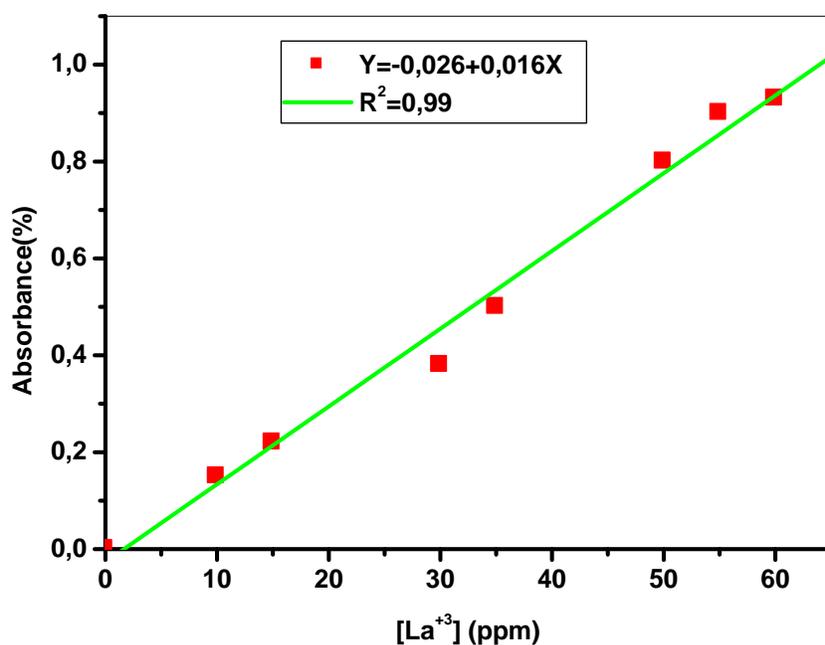
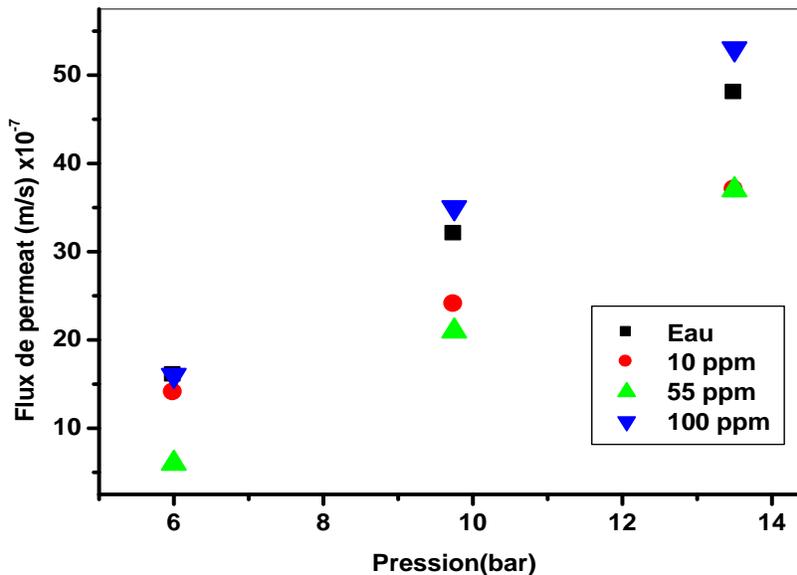


Figure 64 : Courbe d'étalonnage du Lanthane

## V-1-2-Effet de la pression sur le flux du perméat

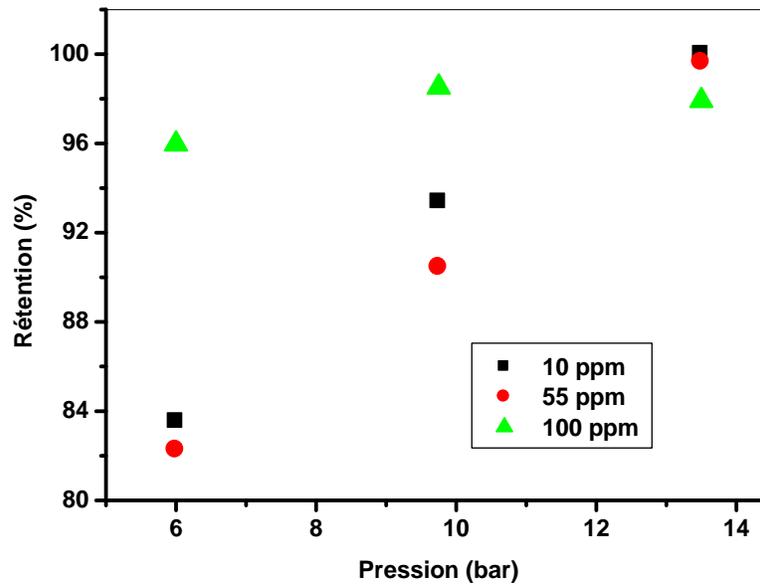


**Figure 65:** Variation de flux de perméat des solutions de La (III) et le flux d'eau, à  $\text{pH}_i=3,0$ .

La figure 65 montre l'évolution du flux de perméat en fonction de la pression pour des solutions en La (III) à différentes concentrations allant de 10 ppm à 100 ppm, On remarque que pour chaque solution le flux de perméat augmente avec l'augmentation de la pression.

Le flux du perméat de solutions de 10 ppm et 55 ppm est inférieur à celui de l'eau et il a diminué en augmentant la concentration initiale de 10 à 55 ppm. Dans ce cas, le transfert de solvant est favorisé par rapport au soluté [7, 10,18]. Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse qui affirme que la présence de solutés rend difficile la surface des membranes plus compacte à cause de la contraction des pores, ce qui entraîne une diminution de la perméation [41].

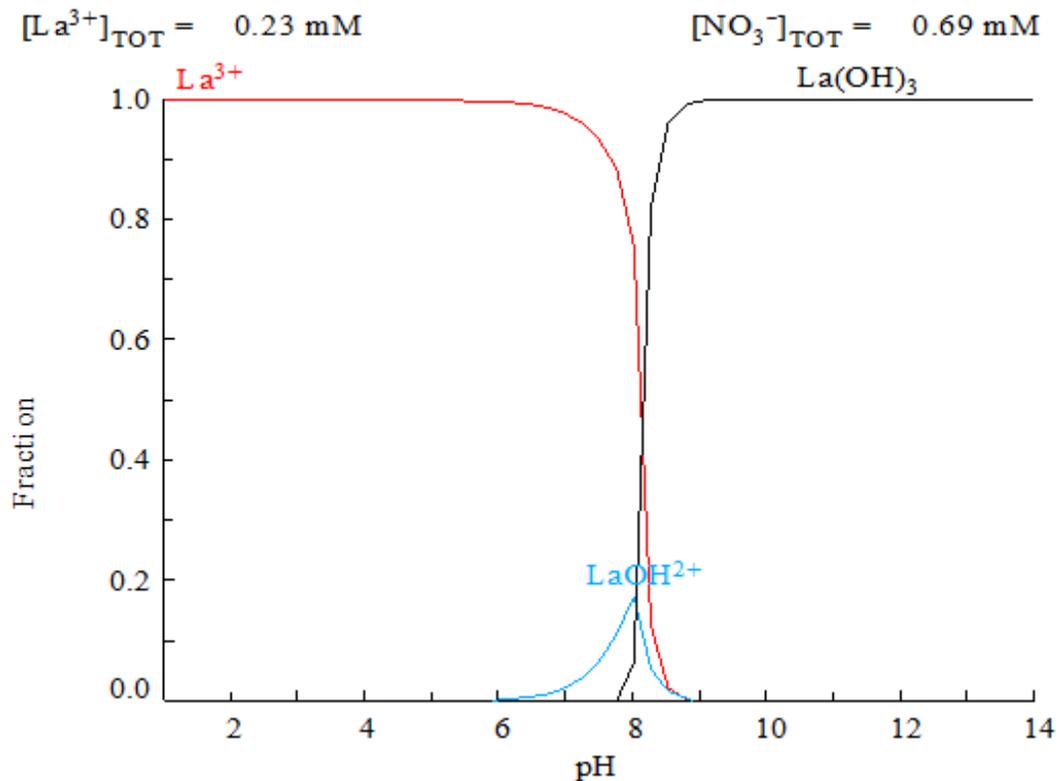
## V-1-3-Effet de la pression sur la rétention



**Figure 66:** Variation de la pression sur la rétention des ions de lanthane, à  $\text{pH}_i = 3,0$ .

La figure 66 illustre l'effet de la pression sur la rétention d'ions La (III) par nanofiltration, d'où on peut noter que la rétention augmente avec la pression. Ensuite, la rétention a atteint les valeurs maximales de 100,99 et 98% pour les solutions de 10,55 et 100 ppm, respectivement à  $P=13,5$  bars. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés dans la littérature [41].

## V-1-4-Effet du pH

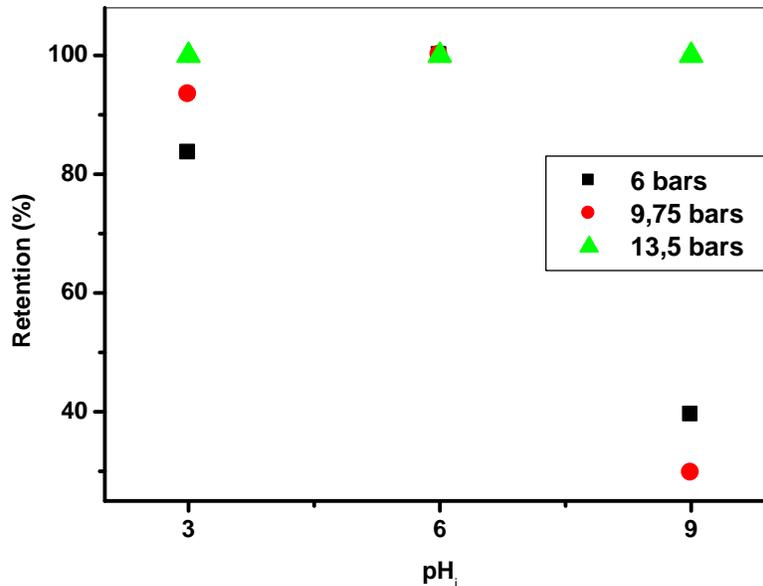


**Figure 67** : Diagrammes de la distribution du La (III) [1]

L'effet du pH a été étudié pour une solution d'alimentation en lanthane à 10, 55 et 100 ppm, à pH 3-9 et en faisant varier la pression entre 6 et 13,5 bars.

Selon la figure 67, l'ion de lanthane est prédominant sous sa forme libre à un pH compris entre 0 et 8,0, pour les différentes concentrations la fraction maximale est de 100%. Ainsi, lorsque le pH devient supérieur à 8,0, cette fraction atteint une valeur minimale. La très légère présence de  $\text{La(OH)}^{2+}$  dont le pH est entre 7,5 et 9; alors que le complexe  $\text{La(OH)}_3$  apparaît à un pH compris entre 8 et 14, sa fraction de 100% est à  $\text{pH} = 9$ . Les espèces chargées positivement seront transportées et éloignées de la membrane sous forme de paire d'ions dont le nitrate est le contre-ion.

## IV-1-4- 1-Concentration 10 ppm

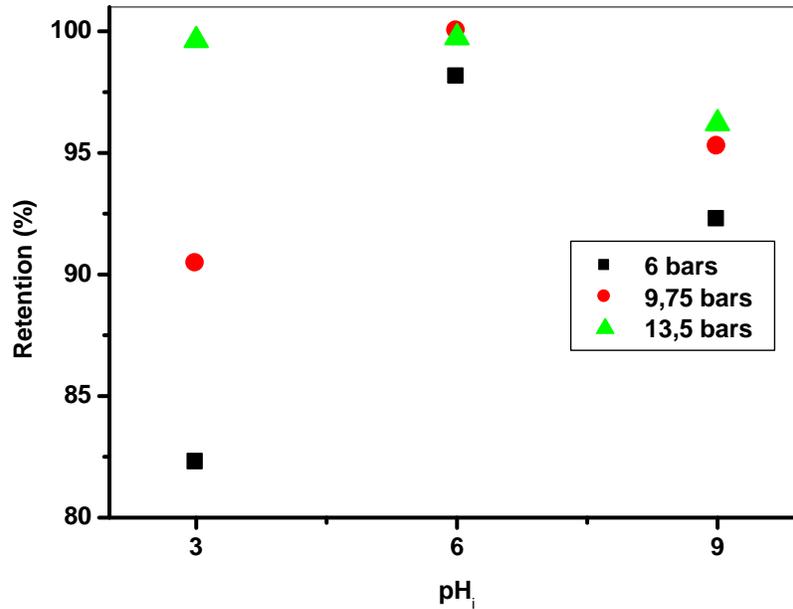


**Figure 68** : Variation de la rétention du lanthane en fonction du pH pour différentes pressions, à  $[La(III)]_0=10$  ppm.

D'après la figure 68, les résultats obtenus montrent que pour une variation de 6 à 9,75 bars, la rétention du lanthane augmente quand le pH augmente de 3 à 6 puis diminue à pH=9. La diminution de la rétention tandis que le pH augmente est expliquée par la diminution de la fraction libre du métal et l'apparition des complexes hydroxydes métalliques solubles dont leur éjection se fait avec l'exclusion stérique et électrostatique. Par contre à 13,5 bars la rétention est constante lorsqu'on augmente le pH. Cette constance peut être expliquée par le fait que l'espèce de La (III) en solution reste la même [11].

Donc, indépendamment du pH, la pression admise de 13,5 bars est la plus adéquate pour la rejection du lanthane.

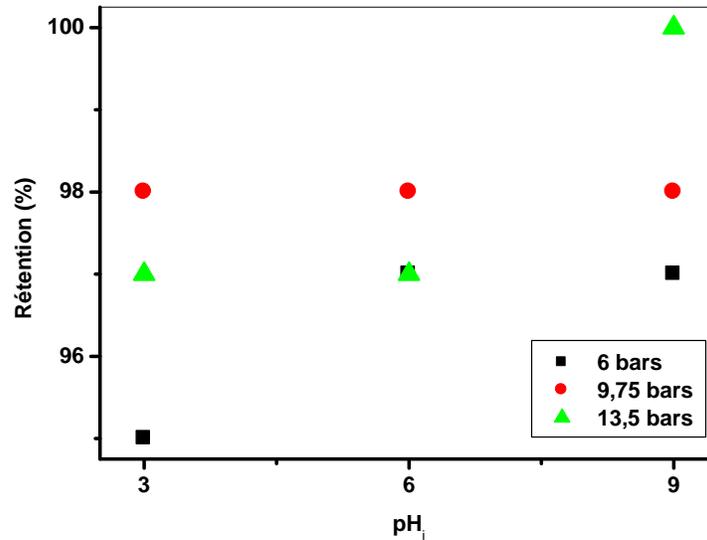
## IV-1-4-2-Concentration 55 ppm



**Figure 69** : Variation de la rétention du lanthane en fonction du pH pour différentes pressions, à  $[La^{+3}]_0=55$  ppm.

La figure 69 montre l'influence du pH de la solution d'alimentation sur la rétention des ions de La (III). On remarque que pour la concentration de 55 ppm, la rétention augmente avec l'augmentation du pH de 3 à 6 puis diminue lorsque le pH est compris entre 6 et 9 pour une pression qui varie de 6 à 9,75 bars. A pression égale à 13,5 bars la rétention est constante (99%) lorsque le pH augmente de 3 à 6 puis diminue légèrement (96%) à pH= 9.

## IV-1-4-3-Concentration 100 ppm



**Figure 70** : Variation de la rétention du lanthane en fonction du pH pour différentes pressions, à  $[La^{+3}]_0=100$  ppm.

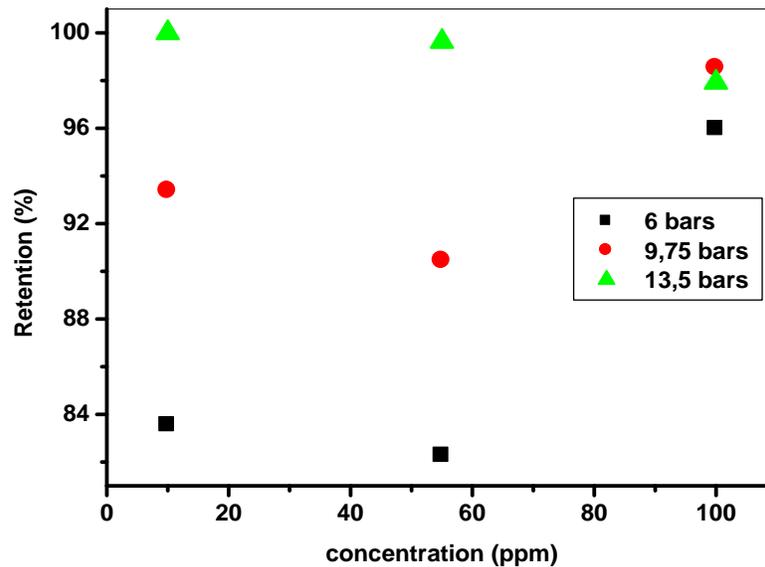
La figure 70 montre que pour la solution contenant 100 ppm, la rétention des ions de La (III) augmente avec l'augmentation du pH pour les pressions de 6 et 13,5 bars.

À 9,75 bars la rétention reste constante (98%) avec l'augmentation du pH.

Indépendamment du pH [3-9], la pression à 9,75 bars est adéquate pour purifier l'eau du lanthane.

## IV-1-5- Effet de concentration

## IV-1-5- 1 à pH = 3,0



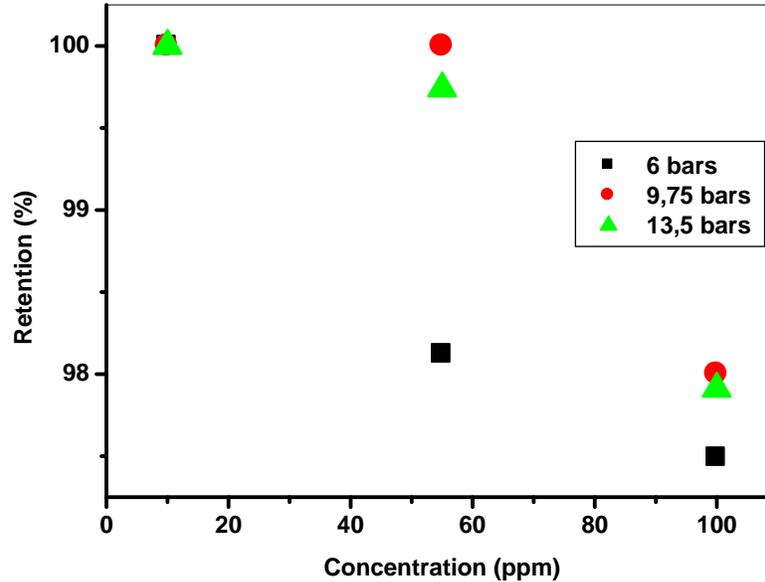
**Figure 71** : Variation de rétention du lanthane en fonction de la concentration pour différentes pressions.

Au vu de la figure 71 on remarque que la rétention des solutions diminue légèrement (83% -82%, 93%- 90% à 6 et 9,75 bars respectivement) lorsque la concentration augmente de 10 ppm à 55 ppm puis augmente (82% - 95%, 90% - 98% à 6 et 9,75 bars respectivement) avec l'augmentation de la concentration de 55 ppm à 100 ppm.

A pression de 13,5 bars la rétention diminue avec l'augmentation de la concentration.

Indépendamment de la concentration, la meilleure rejection est à effectuer à 13,5 bars admis.

## IV-1-5- 2 à pH=6,0

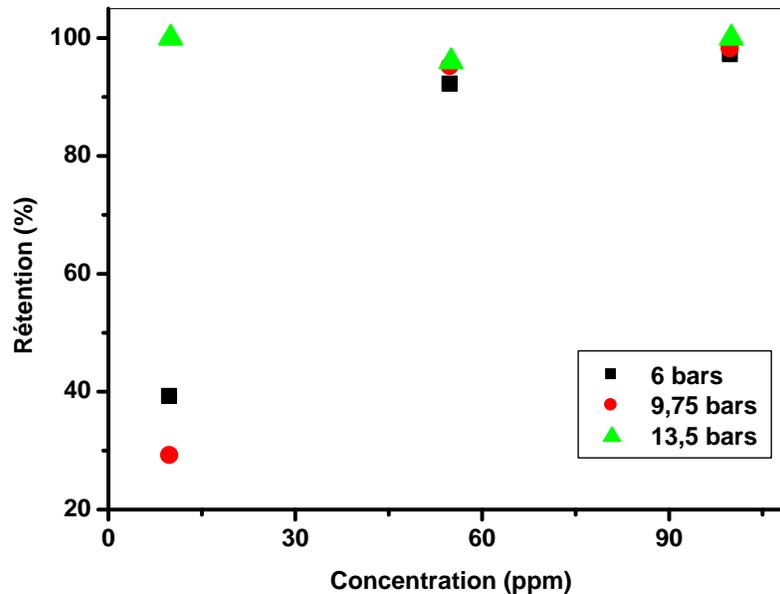


**Figure 72 :** Variation de rétention du lanthane en fonction de la concentration pour différentes pressions.

D'après la figure 72 on remarque que la rétention des solutions diminue avec l'augmentation de la concentration. Ces résultats sont attribués au phénomène de polarisation de concentration, ce qui tend à diminuer le flux du perméat et par conséquent la diminution de la rétention des ions métalliques par membrane [43,44].

Cela est aussi expliqué par la neutralisation des sites négatifs de la membrane en raison de l'augmentation des charges positives, résultant des ions métalliques, qui réduit la puissance de la membrane dans l'éjection du ions, et par conséquent la réduction du flux de perméat [44], Ce résultat est en accord avec celui précédemment trouvé sur la rétention de zinc dans un effluent industriel [3,10].

## IV-1-5- 3 à pH=9,0



**Figure 73 :** Variation de rétention du lanthane en fonction de la concentration pour différentes pressions.

Les résultats obtenus dans la figure 73 montrent que la rétention augmente (39% - 97%, 29%- 98% à 6 et 9 bars respectivement) avec l'augmentation de la concentration.

À 13,5 bars le rendement d'extraction de lanthane diminue de 100% à 96% quand la concentration de la solution d'alimentation augmente de 10 ppm à 55 ppm, puis il devient total pour une concentration de 100 ppm.

Indépendamment de la concentration, la pression admise de 13,5 bars est à effectuer pour la rejection du lanthane à pH=9,0.

**V-1-6-Méthodologie des plans d'expériences**

Dans cette étude on utilise un plan de  $3^3$  (un plan de trois niveaux et trois variables Vingt sept expériences, plus trois répétitions au centre), pour étudier la performance de l'extraction du lanthane par nanofiltration, et les effets individuels et combinés de chaque variable.

Les trois variables sont la concentration initiale, le pH initial, et la pression. Les facteurs pH, [M], et P sont remplacés par les variables codées, respectivement ( $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$ ).

$$X_1 = \frac{\text{pH} - (\text{pH}_{\text{Max}} - \text{pH}_{\text{Min}})/2}{(\text{pH}_{\text{Max}} - \text{pH}_{\text{Min}})/2} \quad X_2 = \frac{C - (C_{\text{Max}} - C_{\text{Min}})/2}{(C_{\text{Max}} - C_{\text{Min}})/2}$$

$$X_3 = \frac{P - (P_{\text{Max}} - P_{\text{Min}})/2}{(P_{\text{Max}} - P_{\text{Min}})/2}$$

Avec :

$\text{pH}_{\text{max}}$ ,  $\text{pH}_{\text{min}}$  sont les valeurs extrêmes du pH initial,  
 $C_{\text{max}}$ ,  $C_{\text{min}}$  sont les valeurs extrêmes de la concentration initiale du métal,  
 $P_{\text{max}}$ ,  $P_{\text{min}}$  sont les valeurs extrêmes de la pression d'extraction.

**Tableau 7.** Domaine expérimental de chaque facteur.

Facteur	Niveau Bas	Milieu	Niveau Haut
	-1	0	1
Concentration (ppm)	10	55	100
Pression (bar)	6	9,75	13,5
pH	3	6	9

## V-1-6-1-Matrice d'expériences

On a construit une matrice de vingt sept expériences qui permet de suivre l'évolution des rendements d'extraction des ions La(III) par nanofiltration (NF). Les résultats des essais expérimentaux sont présentés dans le tableau 8.

**Tableau 8.** Rendements en fonction des variables  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  pour les 27 expériences

N°	Valeurs réels			Valeurs codées			R%
	pH	C	P	$X_1$	$X_2$	$X_3$	
1	3	10	6	-1	-1	-1	83,54
2	3	10	9,75	-1	-1	0	93,38
3	3	10	13,5	-1	-1	+1	100
4	3	55	6	-1	0	-1	82,26
5	3	55	9,75	-1	0	0	90,44
6	3	55	13,5	-1	0	+1	99,63
7	3	100	6	-1	+1	-1	95,97
8	3	100	9,75	-1	+1	0	98,52
9	3	100	13,5	-1	+1	+1	97,92
10	6	10	6	0	-1	-1	100
11	6	10	9,75	0	-1	0	100
12	6	10	13,5	0	-1	+1	100
13	6	55	6	0	0	-1	98,12
14	6	55	9,75	0	0	0	100
15	6	55	13,5	0	0	+1	99,74
16	6	100	6	0	+1	-1	97,48
17	6	100	9,75	0	+1	0	98,00
18	6	100	13,5	0	+1	+1	97,91
19	9	10	6	+1	-1	-1	39,45
20	9	10	9,75	+1	-1	0	29,65
21	9	10	13,5	+1	-1	+1	100
22	9	55	6	+1	0	-1	92,25
23	9	55	9,75	+1	0	0	95,26
24	9	55	13,5	+1	0	+1	96,91
25	9	100	6	+1	+1	-1	97,79
26	9	100	9,75	+1	+1	0	98,44
27	9	100	13,5	+1	+1	+1	100

**V-1-6-2-Modélisation des résultats par un plan factoriel quadratique**

Le modèle mathématique qui décrit le système quadratique est de la forme :

$$R(\%) = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{123}X_1X_2X_3 \quad (8)$$

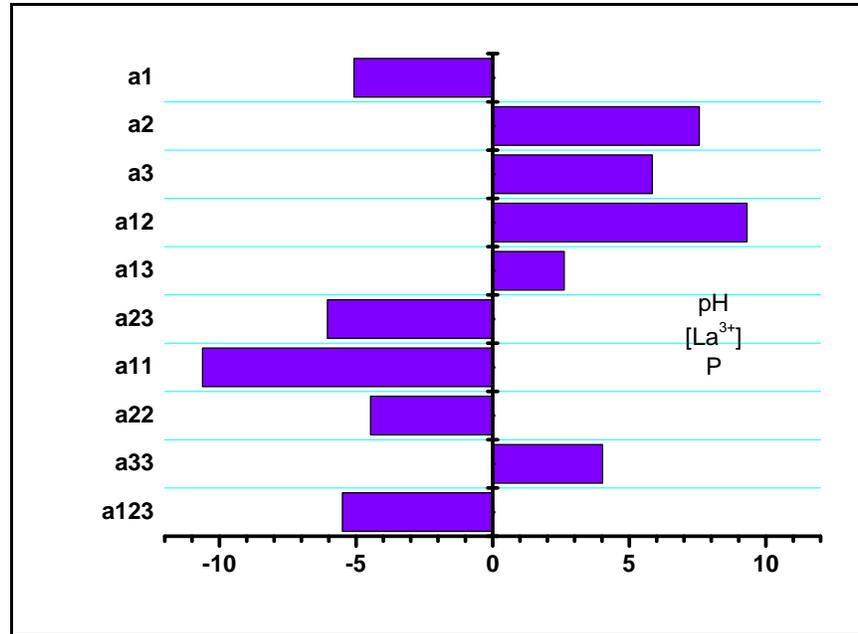
Avec:

R: réponse mesurée,  
 $X_i$ : niveau du facteur attribué au facteur i,  
 $X_{ij}$ : niveau de l'interaction entre les facteurs i et j,  
 $X_{ijk}$ : niveau de l'interaction entre les facteurs i, j et k,  
 $a_0$ : moyenne des réponses mesurées,  
 $a_i$ : effet principal du facteur i,  
 $a_{ij}$ : effet l'interaction entre les facteurs i et j,  
 $a_{ijk}$ : effet l'interaction entre les facteurs i, j et k,  
 $a_{ii}$ : effet quadratique du facteur i,  
 $a_{jj}$ : effet quadratique du facteur j,  
 $a_{kk}$ : effet quadratique du facteur k.

**V-1-6-3-Interprétation des résultats**

Après la résolution mathématiquement du système matriciel, les estimations des effets principaux et des interactions ont été calculées. Les valeurs des coefficients représentées dans la figure (74) et le tableau (9) montrent que l'effet de la concentration initiale, l'effet de la pression et l'effet du pH sont significatifs. On constate que l'extraction du lanthane (III) par nanofiltration augmente avec le pH ( $X_1$ ), la concentration initiale ( $X_2$ ) et la pression ( $X_3$ ) d'une manière significative.

Les interactions du premier ordre : pH- concentration initiale ( $X_1X_2$ ), concentration initiale- pression ( $X_2X_3$ ), pH-pression ( $X_1X_3$ ), et l'interaction du second ordre pH –concentration initiale -pression ( $X_1X_2X_3$ ), sont également significatives. Les interactions quadratiques du pH- pH ( $X_1^2$ ), concentration initiale- concentration initiale ( $X_2^2$ ), pression-pression ( $X_3^2$ ) sont aussi significatives.



**Figure 74 :** Présentation graphique des coefficients d'extraction de  $\text{La}^{3+}$  par nanofiltration.

La résolution du système matriciel nous a permis de déterminer les coefficients des facteurs influents et leurs interactions. En remplaçant  $a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  dans l'équation précédente on obtient:

$$R (\%) = 99,32 - 5,08 X_1 + 7,57X_2 + 5,84X_3 + 9,32 X_1X_2 + 2,65 X_1X_3 - 6,05 X_2X_3 - 10,62 X_{11} - 4,47 X_{22} - 4,021X_{33} - 5,50 X_1X_2X_3 \quad (9)$$

**Tableau 9.** Valeurs des coefficients calculés (unités codées)

Variable	Coefficient	Valeur
$X_0$	$a_0$	99,32
$X_1$	$a_1$	-5,08
$X_2$	$a_2$	7,57
$X_3$	$a_3$	5,84
$X_{12}$	$a_{12}$	9,32
$X_{13}$	$a_{13}$	2,65
$X_{23}$	$a_{23}$	-6,05
$X_{11}$	$a_{11}$	-10,32
$X_{22}$	$a_{22}$	-4,46
$X_{33}$	$a_{33}$	4,021
$X_{123}$	$a_{123}$	-5,50

**V-1-6-4-Test de student et analyse de la variance**

Afin de procéder à la validation du modèle, on doit estimer l'erreur expérimentale sur nos résultats ; On utilise les résultats obtenus de la résolution du système matriciel. Pour ce but nous avons répété trois fois l'expérience du milieu (Tableau 10) en utilisant le test de Student au seuil  $(1-\alpha)$  avec  $\alpha=0,05$  (Tableau 11).

**Tableau 10** . Rendement d'extraction dans les mêmes conditions opératoires de l'expérience du milieu.

N°	pHi	[La <sup>3+</sup> ] (ppm)	P (bar)	R(%)
1	6	55	9,75	90,87
2	6	55	9,75	97,23
3	6	55	9,75	94,48

Tableau 11 . Analyse de la variance.

Caractéristiques	Symbole	Valeur
Nombre de paramètres	P	3
Numéro de niveau	L	3
Nombre d'essais expérimentaux	N	27
Nombre de tests au point (0,0,0)	n	3
Modèle de variance	$\nu$	2
Le rendement moyen à (0,0,0)	$Y_0 = \sum Y_{0i} / 3$	94,19
Variance aléatoire	$S^2 = \sum (Y_{0i} - Y_0)^2 / \nu$	10,17
La racine carrée de la variance	S	3,18
Facteur de risque (choisi arbitrairement)	$\alpha$	0,05 (95%) <sup>a</sup>
Facteur t-test de Student	$T_{\nu, 1-\alpha/2}$	4,3 <sup>b</sup>
Erreur moyenne sur la valeur du coefficient	$\Delta a_i = \pm t_{\nu, \alpha/2} S / N^{0.5}$	2,64
Nombre de coefficients restants	R	11
Réponse du modèle au (0,0,0)	$a_0 (Z_{000})$	99,33
Écart sur rendement moyen	$d = Z_0 - Z(0,0,0) = Z_0 - a_0$	5,13
Erreur sur écart de rendement moyen	$\Delta d = \pm t_{\nu, \alpha/2} S (1/N + 1/n)^{0.5}$ avec N = 27 & n = 3	8,35
Le rendement moyen pour les tentatives de vient sept	$Z_m = \sum Z_i / 27$	91,95
variance résiduelle	$Sr^2 = \sum (Z_i - Z_m)^2 / (N-R)$	351,45
Degré de liberté	$\nu_1$	10
Degré de liberté résiduelle	$\nu_2$	2
Test observé de Fisher	$F_{obs} = Sr^2 / S2$	34,54
Loi de Fisher-Snedecor	$F_{obs}, \nu_1, \nu_2$	19,4 <sup>c</sup>

a.  $\alpha = 5\%$  a été arbitrairement choisi. Dans ce cas, une confiance de 95% peut être satisfaisante.

b. Tables de Student avec deux degrés de liberté à une fiabilité de 95%,  $t_{crit}(2; 0,05)$ .

c. Voir les tableaux Fisher-Snedecor,  $F_{crit} = 19,4$ .

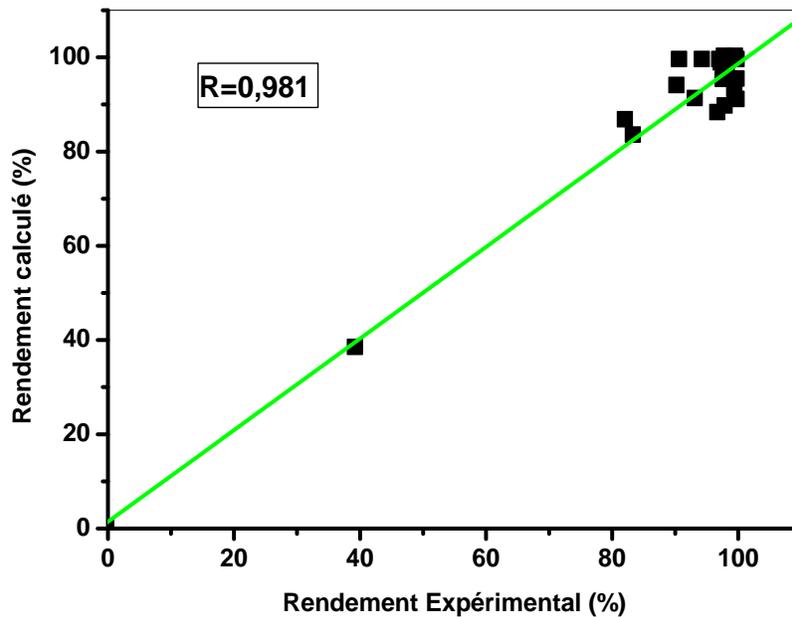
La variance  $\sigma$  pour les trois expériences répétées est égale à 10,17 et le test de Student est évalué, étant égal à 2,64, On néglige tous les coefficients dont la valeur absolue est inférieure à 2,64. Par conséquent aucun coefficient ne sera retiré du modèle mathématique. L'équation avec les variables codés devient comme suit:

$$R (\%) = 99,32 - 5,08 X_1 + 7,57X_2 + 5,84X_3 + 9,32 X_1X_2 + 2,65 X_1X_3 - 6,05 X_2X_3 - 10,62 X_{11} - 4,47 X_{22} - 4,021X_{33} - 5,50 X_1X_2X_3 \quad (9)$$

Avec les variables réelles on a :

$$R (\%) = 99,32 - 5,08 \text{ pH} + 7,57[\text{La}^{3+}] + 5,84 P + 9,32 \text{ pH}[\text{La}^{3+}] + 2,65 \text{ pH} P - 6,05[\text{La}^{3+}] P - 10,62 \text{ pH}^2 - 4,47 [\text{La}^{3+}]^2 - 4,021 P^2 - 5,50 \text{ pH} [\text{La}^{3+}] P \quad (10)$$

Le test de Fisher a été appliqué pour vérifier la validité du modèle dans la gamme des paramètres examinés. Le calcul a montré que le test du Fisher observé (35,54) est plus haut que le test du Fisher critique (19,37), indiquant que le modèle peut être appliqué dans la gamme entièrement examinée.



**Figure 75 :** Corrélation entre les rendements calculés et les rendements expérimentaux

La figure 75 montre la relation entre les valeurs réelles et les valeurs calculées d'extraction du La (III) par nanofiltration. La valeur assez modérée du coefficient de corrélation R (0,981) a été obtenue entre les réponses expérimentale et calculée (figure 75).

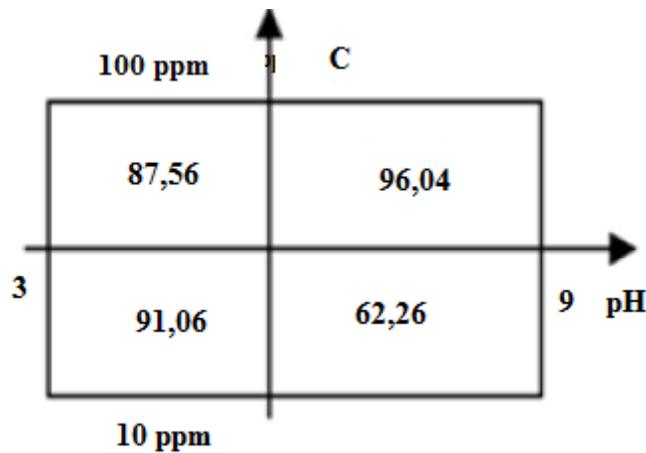
Dans ces conditions, les valeurs d'efficacité évaluées d'extraction de lanthane du pH<sub>i</sub>, la concentration initiale de La (III), la pression, sont respectivement, 6,0 ; 10 ppm et 6 bars.

### V-1-6-5-Interprétation des interactions

Pour étudier les interactions du premier ordre, on fixe une variable et on fait varier les deux autres, Pour l'interaction quadratique, on fixe les deux variables et on détermine l'interaction au niveau haut et bas de la variable.

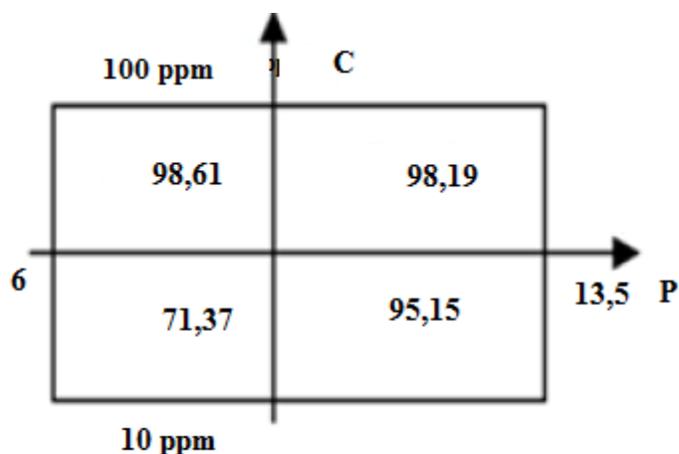
La figure (76) montre une extraction maximale de lanthane au niveau haut de pH, atteint 96,04 % au niveau haut de concentration initiale et 91,06 % quand on est au niveau bas des deux variables pH et concentration initiale.

L'effet combiné pH – concentration initiale est significatif pour l'extraction du lanthane.



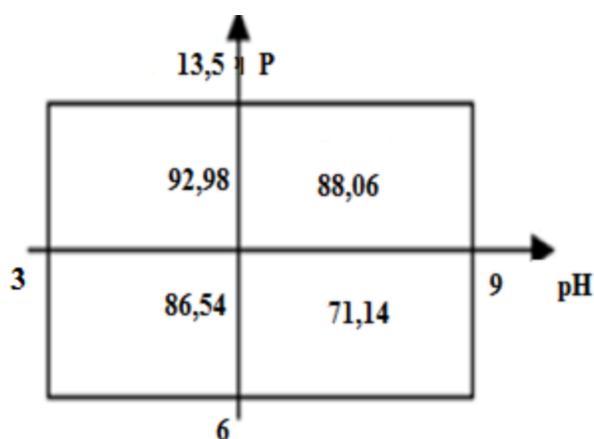
**Figure 76 :** Interaction factorielle entre la concentration initiale et le pH.

Dans la figure 77, on atteint un rendement de 98,61 % dans le niveau bas de pression et haut de concentration et 98,19 % au niveau haut des deux variables pression et concentration, l'effet combiné pression- concentration devient plus significatif.



**Figure 77 :** Interaction factorielle entre la concentration initiale et la pression.

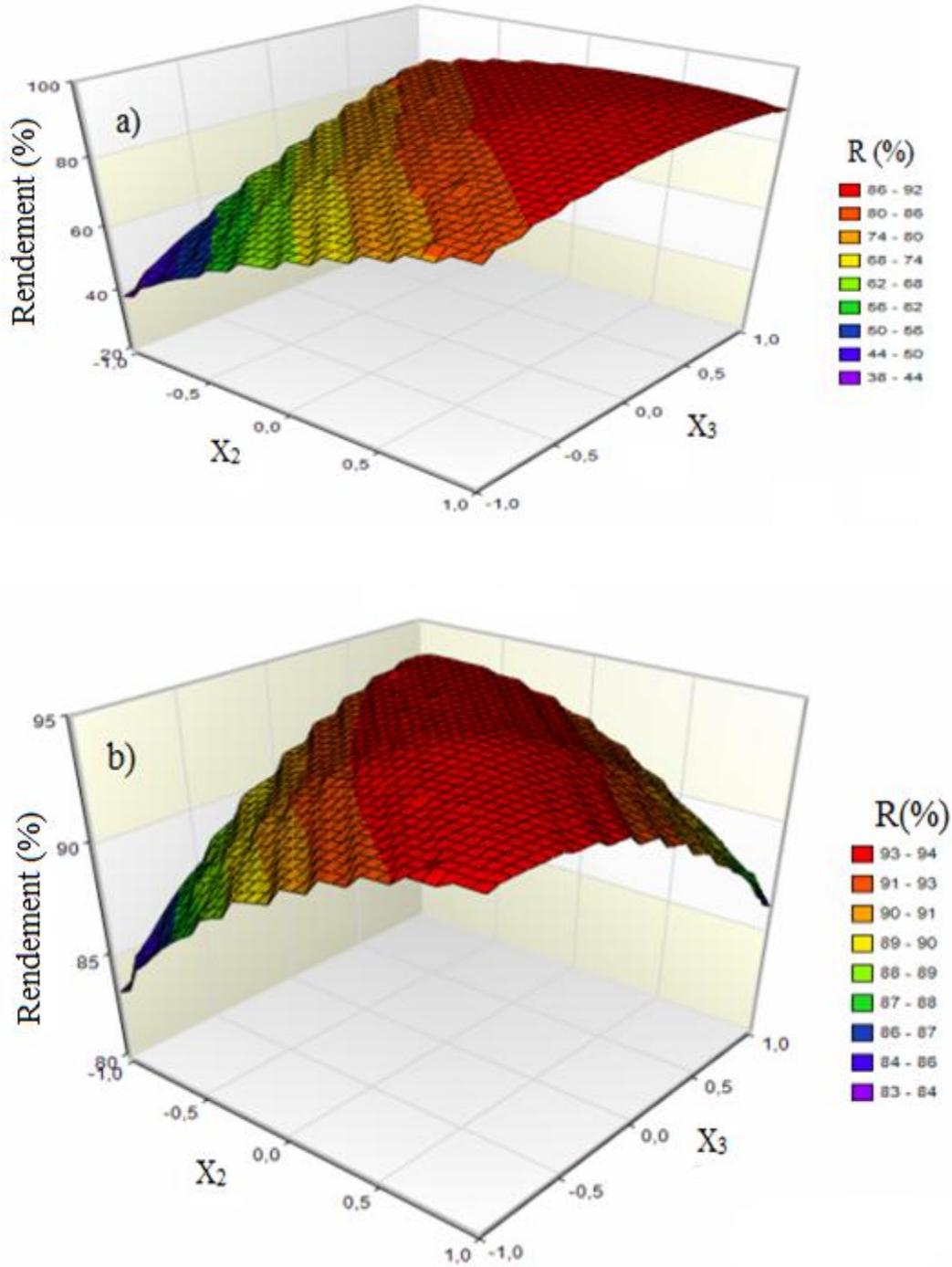
Dans la figure 78, on atteint un rendement maximal 92,98 % au niveau bas de pH et haut de pression, l'effet combiné pression- pH devient significatif.



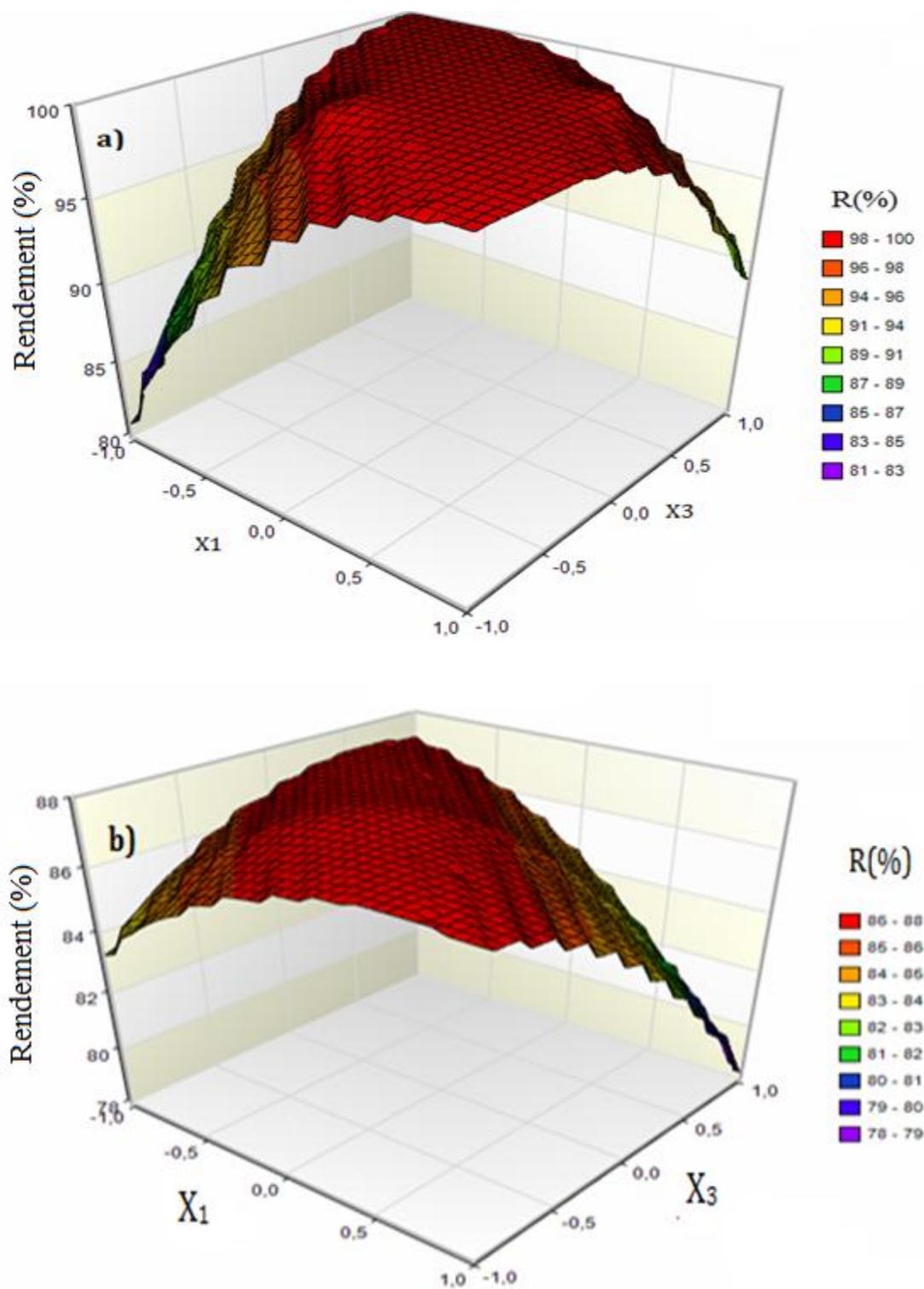
**Figure 78 :** Interaction factorielle entre le pH et la pression.

## V-1-6-6- Réponses de surface

Afin de voir l'effet combiné des facteurs (pH, C, P) sur l'extraction, les graphes pour quelques systèmes comme exemples sont représentés ci-dessous:

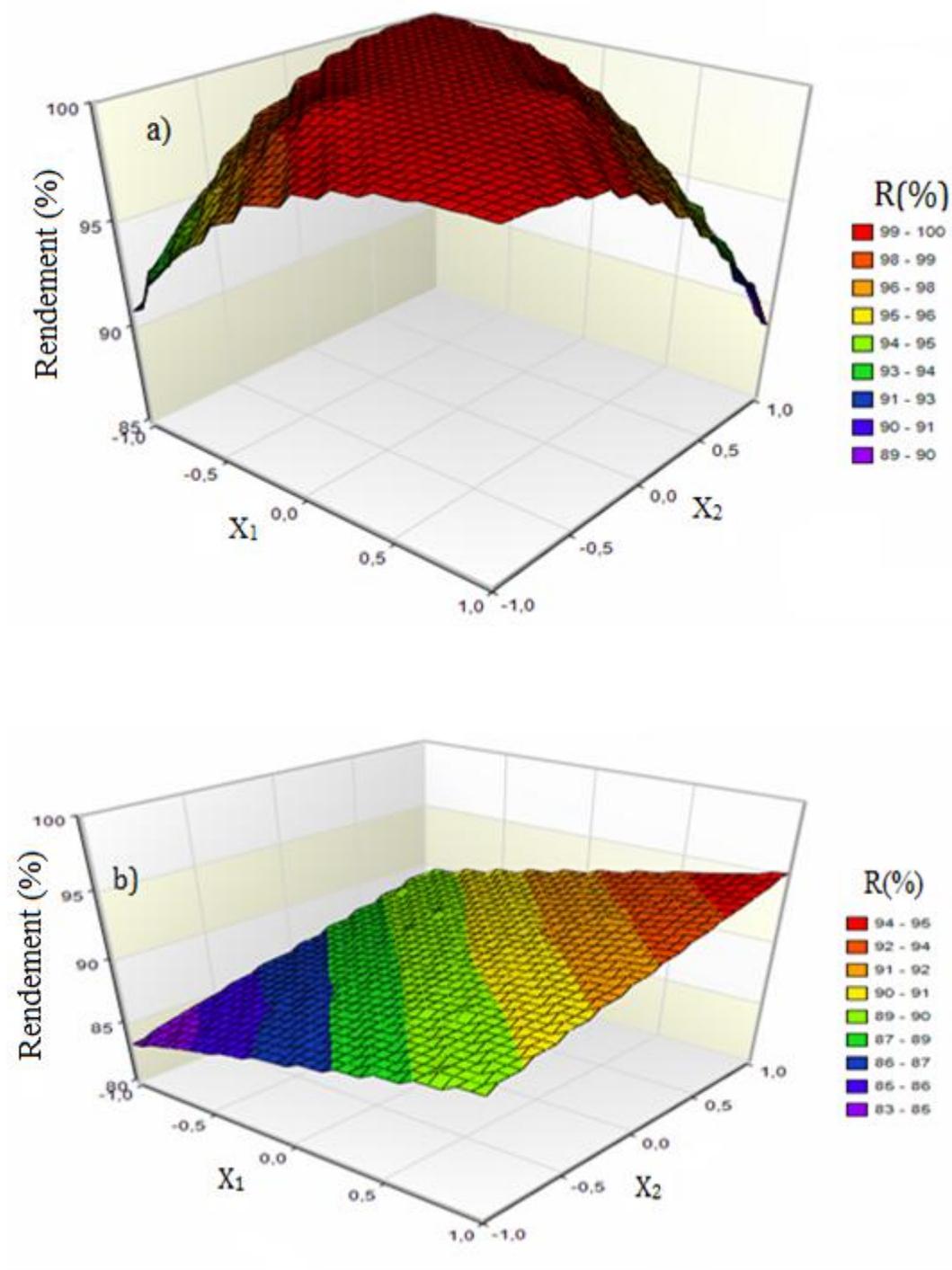


**Figure 79:** Représentation 3D de l'extraction de  $\text{La}^{3+}$  à un pH fixe  
a)  $X_1 = +1$ , b)  $X_1 = -1$ .



**Figure 80:** Représentation 3D de l'extraction de  $\text{La}^{3+}$  à une concentration fixe

a)  $X_2=+1$ , b)  $X_2=-1$ .

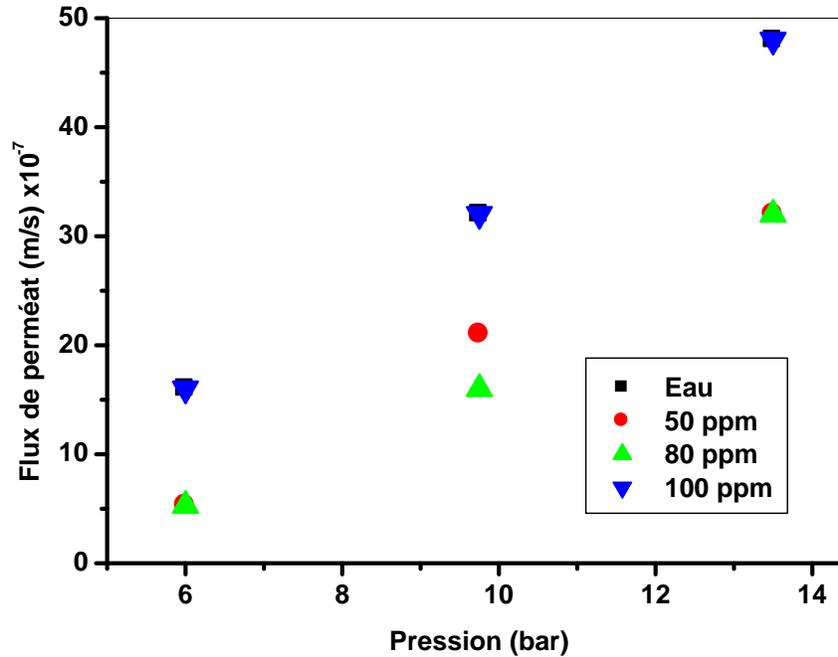


**Figure 81:** Représentation 3D de l'extraction de  $\text{La}^{3+}$  à une pression fixe  
a)  $X_3 = +1$ , b)  $X_3 = -1$ .

- La Figure 79 montre l'interaction entre la concentration en nitrate de lanthane ( $X_2$ ) et la pression ( $X_3$ ). D'après la figure 79 (a) le rendement d'extraction augmente simultanément sur l'axe de la concentration initiale, et celui de la pression. Au vu de la figure 79 (b) on peut constater une évolution strictement croissante de la réponse (R, %) en fonction de la concentration initiale en métal ; en plus, on peut noter que le rendement d'extraction diminue lorsque la pression augmente.
- La Figure 80 montre l'interaction entre le pH initial de la solution ( $X_1$ ) et la pression ( $X_3$ ). D'après les figures 80 (a) et (b) on peut constater une évolution croissante de la réponse (R, %) en fonction du pH, et une évolution décroissante lorsque la pression augmente.
- La Figure 81 montre l'interaction entre le pH initial de la solution ( $X_1$ ) et la concentration initiale ( $X_2$ ). La figure 81 (a) montre une évolution croissante de la réponse sur l'axe du pH et décroissante en fonction de l'augmentation de la concentration. D'après la figure 81 (b) la réponse augmente sur les deux axes.

## V-2-Extraction du mélange de fer (III) et de lanthane (III)

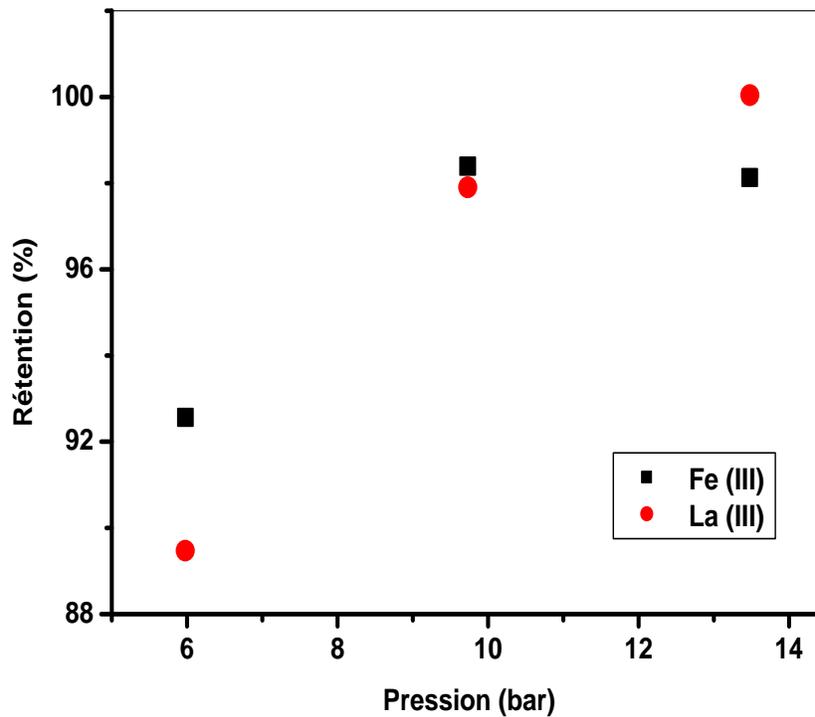
## V-2-1-Effet de la pression sur le flux de perméat



**Figure 82 :** Effet de la pression sur le flux de perméat des mélanges de Fe (III) et La (III).

La figure 82 montre l'évolution du flux de perméat en fonction de la pression pour des mélanges en La (III) et Fe (III) à différentes concentrations 50 ,80 et 100 ppm, On remarque que pour chaque solution le flux de perméat augmente avec l'augmentation de la pression. Le flux de perméat de la solution de 100 ppm est identique à celui d'eau distillée, une polarisation de concentration insignifiante se produit [10].

## V-2-2-Effet de la pression sur la rétention

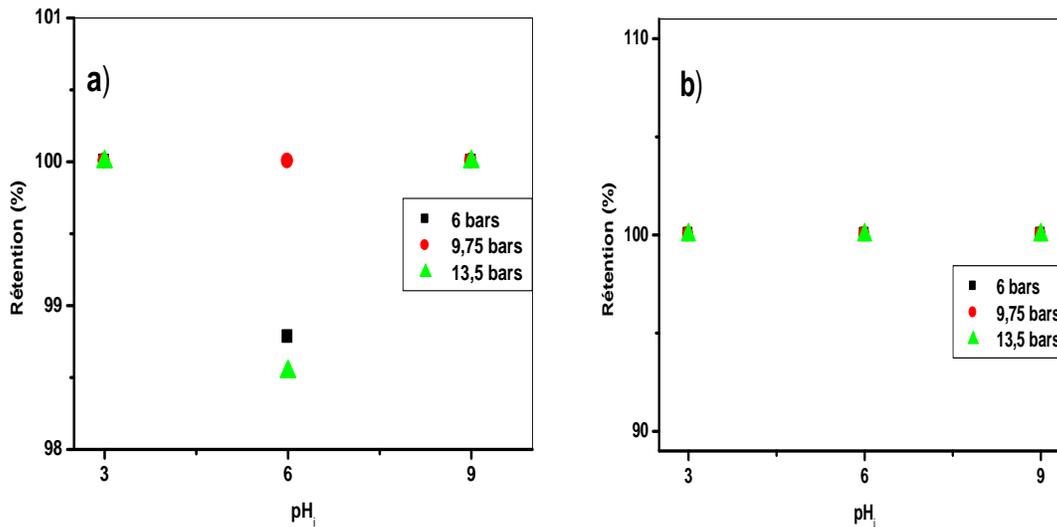


**Figure 83 :** Variation de la pression sur la rétention des ions de lanthane et de fer [Fe(III)]= [La (III)]=80ppm.  $pH_i=6,0$ .

La figure 83 montre l'effet de la pression sur la rétention des ions de Fe (III) et La (III) à partir d'un mélange équimolaire de 80 ppm, la rétention de ces ions augmente avec l'augmentation de la pression. Ces résultats sont en accord avec les travaux antérieurs [6]. Ensuite, la rétention a atteint les valeurs maximales de 98% et 100 % pour le Fe (III) et La (III), respectivement.

## V-2-3- Effet du pH

## V-2-3-1- Mélange 50 ppm

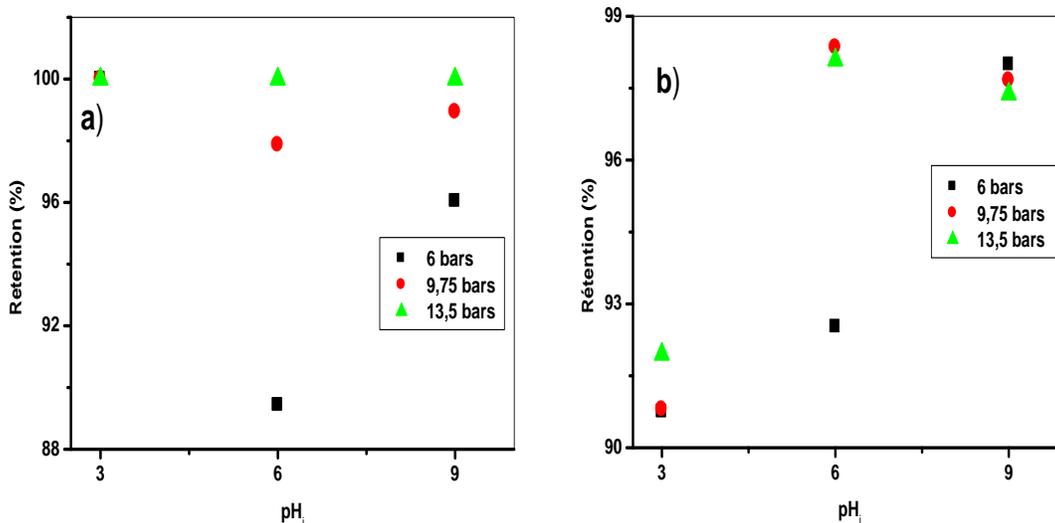


**Figure 84** : Variation de la rétention en fonction du pH pour a) La (III) et b) Fe (III), à [La (III)] = [Fe (III)]=50 ppm.

Les résultats obtenus dans la figure 84 montrent que pour toute pression admise, la rétention du lanthane est quantitative (100%) lorsque le pH augmente de 3 à 9 avec une faible diminution (98%) à pH=6,0.

La rétention du fer est quantitative (100%) quelque soit le pH et la pression admise. On peut conclure que la purification pour ce mélange est totale au pH=3 et à la pression de 6 bars.

## V-2-3-2 -Mélange 80 ppm



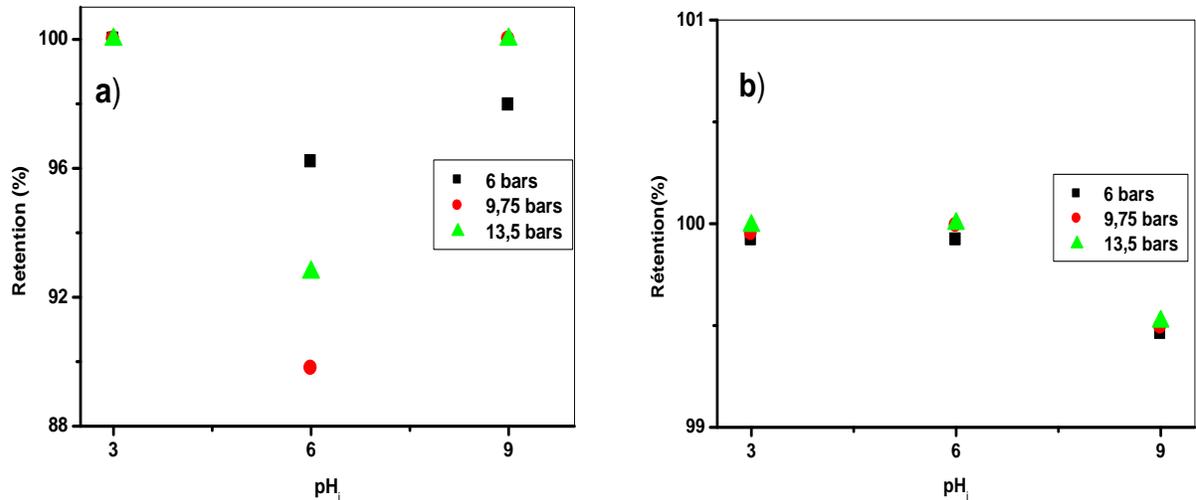
**Figure 85 :** Variation de la rétention en fonction du pH pour a) La (III) et b) Fe (III) à  $[La (III)] = [Fe (III)] = 80$  ppm.

Au vu de la figure 85, Pour une pression variée de 6 à 9,75 bars la rétention du lanthane diminue avec l'augmentation du pH de 3,0 à 6,0 puis elle augmente quand le pH passe de 6,0 à 9,0.

À pression de 13,5 bars la rétention du lanthane reste constante quant le pH augmente, A cette pression l'augmentation du pH n'a pas d'influence sur la rétention des ions.

Quelque soit la pression admise, la rétention du fer augmente (90% à 97%) avec l'augmentation du pH.

## V-2-3-3-Mélange à 100 ppm



**Figure 86 :** Variation de la rétention en fonction du pH pour a) La (III) et b) Fe (III), à  $[La (III)] = [Fe (III)] = 100$  ppm.

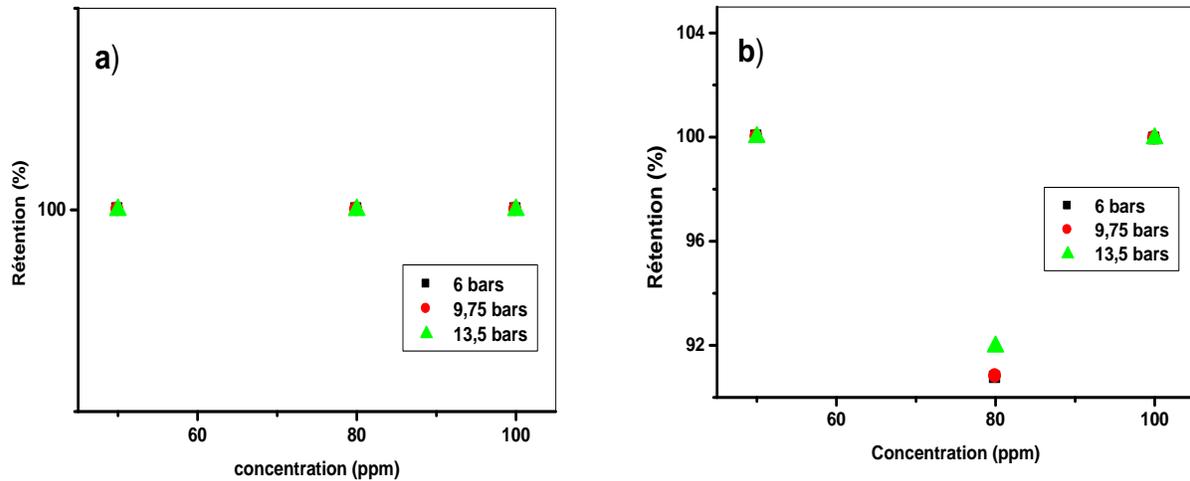
Au vu de la figure 86, les résultats obtenus montrent que quelque soit la pression admise, la rétention du lanthane diminue à  $pH = 6,0$  puis augmente lorsque le pH augmente de  $6,0$  à  $9,0$ .

Le rendement d'extraction du fer reste constant (99%) avec l'augmentation du pH de  $3,0$  à  $9,0$ , quelque soit la pression.

La membrane extrait le mélange sans distinction entre le lanthane et le fer, bien que ces deux métaux aient des propriétés physico-chimiques différentes.

## V-2-4-Effet de concentration

## V-2-4-1- pH=3



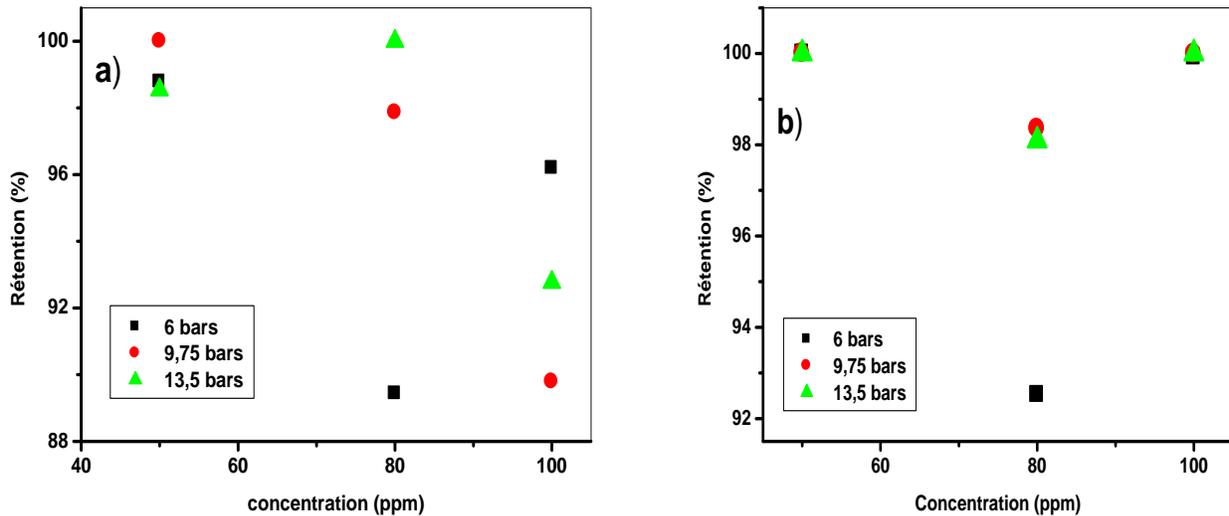
**Figure 87** : Variation de la rétention en fonction de la concentration pour a) La (III) et b) Fe (III) à pH=3,0.

Les résultats obtenus dans la figure 87 montrent que la rétention du lanthane (III) est totale (100%) pour les différents mélanges en fer et lanthane.

Pour une pression variant de 6 à 13,5 bars, la rétention du fer (III) diminue avec l'augmentation de la concentration de 50 ppm à 80 ppm. Le rendement d'extraction augmente quand la concentration augmente de 80 ppm à 100 ppm.

L'extraction de la totalité du lanthane et du fer est possible dans les mélanges de 50 ppm et 100 ppm sous la pression de 6 bars.

## V-2-4-2-pH=6



**Figure 88 :** Variation de la rétention en fonction de la concentration pour a) La (III) et b) Fe (III) à pH=6,0.

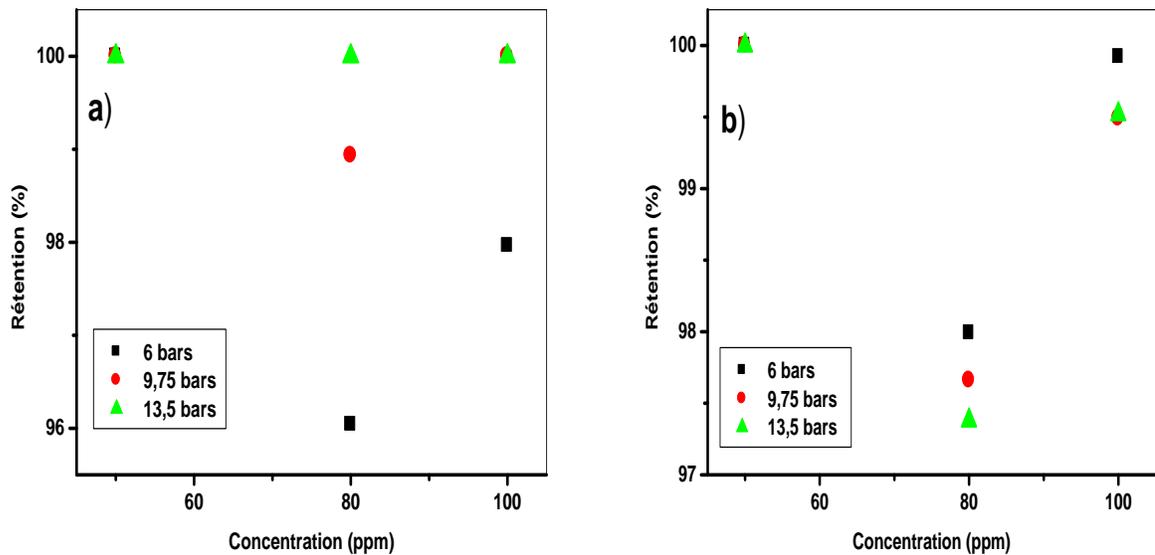
Au vu de la figure 88 (a), on remarque que pour une pression égale à 6 bars, la rétention du lanthane diminue (98%-89%) à 80ppm puis augmente (89%-96%) à 100 ppm. A pression égale à 9,75 bars la rétention du La (III) diminue (100% -89%) avec l'augmentation de la concentration.

À 13,5 bars le rendement d'extraction passe de 98% à 100% pour une variation de concentration de 50 à 80 ppm puis diminue (100%-92%) à 100 ppm.

D'après la figure 88 (b), pour une variation de pression de 6 à 13,5 bars la rétention des ions de Fe (III) dans la solution contenant 50 ppm est totale (100%); quand la concentration augmente de 50 à 80 ppm la rétention des ions de fer diminue (92 % à 6 bars et 98 % à 9,75 et 13,5 bars) puis augmente (100%) lorsque la concentration de la solution initiale augmente à 100 ppm.

On peut conclure que l'extraction de la totalité du fer (III) et La (III) est possible dans la solution contenant 50 ppm de fer et 50 ppm de lanthane sous 9,75 bars.

## V-2-4-3-pH=9

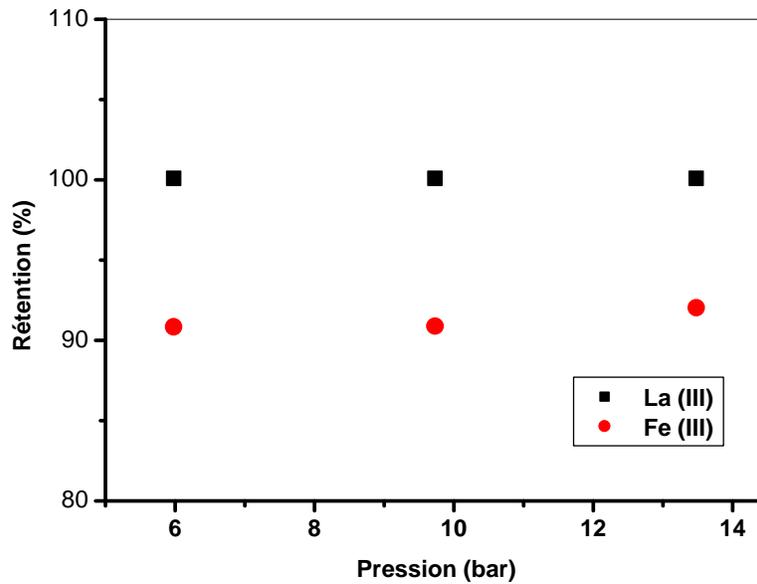


**Figure 89 :** Variation de la rétention en fonction de la concentration pour a) La (III) et b) Fe (III) à pH=9,0.

D'après la figure 89, pour une variation de pression de 6 à 9,75 bars le rendement d'extraction des ions de La (III) diminue pour une solution de concentration initiale variée de 50 ppm à 80 ppm ; puis augmente quand la concentration augmente de 80 ppm à 100 ppm.

La rétention des ions de Fe (III) dans la solution contenant 50 ppm est totale (100%), quand la concentration augmente de 50 à 80 ppm la rétention des ions de fer diminue (97%) puis augmente (99%) lorsque la concentration de la solution initiale augmente à 100 ppm.

## V-2-5-Etude de la sélectivité



**Figure 90 :** Variation de la rétention de La (III) et de Fe(III) en fonction de la pression,  $[La(III)]=[Fe(III)] =80$  ppm,  $pH=3,0$ .

La figure 90, illustre la variation de la rétention de La(III) et Fe (III) à partir de leur mélange équimolaire en fonction de la pression. Les résultats obtenus montrent que la rétention du lanthane (III) est favorisée par la membrane (100%).

On peut conclure que la rétention du lanthane à partir de son mélange avec le fer est plus prononcée par la membrane de nanofiltration mise en jeu.

La sélectivité est exprimée par le rapport des rétentions des métaux (Eq 6).

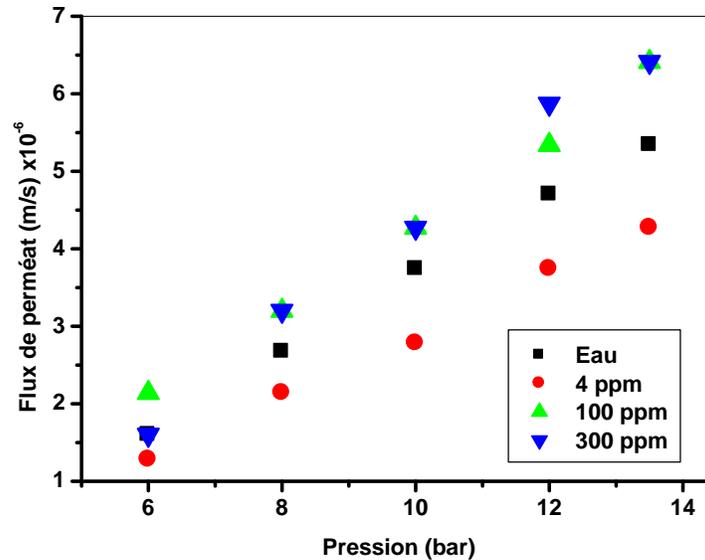
Tableau 12 : Calcul de la sélectivité des ions de La (III) et Fe (III)

Pression (bar)	6	9,75	13,5
$\alpha$	1,11	1,11	1,11

## VI-Extraction du cuivre(II) et fer (III) et leurs mélanges par nanofiltration

### VI-1-Extraction du cuivre

#### VI-1-1 Effet de la pression sur le flux de perméat

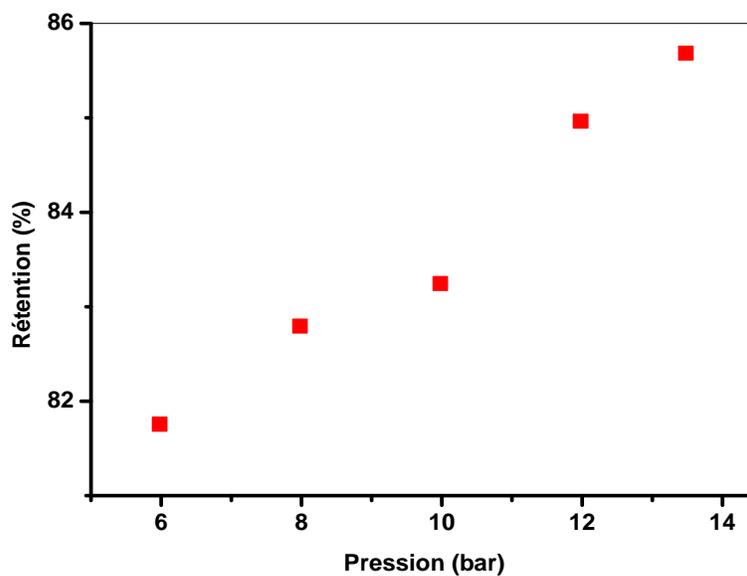


**Figure 91 :** Variation du flux de perméat en fonction de la pression pour des solutions en cuivre (II).

La figure 91 montre la variation du flux de perméat en fonction de la pression pour des solutions en cuivre (II) à différentes concentrations allant de 4 ppm à 300 ppm, On remarque que pour chaque solution le flux de perméat augmente avec l'augmentation de la pression.

Le flux du perméat de solutions de 100 ppm et 300 ppm est supérieur à celui de l'eau et il augmente en augmentant la concentration initiale.

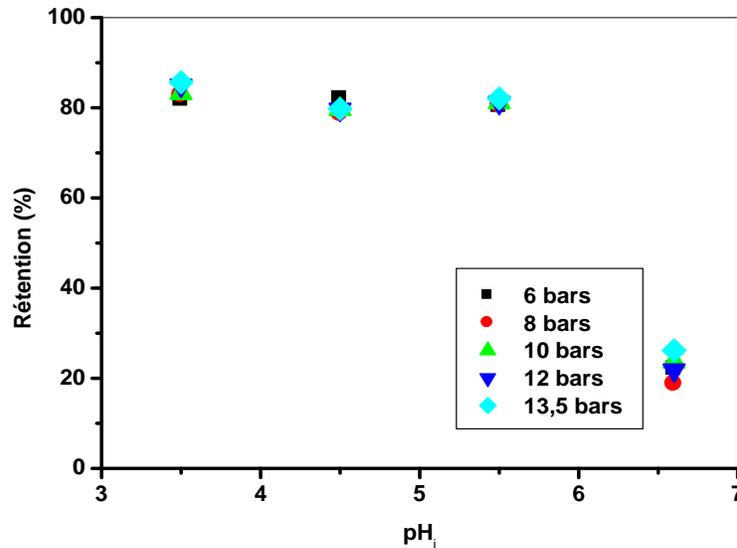
## VI-1-2-Effet de la pression sur la rétention



**Figure 92 :** Variation de la pression sur la rétention des ions de cuivre.  
[Cu(II)]=100 ppm, à pH=3,5.

La figure 92, montre l'influence de la pression sur la rétention des ions de cuivre (II). On constate que l'augmentation de la pression fait augmenter le rendement d'extraction, ce phénomène a été observé dans des travaux antérieurs sur la nanofiltration [3].

## VI-1-3-Effet du pH



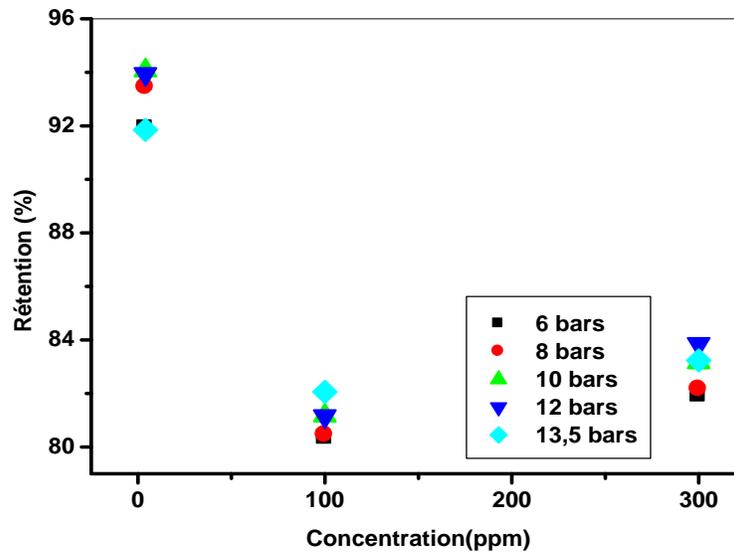
**Figure 93 :** Variation de la rétention des ions de cuivre en fonction du pH, à  $[Cu(II)] = 100$  ppm.

La figure 93, illustre la variation de rendement d'extraction des ions du cuivre (II) en fonction du pH. La rétention des ions reste constante (80%) lorsqu'on augmente le pH de la solution d'alimentation de 3,5 à 4,5 et de 4,5 à 5,5, puis elle diminue avec l'augmentation du pH de 5,5 à 6,6.

L'augmentation de la pression n'a pas d'influence sur la rétention pour toute pression admise.

Le meilleur rendement d'extraction (80 %) est obtenu pour la solution à  $pH = 3,5$  sous la pression de 6 bars.

## VI-1-4-Effet de la concentration



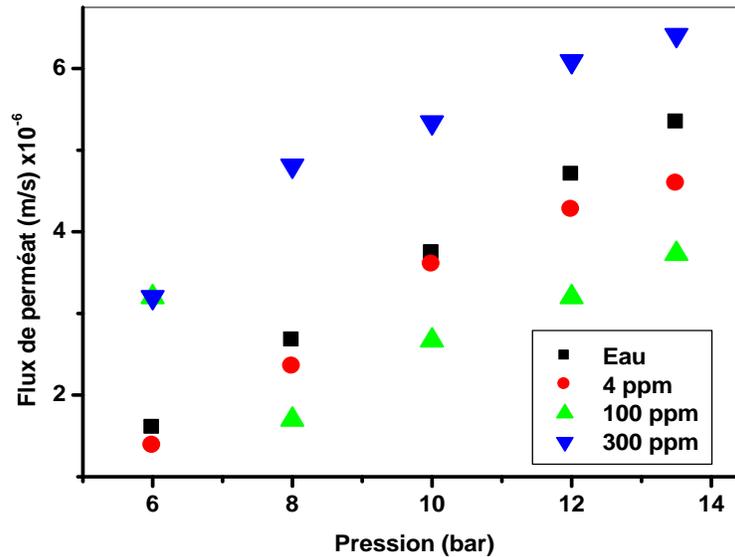
**Figure 94 :** Variation de la rétention des ions de cuivre en fonction de la concentration.

D'après la figure 94, la rétention des ions du cuivre (II) diminue de 94% à 81% lorsque la concentration de la solution d'alimentation augmente entre 4 ppm et 100 ppm. Une légère augmentation (81% à 83%) dans le rendement d'extraction avec l'augmentation de la concentration de 100 ppm à 300 ppm.

Un maximum de rendement d'extraction a été observé pour la solution de concentration de 4 ppm et de pression égale à 6 bars.

## VI-2-Extraction du Fer

## VI-2-1-Effet de la pression sur le flux de perméat

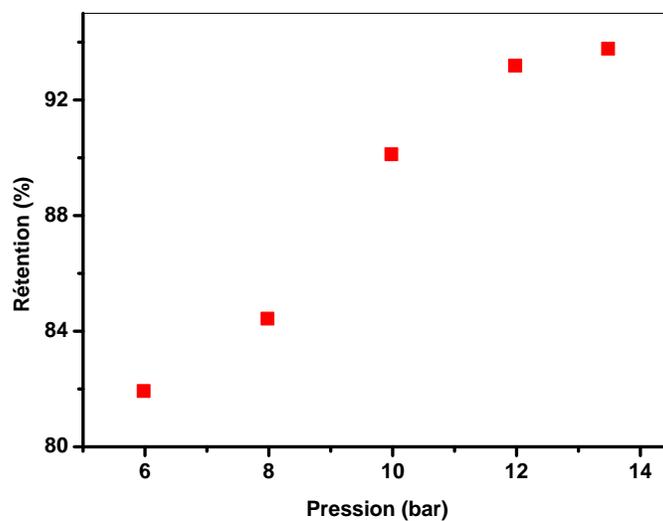


**Figure 95 :** Variation du flux de perméat en fonction de la pression pour des solutions en fer (III).

La figure 95 montre l'évolution du flux de perméat en fonction de la pression pour des solutions en fer (III) à différentes concentrations allant de 4 ppm à 300 ppm. On remarque que pour chaque solution, le flux de perméat augmente avec l'augmentation de la pression.

Le flux du perméat de solutions de 4 ppm et 100 ppm est inférieur à celui de l'eau et il a diminué en augmentant la concentration initiale, sauf pour  $P=6$  bars pour 100 et 300 ppm.

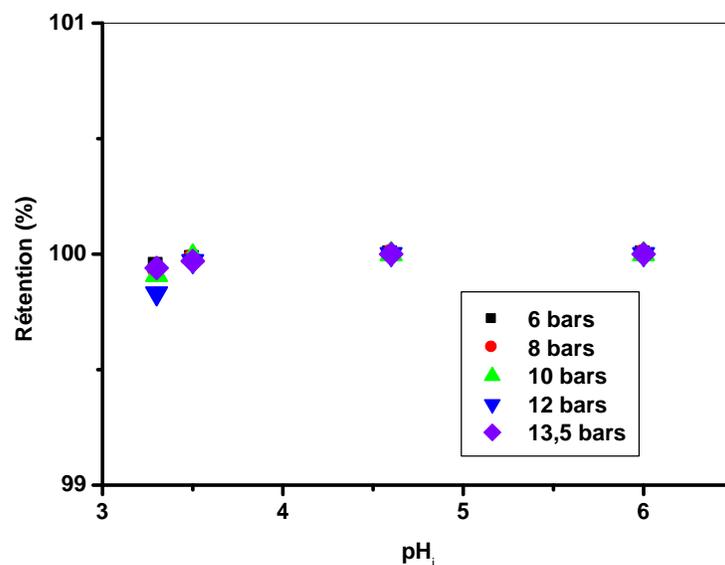
## VI-2-2-Effet de la pression sur la rétention



**Figure 96 :** Variation de la pression sur la rétention des ions de fer  
[Fe (III)]= 4 ppm, pH= 3,5.

Au vu de la figure 96, le rendement d'extraction des ions de fer augmente en augmentant la pression admise, la rétention atteint un maximum (93%) à 12 bars. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés dans la littérature [3].

## VI-2-3-Effet du pH

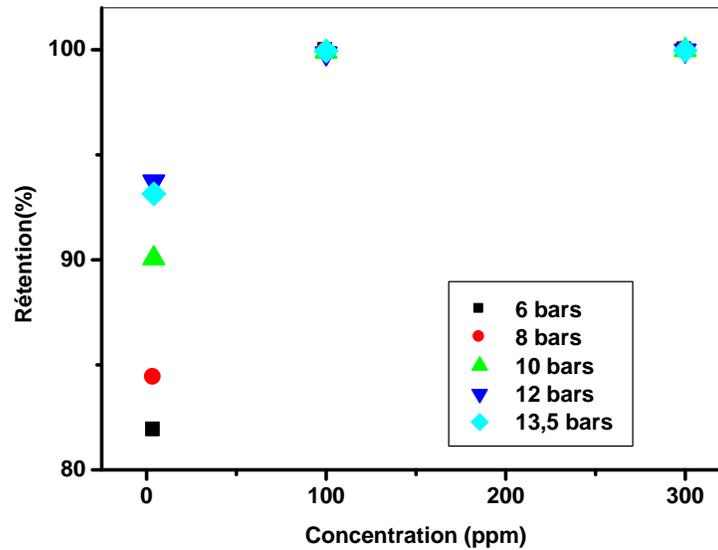


**Figure 97 :** Variation de la rétention des ions de fer en fonction du pH, à [Fe (III)]=100 ppm.

Les résultats obtenus dans la figure 97 montrent que le rendement d'extraction reste constant (100%) lorsqu'on augmente le pH et la pression.

La meilleure rétention est obtenue pour la solution de pH =3,3 sous 6 bars.

## VI-2-4-Effet de concentration



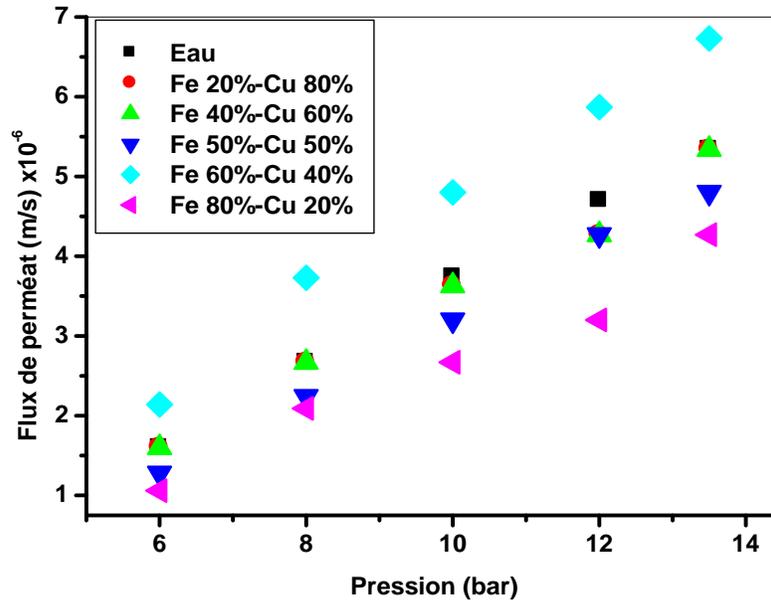
**Figure 98:** Variation de la rétention des ions de fer (III) en fonction de la concentration, à  $\text{pH}_i=3,5$ .

La figure 98, montre l'évolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration de la solution d'alimentation. La rétention des ions du fer augmente quand la concentration augmente entre 4 ppm et 100 ppm puis elle reste constante (100%) avec l'augmentation de la concentration de 100 à 300 ppm.

Un maximum de rendement (100%) est obtenu pour la solution à 100 ppm et pour la pression de 6 bars.

## VI-3-Extraction du mélange de cuivre et de fer

## VI-3-1-Effet de la pression sur le flux de perméat

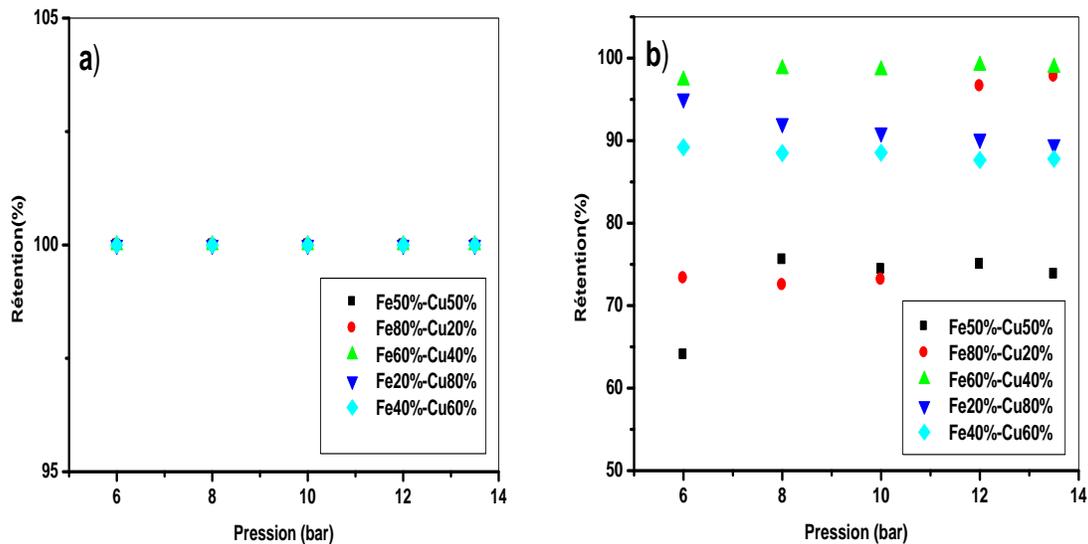


**Figure 99:** Variation de la pression sur le flux de perméat des mélanges de Fe (III) et Cu (II).

La figure 99 illustre la variation du flux de perméat en fonction de la pression pour des mélanges en Fe (III) et Cu (II) à différentes proportions de mélanges. On remarque que pour chaque solution le flux de perméat augmente avec l'augmentation de la pression. Le flux de perméat du mélange Fe20%- Cu80% et le mélange Fe 40%- Cu60% est identique à celui d'eau.

Le flux du perméat des solutions de Fe50%- Cu50% et Fe80%- Cu20% est inférieur à celui de l'eau et diminue en augmentant la concentration en fer, par contre le flux de la solution de Fe 60 %- Cu40% est supérieur au flux du perméat d'eau.

## VI-3-2-Effet de la pression sur la rétention



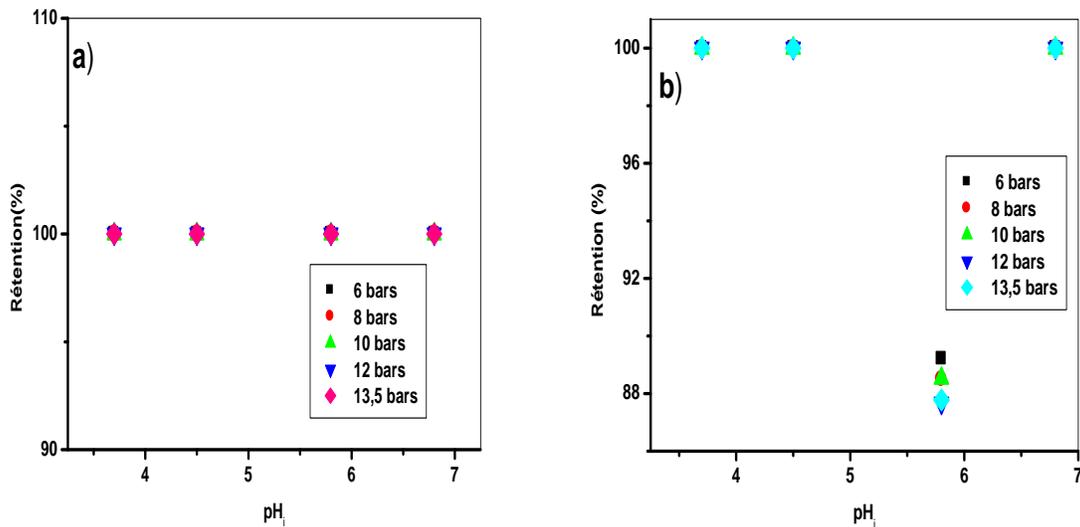
**Figure 100 :** Variation de la pression sur la rétention des ions de a) Fe (III) et b) Cu (II)

Mélange sel de Fe50%-sel de Cu50% : pH= 6,8  
 Mélange sel de Fe80%-sel de Cu20% : pH=7,5  
 Mélange sel de Fe60%-sel de Cu40% : pH= 7,4  
 Mélange sel de Fe20%-sel de Cu80% : pH= 6,4  
 Mélange sel de Fe40%-sel de Cu60% : pH= 5,8

Les résultats obtenus dans la figure 100 (a) montrent que la rétention du fer dans tous les mélanges est quantitative (100%) quelque soit la pression admise.

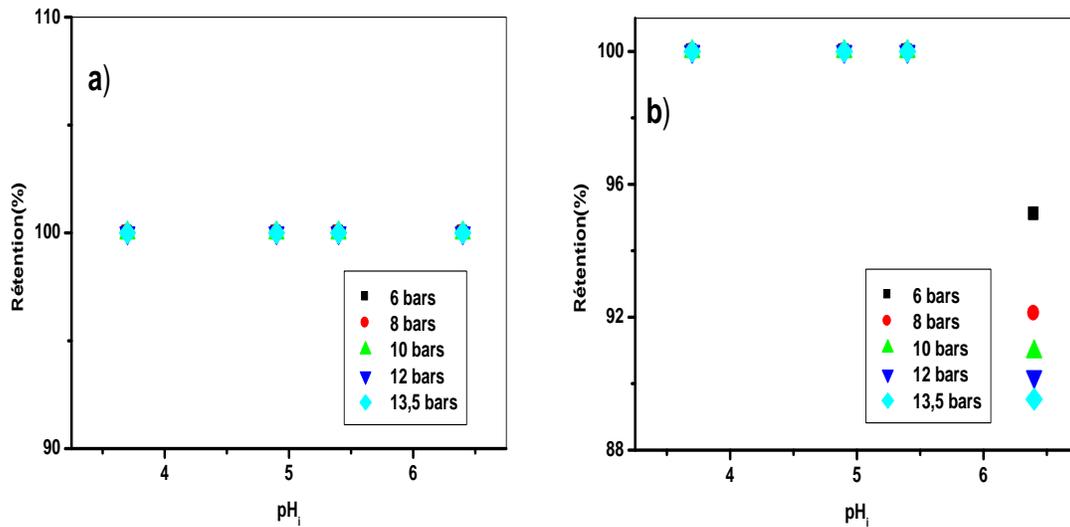
D'après la figure 100(b), la rétention du cuivre augmente avec l'augmentation de la pression pour les mélanges de Fe50%- Cu50% et Fe80%- Cu20% et atteint un maximum de 75% et 96% pour 8 et 12 bars respectivement.

## VI-3-3- Effet du pH



**Figure 101 :** Variation de la rétention en fonction du pH pour a) Fe (III) et b) Cu (II) dans le mélange fer (III) 40%- cuivre (II) 60%.

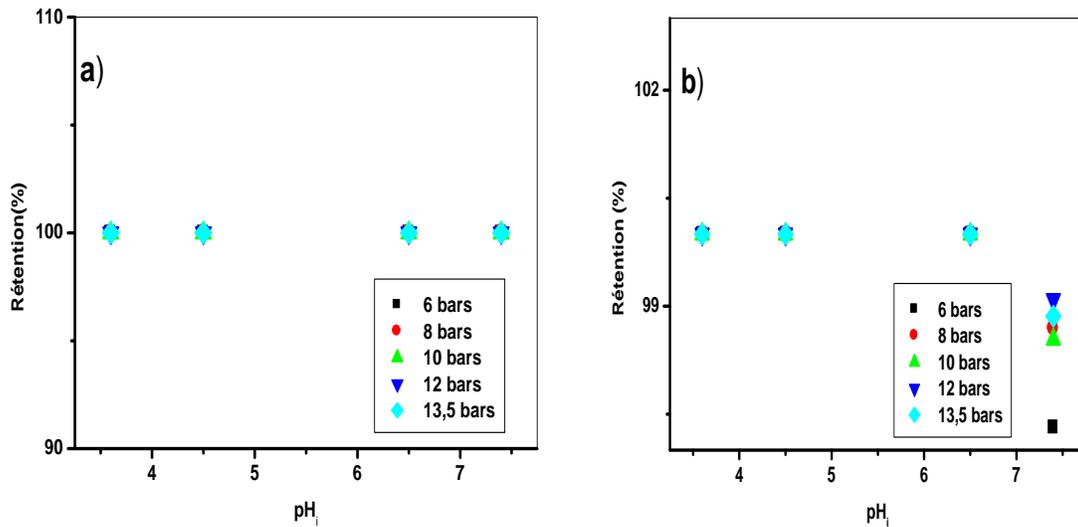
De la figure 101 (a) on remarque que la rétention du fer reste constante (100%) tout au long du pH (3,7-7) de la solution d'alimentation pour des variations de pression de 6 à 13,5 bars; par contre la rétention de cuivre dans la figure 101 (b) reste constante (100%) lorsqu'on augmente le pH de 3,7 à 4,5 puis diminué (88%) à pH =5,8 puis augmente (100%) à pH =6,8.



**Figure 102 :** Variation de la rétention en fonction du pH pour a) Fe (III) et b) Cu (II) dans le mélange fer (III) 20%- cuivre (II) 80%.

D'après la figure 102 (a) pour une variation de pression de 6 à 13,5 bars, l'augmentation du pH n'influe pas sur le rendement d'extraction des ions de fer ; la figure 102 (b) montre que la rétention du cuivre reste constante (100%) avec l'augmentation du pH entre 3,7 et 5,4.

On remarque une diminution de rendement quand le pH augmente de 5,4 à 6,4. La purification totale de l'eau a lieu au pH = 3,7 et à la pression de 6 bars.

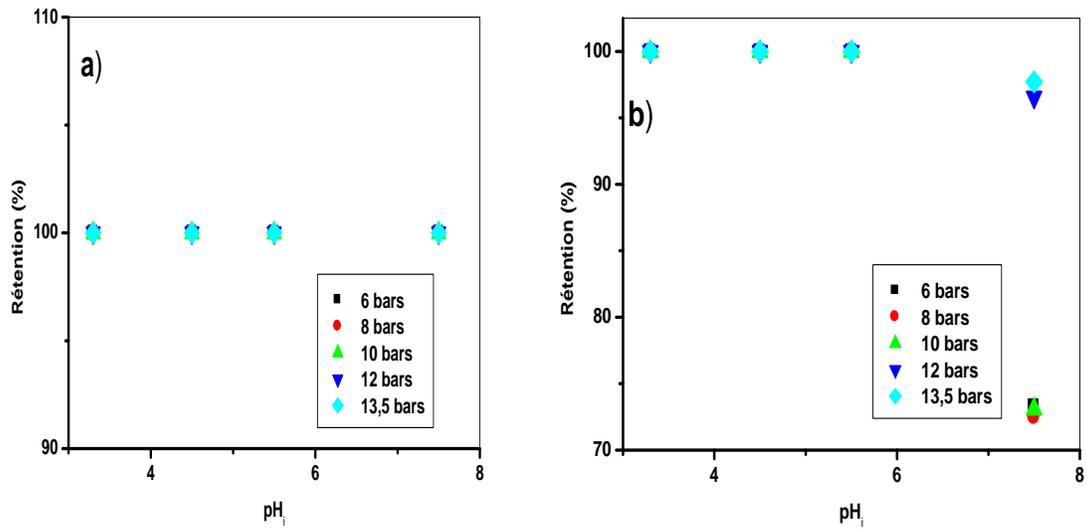


**Figure 103 :** Variation de la rétention en fonction du pH pour a) Fe (III) et b) Cu (II) dans le mélange fer (III) 60% - cuivre (II) 40%.

Au vu de la figure 103 (a) le rendement d'extraction des ions de fer est total (100%) quelque soit la pression et le pH admis.

Les résultats obtenus dans la figure 103 (b) montrent que la rétention du cuivre est quantitative (100%) pour les pH de 3,6 ; 4,5 ; 6,5, le rendement d'extraction diminue à pH=7,4.

L'extraction totale du mélange a lieu à pression 6 bars et pH entre 3,6 et 6,5.

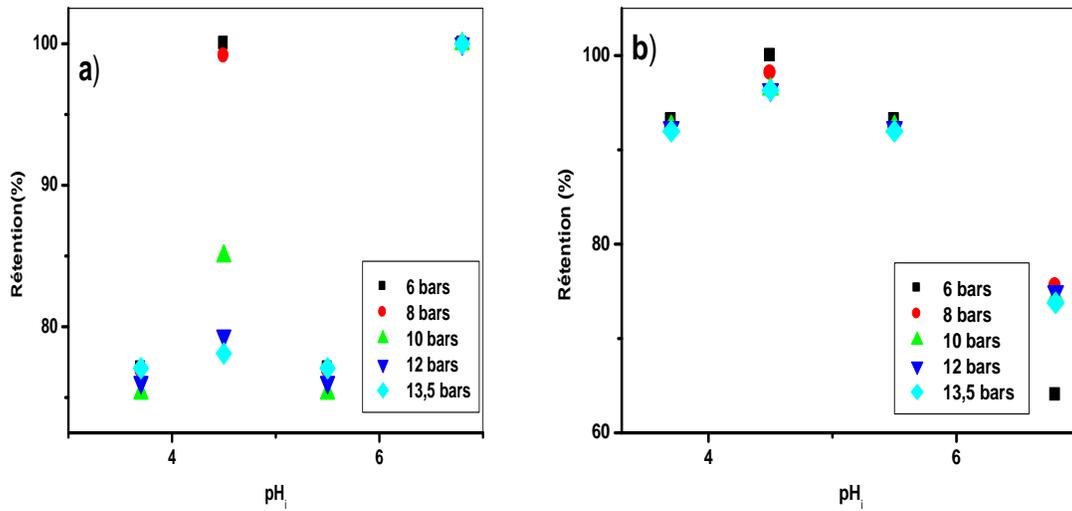


**Figure 104 :** Variation de la rétention en fonction du pH pour a) Fe (III) et b) Cu (II) dans le mélange fer (III) 80%- cuivre (II) 20%.

La figure 104 (a) montre que pour toute pression admise, le rendement d'extraction des ions de fer est total (100%) quelque soit le pH admis.

Au vu la figure 104 (b) la rétention du cuivre est quantitative (100%) pour les pH de 3,3 ; 4,5 ; 5,5, le rendement d'extraction diminue à pH=7,5.

L'extraction totale du mélange à lieu pression de 6 bars et pH= 3,3-5,5.



**Figure 105 :** Variation de la rétention en fonction du pH pour a) Fe (III) et b) Cu (II) dans le mélange fer (III) 50%- cuivre (II) 50%.

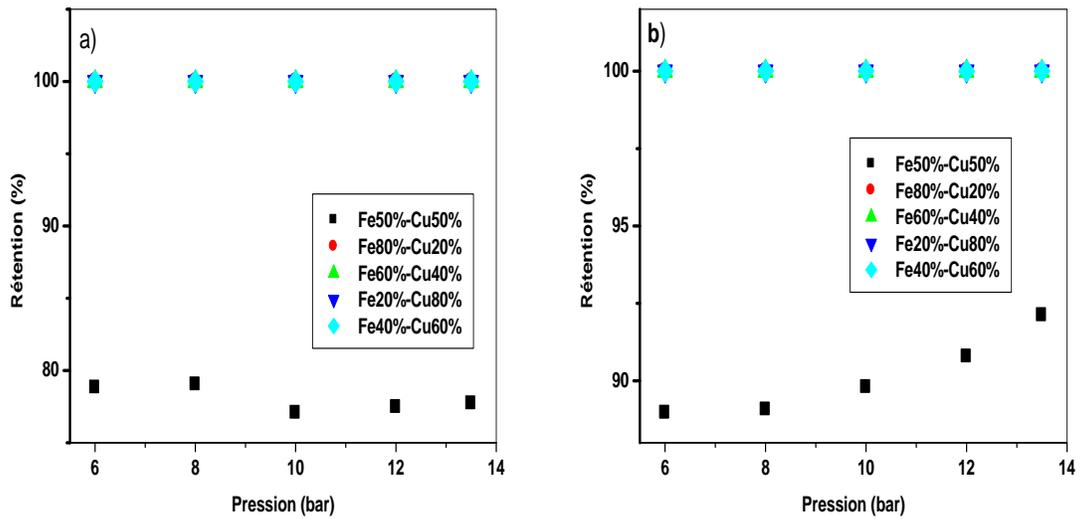
Les résultats obtenus dans la figure 105 (a) montrent que pour une variation de pression de 6 à 8 bars le rendement d'extraction des ions de fer (III) augmente lorsqu'on augmente le pH de la solution d'alimentation de 3,7 à 4,5 et de 5,5 à 6,8.

La rétention du fer diminue avec l'augmentation du pH de 4,5 à 5,5; un maximum de rendement (100%) est obtenu à pH=4,5 à la pression de 6 bars.

Au vu de la figure 105 (b), pour une variation de pression de 6 à 13,5 bars la rétention des ions du cuivre (II) augmente avec l'augmentation du pH de 3,7 à 4,5 ; une diminution dans le rendement d'extraction quand le pH augmente de 4,5 à 5,5 et de 5,5 à 6,8.

La meilleure rétention du cuivre correspond à pH=4,5 à la pression de 6 bars.

VI-3-4-Effet de la concentration



**Figure 106 :** Variation de la rétention en fonction de la pression pour a) Fe (III) et b) Cu (II) dans les différents mélanges, à pH=3,5

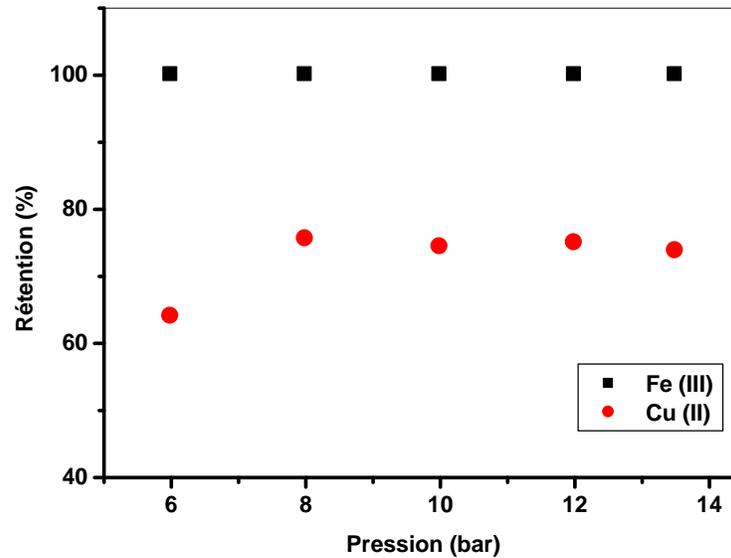
D'après la figure 106, la rétention des ions de fer (III) et de Cu (II) est quantitative (100%) quelque soit la pression admise et pour des proportions différentes en cuivre (II) et fer (III), sauf pour le mélange Fe (III) 50%- Cu (II) 50%, le tout pour une concentration totale de 4 ppm pour le mélange.

On récapitule l'étude par le tableau 13, qui présente les meilleures conditions de purification de l'eau.

**Tableau 13.** Meilleures conditions de purification.

Mélange	Fe 20%-Cu 80%	Fe 40%-Cu 60%	Fe 50%-Cu 50%	Fe 60%-Cu 40%	Fe80%- Cu 20%
pH <sub>i</sub>	3,5	3,5	4,5	3,7	3,5
P (bar)	6	6	6	6	6

## VI-3-5-Etude de la sélectivité



**Figure 107 :** Variation de la rétention de Fe (III) et de Cu (II) en fonction de la pression, mélange Fer (III) 50 %- Cu (II) 50%, pH= 6,8.

La figure 107 montre la variation de la rétention de Cu (II) et Fe (III), à partir de leur mélange équimolaire en fonction de la pression, on remarque que la rétention du fer (III) est plus avantageuse que celle du cuivre(II).

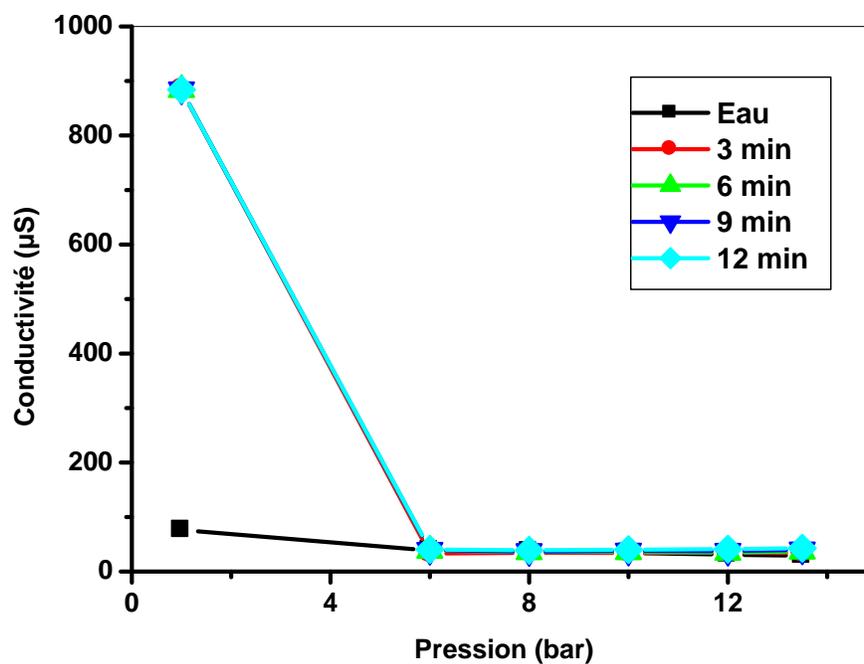
La membrane de nanofiltration est sélective au fer (III) par rapport au cuivre (II).

La sélectivité est exprimée par le rapport des rétentions des métaux (Eq 6).

**Tableau14 :** Calcul de la sélectivité des ions de Fe(III) et Cu (II)

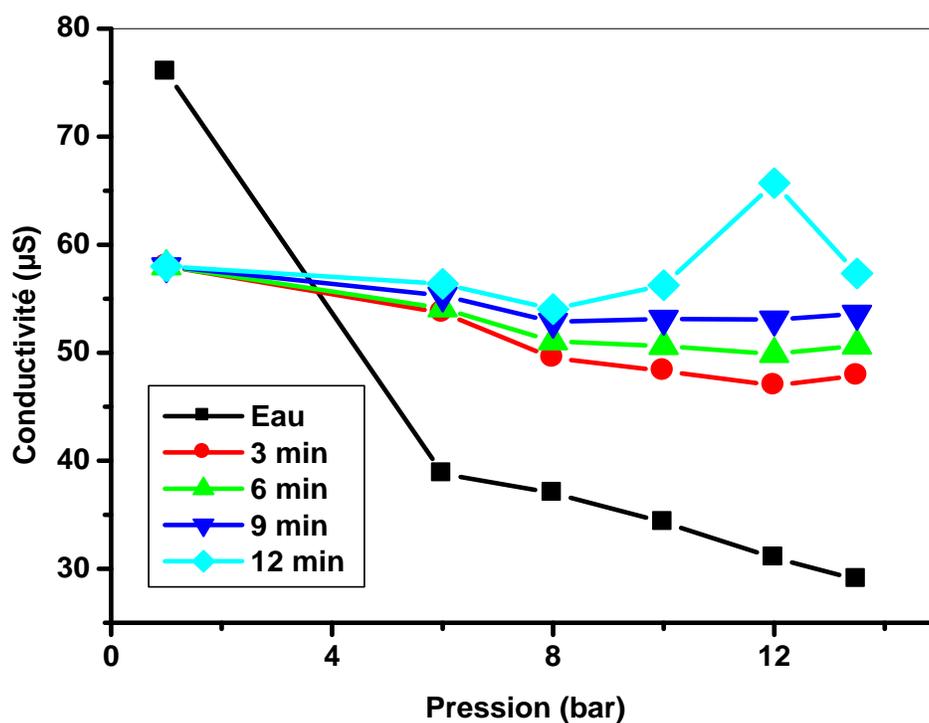
Pression (bar)	6	8	10	12	13,5
$\alpha$	1,56	1,32	1,44	1,33	1,35

## VI-3-6-Etude de la conductivité



**Figure 108** : Etude de la conductivité de Fe (III) en fonction de la pression, à [Fe (III)]= 4 ppm  $pH_i=3,8$

D'après la figure 108, l'évolution des courbes de la conductivité en fonction de la pression montre l'absence d'un optimum. On peut suggérer qu'il n'y a pas de complexe majoritaire pour Fe (III) [45].



**Figure 109:** Etude de la conductivité de  $\text{Cu(II)}$  en fonction de la pression, à  $[\text{Cu(II)}]=4 \text{ ppm}$   $\text{pH}_i=7,3$

D'après la figure 109, Il est clair que le graphe de conductivité en fonction de la pression possède un optimum à  $t = 12 \text{ min}$  et à la pression de 12 bars, qui confirme la formation d'un complexe de  $\text{Cu(II)}$  [45].

**Références**

- [1] I. Puigdomenech; MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) Program, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2006. On line at <http://www.kemi.kth.se/medusa/>.
- [2] B.A.M.Al-Rashdi, D.J.Johnson, N.Hilal; Removal of heavy metal ions by nanofiltration, *Desalination*, 315, 2–17, 2013.
- [3] N.Belkhouche, M.A. Didi, S.Taha, N. Benfarés; Zinc rejection from leachate solutions of industrial solid waste-effects of pressure and concentration on nanofiltration membrane performance, *Desalination*, 239, 58–65,2009.
- [4] M.Taleb Ahmed, S.Taha,R. Maachi, G. Dorange; The influence of physic chemistry on the retention of chromium ions during nanofiltration, *Desalination*, 145, 103–108,2002.
- [5] C.V. Gherasim, K. Hancková, J.Palarčík, P. Mikulášek; Investigation of cobalt (II) retention from aqueous solutions by a polyamide nanofiltration membrane, *Journal of membrane science*,490, 46–56,2015.
- [6] C.V. Gherasim, P.Mikulášek; Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration, *Desalination*, 343,67–74,2014.
- [7] N.Belkhouche, N.S.Merad, M.Mesli, Z. Sefrou; Separation of cobalt and nickel by nanofiltration using a FilmTec Membrane *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration* 3(1),2018.
- [8] R. W. Baker; *Membrane technology and applications*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, England, 2004, pp. 404-409.
- [9] A.I. Schäfer, A.G. Fane, T.D. Waite (Eds.), *Nanofiltration: Principles and Applications*. Elsevier, Oxford, UK, 2005, p 560
- [10] N. Ben Frarès, S. Taha and G. Dorange; Influence of the operating conditions on the elimination of zinc ions by nanofiltration,*Desalination*, 185,245–253,2005.

- [11] F. Chang, W.Liu, X.Wang; Comparison of polyamide nanofiltration and low-pressure reverse osmosis membranes on As (III) rejection under various operational conditions, *Desalination*, 334, 10–16, 2014.
- [12] A.Maher, M.Sadeghi, A.Moheb; Heavy metal elimination from drinking water using nanofiltration membrane technology and process optimization using response surface methodology, *Desalination*, 352, 166–173, 2014.
- [13] Z. Wang, G. Liu, Z. Fan, X. Yang, J. Wang, S. Wang ; Experimental study on treatment of electroplating wastewater by nanofiltration, *Journal of membrane science*, 305, 185–195, 2007.
- [14] L.B. Chaudhari, Z.V.P. Murthy; Treatment of landfill leachates by nanofiltration, *Journal of environmental management*, 91, 1209–1217, 2010
- [15] T. Urase, J. Oh, K. Yamamoto; Effect of pH on rejection of different species of arsenic by nanofiltration, *Desalination*, 117, 11–18, 1998.
- [16] G.T. Ballet, L. Gzara, A. Hafiane, M. Dhahbi; Transport coefficients and cadmium salt rejection in nanofiltration membrane, *Desalination*, 167, 369–376, 2004.
- [17] J.Fang, B.Deng; Arsenic Rejection by Nanofiltration Membranes: Effect of Operating Parameters and Model Analysis, *Environmental Engineering Science*, 31, 496-506, 2014.
- [18] G.Artug, J.Hapke; Characterization of nanofiltration membranes by their morphology, charge and filtration performance parameters, *Desalination*, **200**, 178–180, 2006.
- [19] A. Childress, M. Elimelech; Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics, *Environmental science & technology*, 24, 3710-3716, 2000.
- [20] M.J. González-Muñoz, M. A. Rodríguez, S. Luquea, J. R. Álvarez; Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration, *Desalination*, 200, 742–744, 2006.
- [21] A. Nędzarek, A. Drost, F.B. Harasimiuk, A. Torz; The influence of pH and BSA on the retention of selected heavy metals in the nanofiltration process using ceramic membrane, *Desalination*, 369, 62–67, 2015.

- [22] S.S. Badawy, S.A. Shokry, A.A. Ismail, M. S. Zeiada; Study on the removal of iron (III) and chromium (III) from aqueous streams using inorganic nanofiltration membrane. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 5(11), 236-243, 2011.
- [23] G.Basaran D. Kavak, N.Dizge, Y.Asci, M. Solener, B. Ozbey; Comparative study of the removal of nickel(II) and chromium(VI) heavy metals from metal plating wastewater by two nanofiltration membranes, *Desalination and Water Treatment*, 57(46), 21870–21880,2015.
- [24] N. C. Nguyen, S.S.Chen, H.T.Hsu, C.W. Li; Separation of three divalent cations ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$ ) by NF membranes from pHs 3 to 5, *Desalination*, 328,51–57,2013.
- [25] M. Pontié, A. Lhassani, C.K. Diawara, A. Elana,C. Innocent, D. Aureaua,M. Rumeau, J.P. Croue, H. Buisson, P. Hemery; Seawater nanofiltration for the elaboration of usable salty waters, *Desalination*, 167,347–355,2004.
- [26] L. Paugam, S. Taha, J. Carbon, N. Gondrexon, G. Dorange; Nanofiltration of ammonium nitrate solutions. Study of influent parameters, *Revue des science de l'eau*, 14(4), 511–523, 2001.
- [27] T.A. Kurniawan , G.Y.S. Chan, W.H. Lo, S. Babel; Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical engineering journal*, 118,83–98,2006.
- [28] C.V. Gherasim, J. Cuhorka, P. Mikulasek; Analysis of lead (II) retention from single salt and binary aqueous solutions by a polyamide nanofiltration membrane: experimental results and modelling, *Journal of membrane science*,436,132–144,2013.
- [29] K.H. Ahn, K.G. Song, H.Y. Cha, I.T. Yeom, Removal of ions in nickel electroplating rinse water using low-pressure nanofiltration, *Desalination*, 122 ,77–84,1999.
- [30] A.W. Mohammad, R. Othaman, N. Hilal; Potential use of nanofiltration membranes in treatment of industrial wastewater from Ni–P electroless plating, *Desalination*,168,241–252,2004.
- [31] E.Nagy, . “10 - Nanofiltration” in *Basic Equations of the Mass Transport through a Membrane Layer*. Oxford, Elsevier, 249–266,2012.
- [32] H.A. Aljendeel; Removal of heavy metals using reverse osmosis *Journal of Engineering*, 647(3),2011.

- [33] B.Vital, J. Bartacek, J.C. Ortega-Bravo, D. Jeison; Treatment of acid mine drainage by forward osmosis: Heavy metal rejection and reverse flux of draw solution constituents. *Chemical Engineering Journal*, 332, 85–91,2018.
- [34] F. Liu, G. Zhang, Q. Meng, H. Zhang; Performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes in metal effluent treatment, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16(3), 441–445,2008.
- [35] A. Bódalo, J.L. Gómez, E. Gómez, A.M. Hidalgo, A. Alemán; Viability study of different reverse osmosis membranes for application in the tertiary treatment of wastes from the tanning industry, *Desalination*, 180, 277–284,2005.
- [36] H.A. Qdais, H. Moussa; Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: A comparative study, *Desalination*, 164,105–110, 2004.
- [37] J. Rodrigues Pires da Silva, F. Merçon, C. M.Guimarães Costa, D. Radoman Benjo; Application of reverse osmosis process associated with EDTA complexation for nickel and copper removal from wastewater, *Desalination and Water Treatment*, 57(41), 19466–19474,2015.
- [38] J.J. Qin, M.N. Wai, M.H. Oo, F.S. Wong; A feasibility study on the treatment and recycling of a wastewater from metal plating, *Journal of membrane science*, 208,213–221,2002.
- [39] H.Ozaki, K. Sharma, W. Saktaywin; Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: Effects of interference parameters, *Desalination*, 144,287–294, 2002.
- [40] D. Dolar , A.Vukovic, D. Asperger , K. Kosutic; Effect of water matrices on removal of veterinary pharmaceuticals by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Journal of Environmental Sciences*, 23(8), 1299–1307,2011.
- [41] R.Huang, G.Chen, M.Sun, C. Gao; Preparation and characterization of quaterinized chitosan/poly (acrylonitrile) composite nanofiltration membrane from anhydride mixture cross-linking. *Separation and purification technology*, 58(3), 393–399, 2008.
- [42] F.Chitry , S. Pellet-Rostaing , Ch. Gozzi, M. Lemaire, separation of lanthanides(III) by nanofiltration-complexation in aqueous medium, *Separation science and technology*, 36:4,605-618,2001.

- 
- [43] K.Benko, J. Pellegrino, L.W.Mason, K. Price, Measurement of water permeation kinetics across reverse osmosis and nanofiltration membranes: apparatus development, *Journal of membrane science* 270(1–2), 187–195, 2006.
- [44] Y.Garba , S.Taha, N.Gondrexon, G. Dorange; Ion transport modeling through nanofiltration membranes, *Journal of membrane science*, 160, 187–200, 1999.
- [45] M. A. Didi, B. Makhoukhi, D.villemin ; Synthèse d'extractants acides hexadécyl- et decyl-laminobiméthylènediphosphoniques application à l'extraction liquide-liquide de Ni (II), *Sciences & Technologie A – N°25*, 09-14, 2007.

# *Conclusion Générale*

## Conclusion générale

---

Notre étude expérimentale est basée sur la méthode d'extraction par membrane polyamide, en utilisant la membrane NF270-2540 pour la nanofiltration et la membrane XLE 2540 pour l'osmose inverse. Des études paramétriques ont été menées, en étudiant l'influence de différents facteurs tels que le pH, la pression et la concentration initiale du métal. Afin de déterminer les performances des membranes et déduire leurs conditions optimales d'extraction.

- La première partie a été consacrée à l'extraction du rejet industriel par la nanofiltration.

1-Le flux de solvant et le flux de perméat des solutions métalliques augmentent avec l'augmentation de la pression admise.

2- Les rétentions des ions de Co (II), Zn (II), Fe (III), Pb (II), Cd (II) & Ni(II), augmente en fonction de l'augmentation de la pression.

3-L'étude de l'effet du pH sur la rétention permettent d'enregistrer les résultats suivants :

-100% pour le Fer (III) et le plomb (II) (6 bars), et 69% pour le cuivre (II) (10 bars) à pH=4,4.

-94% pour le chrome (III) (8 bars), et 71% pour le cadmium (II) (6 bars) à pH=6,1.

-91% pour le Zinc (II) et 100% pour le Nickel (II) (6 bars), 78% pour le cobalt (II) (12 bars) à pH=7,2.

4-L'étude de l'effet de la concentration a montré des rétentions de 100% sous une pression de 6 bars pour les ions de : Zn (II) (0,106 ppm), Cr(III) (0,715 ppm), Cu (II) (0,016 ppm), Fe(III) (0,377 et 2,516 ppm), Cd (II) (0,006 et 0,014 ppm) Pb(II) (0,058 et 0,073 ppm), Ni(II) (0,040 ppm), et sous une pression de 8 bars pour les ions de Pb (II) (0,037 ppm) et 10 bars pour les ions de Co(II) (0,016 ppm).

5- L'étude de la sélectivité a montré des résultats conformes à la littérature.

- La deuxième partie a été consacrée à l'extraction du rejet industriel par osmose inverse.

1-Le flux de solvant et le flux de perméat des solutions métalliques augmentent avec l'augmentation de la pression admise.

2-L'étude de l'effet du pH sur la rétention a montré une rétention de 100% pour le Cd (II) et Pb (II) à pH=4,4 ; le Cu (II) à pH=6,1 et le Fe (III) à pH= 7,2 sous

## Conclusion générale

une pression de 6 bars. et aussi pour les ions de Zn(II) à pH= 6,1 et 7,2 ; et les ions de Cr (III) à pH= 5,3 et 7,2 sous la pression de 10 bars.

3- L'étude de l'effet de la concentration a montré des rétentions de 100% sous une pression de 6 bars pour les ions de : Zn (II) (0,026 et 0,042 ppm), Cr(III) (0,268 et 0,715 ppm), Cu (II) (0,003 et 0,022 ppm), Cd (II) (0,004 et 0,007 ppm) Pb(II) (0,037 ; 0,073 et 0,147 ppm), Co (II) (0,005; 0,011 et 0,022 ppm), Ni (II) (0,021 et 0,040 ppm), et sous une pression de 12 bars pour les ions de Fe (III) (1 ,887 ppm).

4- L'étude de la sélectivité a montré que les ions de : Cr(III), Fe(III), Pb(II) Co(II), Zn(II), Cd (II) sont mieux retenus par rapport aux ions Ni (II) et Cu (II).

- La troisième partie a été consacrée à l'extraction du lanthane puis son mélange avec le fer par la nanofiltration.

1- Le transfert de solvant est favorisé par rapport au soluté pour les solutions de 10 ppm et 55 ppm.

2- Pour l'extraction de lanthane, les résultats montrent que la rétention est quantitative (100%).

3- L'optimisation par le plan  $3^3$  de l'extraction du lanthane par la nanofiltration, a permis de prévoir l'effet des principaux paramètres  $X_1$ (pH),  $X_2$ ([La<sup>3+</sup>]),  $X_3$ (P).

Les équations du rendement d'extraction en fonction des paramètres étudiés sont :

$$Y(\%) = 99,32 - 5,08 X_1 + 7,57X_2 + 5,84X_3 + 9,32 X_1X_2 + 2,65 X_1X_3 - 6,05 X_2X_3 - 10,62 X_{11} - 4,47 X_{22} - 4,021X_{33} - 5,50 X_1X_2X_3$$

Avec les variables réelles on a :

$$Y(\%) = 99,32 - 5,08 \text{ pH} + 7,57[\text{La}^{3+}] + 5,84 P + 9,32 \text{ pH}[\text{La}^{3+}] + 2,65 \text{ pH} P - 6,05[\text{La}^{3+}] P - 10,62 \text{ pH} \text{ pH} - 4,47 [\text{La}^{3+}] [\text{La}^{3+}] - 4,021 P P - 5,50 \text{ pH} [\text{La}^{3+}] P$$

4- La rétention des mélanges des ions de La (III) et Fe (III) équimolaire à base de sels de nitrate correspondent à 100% pour le La (III) et Fe (III).

5- La rétention du La (III) à partir de son mélange avec le Fe (III) est plus prononcée par la membrane de nanofiltration.

- La quatrième partie a été consacrée à l'extraction du fer et du cuivre et leurs mélanges par la nanofiltration.

1- la rétention des ions de cuivre reste constante (80%) pour pH inférieur à 6,6.

2- La meilleure rétention du Cu (II) a été observée pour la solution de concentration de 4 ppm sous la pression de 6 bars.

## Conclusion générale

---

- 3- Le rendement d'extraction du fer reste constant (100%) lorsqu'on augmente le pH et la pression.
- 4- la rétention des ions du fer augmente quand la concentration augmente entre 4 ppm et 100 ppm.
- 5- La membrane de nanofiltration est plus sélective au fer (III) par rapport au cuivre (II).



## Influence of operating conditions on the retention of severe industrial wastewater by nanofiltration

Boutheyna Aoufi, Mohamed A. Didi & Abdelkrim Azzouz

To cite this article: Boutheyna Aoufi, Mohamed A. Didi & Abdelkrim Azzouz (2020): Influence of operating conditions on the retention of severe industrial wastewater by nanofiltration, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, DOI: [10.1080/03067319.2020.1736057](https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1736057)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1736057>



Published online: 11 Mar 2020.



Submit your article to this journal [↗](#)



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



# Influence of operating conditions on the retention of severe industrial wastewater by nanofiltration

Boutheyna Aoufi<sup>a</sup>, Mohamed A. Didi<sup>a</sup> and Abdelkrim Azzouz<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratory of Separation and Purification Technology, Department of Chemistry, Tlemcen University, Tlemcen, Algeria; <sup>b</sup>Department of Chemistry, University of Quebec at Montreal, Montreal, Canada

## ABSTRACT

The presence of metals in industrial wastewater is a major health risk in many places in the world. On pilot, the suitability of a thin film polyamide nanofiltration composite membrane (SNTE NF270-2540) to extract heavy metal ions (Zn, Cr, Cu, Fe, Cd, Pb, Co & Ni) from industrial wastewater was examined. The operating conditions including feed pH value, feed concentration and pressure were studied. The membrane was characterised by using the ions transport model and the consumption energy was calculated. The effect of ionic concentration and the diffusion fluxes were studied.

The retention of Iron at pH = 5.3 and Nickel at pH = 7.2 and for pressures from 6.0 to 13.5 bars was quantitative (100%). For Lead at pH = 4.4 and for pressures from 6.0 to 10 bars, the retention was quantitative (100%).

In general, the nanofiltration process is recommended to be applied in practice for the extraction of heavy metals from wastewater.

## ARTICLE HISTORY

Received 29 December 2019  
Accepted 20 February 2020

## KEYWORDS

Heavy metals; industrial wastewater; nanofiltration; membrane

## 1. Introduction

The discharges coming from the industry contain heavy metals (chromium, copper, zinc, nickel, iron, cobalt, cadmium, lead) which are harmful for the human health, the fauna and flora. It is necessary to be well controlled. The underground water resources can be polluted by wastewaters [1].

There are a lot of processes of separation which can be applied to the treatment of discharges, among these techniques we mention: chemical precipitation, coagulation–floculation, adsorption, flotation, ion exchange, and the membrane processes as supported membrane liquid [2–4], nanofiltration (NF) [5], ultrafiltration (UF) [6], reverse osmosis (RO) [7] and microfiltration recently shown by [8].

Nanofiltration has a lot of applications in industry. Among membrane technologies, nanofiltration is the best opportunity to solve environmental problems, such as: desalination recently shown by [9], wastewater and groundwater treatment [10,11], and heavy metals elimination [12]. The nanofiltration membrane technique has been found to be an attractive method for the concentration and separation of different solutes [13].

During nanofiltration, the electromigration, diffusion and convection are the major transport mechanisms. The ions can pass through the channels between the molecular groups in the molecular structure of the membrane.

The selectivity of the nanofiltration membrane was defined by nature and size of these passages, ionic size, shape, pore density, pore diameter and membrane surface charge [14].

The purpose of this work was to study the rejection of wastewater containing copper, iron, cobalt, nickel, cadmium, zinc, chromium and lead using the SNTE NF270-2540 membrane. The effects of initial feed concentration, initial pH and pressure on the membrane performance were studied.

## 2. Experimental

### 2.1. Reagent and solutions

The industrial wastewater of heavy metals is collected from an industrial unit in Oued Smar-Algiers (Northern Algeria) (serial number RI/02/RMBc/12.07.19a).

A commercially spiral nanofiltration membrane SNTE NF270-2540 supplied by DOW FILMTEC™ Membranes (USA) was used in this study. All the experimental conditions of this membrane are summarised in Table 1.

Sodium hydroxide and hydrochloric acid (38%) were supplied by Sigma-Aldrich (Germany).

The studied wastewater was a complex liquid containing several metals, with the following composition (mg/L): Ni 10.92, Co & Cu 4.410, Pb 29.47, Cd 2.960, Zn 21.20, Cr 357.7 & Fe 503.3. For these concentrations, the total concentration was 934.37 mg/L.

The feed concentration effect was studied by preparing six solutions in the range of 30, 50, 80, 100, 150, 200 mL of the industrial wastewater, dissolved in a volume of 40 L. The compositions are summarised in Table 2

The effect of feed pH was studied by dissolving 100 mL of the industrial wastewater in water to obtain a total volume of 40 L, and then adjusted at desired pH by NaOH or HCl. The pH of the initial solution was 0.80.

**Table 1.** Main characteristics of the NF membrane used.

Membrane structural parameters	
Membrane type	Thin-film composite
Active area	2.6 m <sup>2</sup>
Maximum operating temperature	113 °F (45°C)
Applied Pressure	4.8 bar
Permeate Flow Rate	3.2 m <sup>3</sup> /d
Maximum operating pressure	600 psi (41 bar)
Stabilised Salt Rejection (%)	>97.0 %
pH range	2-11
Free chlorine tolerance	<0.1 ppm
Water permeability Lp (m/s bar)	0.366 × 10 <sup>-6</sup>
Membrane thickness	300 microns.
Pore radius	0.34 nm
Type of polymeric material	Membrane polyamide

**Table 2.** Solutions composition.

Solution (ppm)	Metal								Total concentration	pH
	Cr(III)	Pb(II)	Cd(II)	Zn(II)	Cu(II)	Fe(III)	Ni(II)	Co(II)		
1	0.268	0.022	0.002	0.016	0.003	0.377	0.008	0.003	0.699	3.2
2	0.447	0.037	0.004	0.265	0.005	0.629	0.013	0.005	1.1662	1.3
3	0.715	0.058	0.006	0.042	0.009	1.007	0.021	0.009	1.8671	2.9
4	0.894	0.073	0.007	0.053	0.011	1.258	0.027	0.011	2.334	1.0
5	1.341	0.110	0.011	0.079	0.016	1.887	0.041	0.016	3.501	2.7
6	1.788	0.147	0.014	0.106	0.022	2.516	0.054	0.022	4.669	1.8

## 2.2. Instrumentation

The quantisation of metal ions was determined by atomic absorption spectrophotometer (AAS) (PINA Cle 900 H – Perkin Elmer), at Tlemcen – Algeria, eight wavelengths being used: 324.75 nm (copper), 248.33 nm (iron), 213.86 nm (zinc), 232.00 nm (nickel), 240.73 nm (cobalt), 357.87 nm (chrome), 217.00 nm (lead) and 228.80 nm (cadmium).

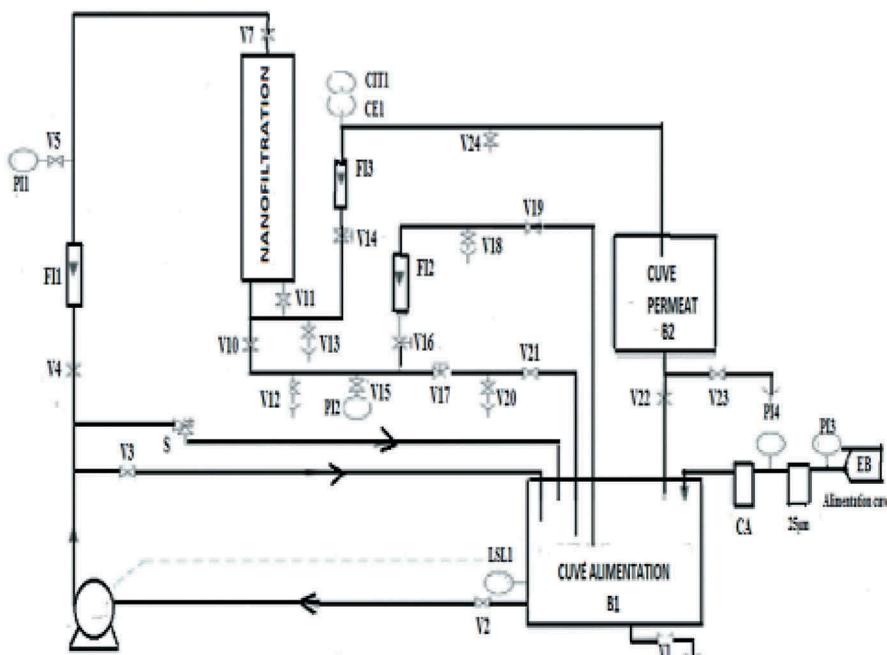
The pH measurements were carried out using an Adwa pH metre.

The streaming potential measurements were performed by Anton Paar GmbH.

## 2.3. Pilot equipment

Nanofiltration experiments were performed with tangential filtration unit (Figure 1). The permeate in these experiments was returned to the tank. For each admitted pressure, the experiment time was 12 min.

CA is the cartridge filter with activated carbon and 25  $\mu\text{m}$  of wound cartridge filter. S is the safety valve (14 bars). B1 is the feed tank (100 L). B2 is the permeate tank (20 L). C2 is the



**Figure 1.** Nanofiltration pilot equipment.

nanofiltration membrane. FI1 is the upstream flow metre (100–1000 l/h). FI2 is the downstream flow metre of retentive. FI3 is the downstream flow metre of permeate. PI1 & PI2 are the manometers at upstream and downstream of module (0–16 bars). PI3 & PI4 are the monitoring manometers of filters state (0–2.5 bars). LSL1 is the low-level sensor (pump safety). CE1 is the Sensor of permeate conductivity measuring. Y is the emptying, CIT1 to the electrical display cabinet. V1–5, 7, 10, 11, 14–16, 19 & 22 are the pressure regulation valves for nanofiltration process. P is the multistage centrifugal pump (high pressure) (Figure 1).

The rejection rate (R) is calculated by Equation (1):

$$R(\%) = (Q_b \times C_b) / (Q_f \times C_f) \cdot 100 \quad (1)$$

where:

$Q_f$ ,  $Q_b$ ,  $C_b$ ,  $C_f$  are feed flow rate ( $L h^{-1}$ ), retentate flow rate ( $L h^{-1}$ ), the retentate concentration (ppm) and the feed solution concentration (ppm), respectively.

#### 2.4. Determination of membrane hydraulic permeation

The experiment was realised with distilled water, by varying the pressure from 4 to 13.5 bars.

The hydraulic permeability was calculated using the Darcy law, Equation (2):

$$J_V = L_p(\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (2)$$

In dilute solution  $\sigma \Delta \pi$  is neglected, Equation 3:

$$J_V = L_p \cdot \Delta P \quad (3)$$

where: Equation 3

$J_V$  – Permeate flux,  $m s^{-1}$

$L_p$  – Hydraulic permeation of membrane,  $ms^{-1} bar^{-1}$

$\Delta P$  – Transmembrane pressure (TMP), bar.

$\Delta \pi$  – Osmotic pressure, bar.

The permeability of the membrane was determined by the slope of permeate flux versus applied pressure, which is equal to:  $L_p = 0.366 \cdot 10^{-6} m s^{-1} bar^{-1}$  (see Figure 2). This value was small compared to previous works with polyamide membrane ( $L_p = 3.66 \times 10^{-6} m s^{-1} bar^{-1}$  [15] &  $L_p = 2.27 \times 10^{-6} m s^{-1} bar^{-1}$  [16,17]). This indicates that the NF270-2540 membrane is a tight NF membrane. The  $L_p$  value is an important feature of the membrane as to the choice of wastewater to be treated.

#### 2.5. Nanofiltration procedure

The experiments were carried out at the Laboratory of Separation and Purification Technology (Tlemcen University-Algeria). The membrane was cleaned after each experiment with  $7.54 \cdot 10^{-4} M$  HCl solution for 15 min and rinsed with distilled water.

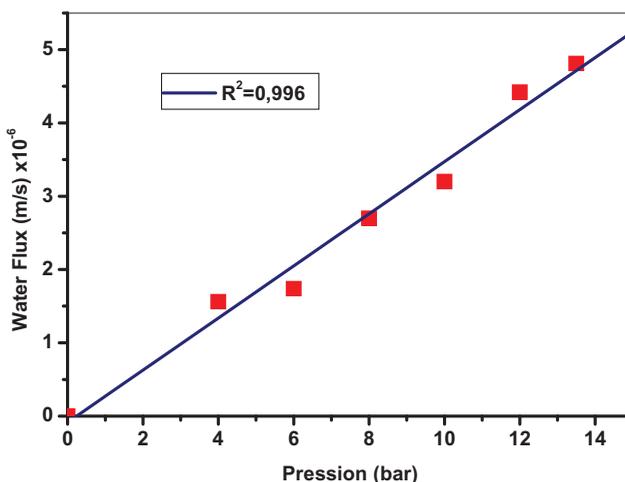


Figure 2. Permeate flux variation as a function of pressure.  $\text{pH}_{\text{water}} = 6.5$ .

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Permeate flux

Figure 3 shows that for all metals the permeate flux increase with increasing pressure. There is no gap between results corresponding to different solutions at a pressure lower than 8 bars, which explain why metal ions were rejected far from the membrane surface. This makes the concentration gradient strong, and consequently, it results in a strong difference in osmotic pressure and also showed the absence of the concentration polarisation [16].

At pressures higher than 8 bars, the permeate flux of solute for the solutions (1 to 3 & 6) was below that of the solvent, in this case, the transfer of solute was not favoured compared to the water (solvent). This result was due to the increase in the concentration of polarisation [16,18].

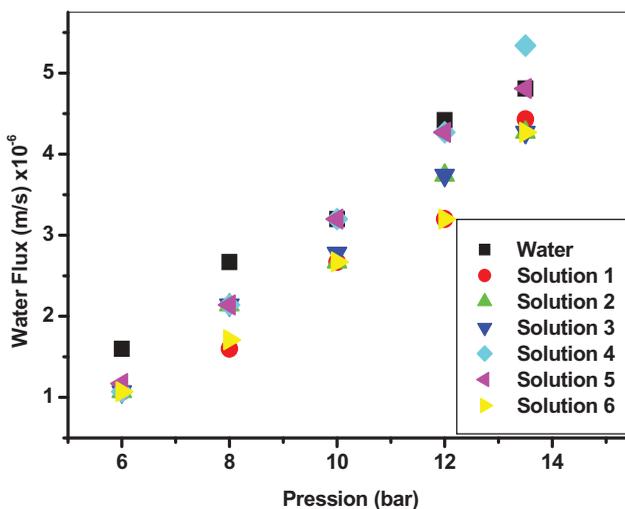


Figure 3. Water and permeate flux variation as a function of pressure for various solutions.

The membrane permeation for the two metallic solutions (4 & 5) was higher than the water permeation.

### 3.2. Effect of pH

Solutions of discharge of heavy metals (Cr, Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Fe & Pb) were prepared for various pH at: 4.4, 5.3, 6.1 & 7.2.

The properties of transport by the diffusion, convection and mechanism of Donnan [19] are controlled by a selective layer of thickness of 300  $\mu\text{m}$  coated over the ultra porous membrane layer support.

In aqueous solution, the membrane polyamide has an amphoteric behaviour as a result of the formation of the ammonium ( $-\text{NH}_3^+$ ) and carboxyl ( $-\text{COOH}$ ) groups. According to the pH of the solution, these membrane groups are ionised [15].

The variation of the pH is very important, influencing the concentration and the procedure of extraction of the metals, it is acknowledged that the charge of membrane surface and the size of pores can be modified by the change of the feed pH solution [15,20–24].

From Figure 4 it can be noticed that the metals ions form insoluble hydroxides with  $\text{OH}^-$  ion at higher pH values of feed solution ( $>7$  for Zn,  $>9$  for Cd,  $>7$  for Pb,  $>8.5$  for Co,  $>7$  for

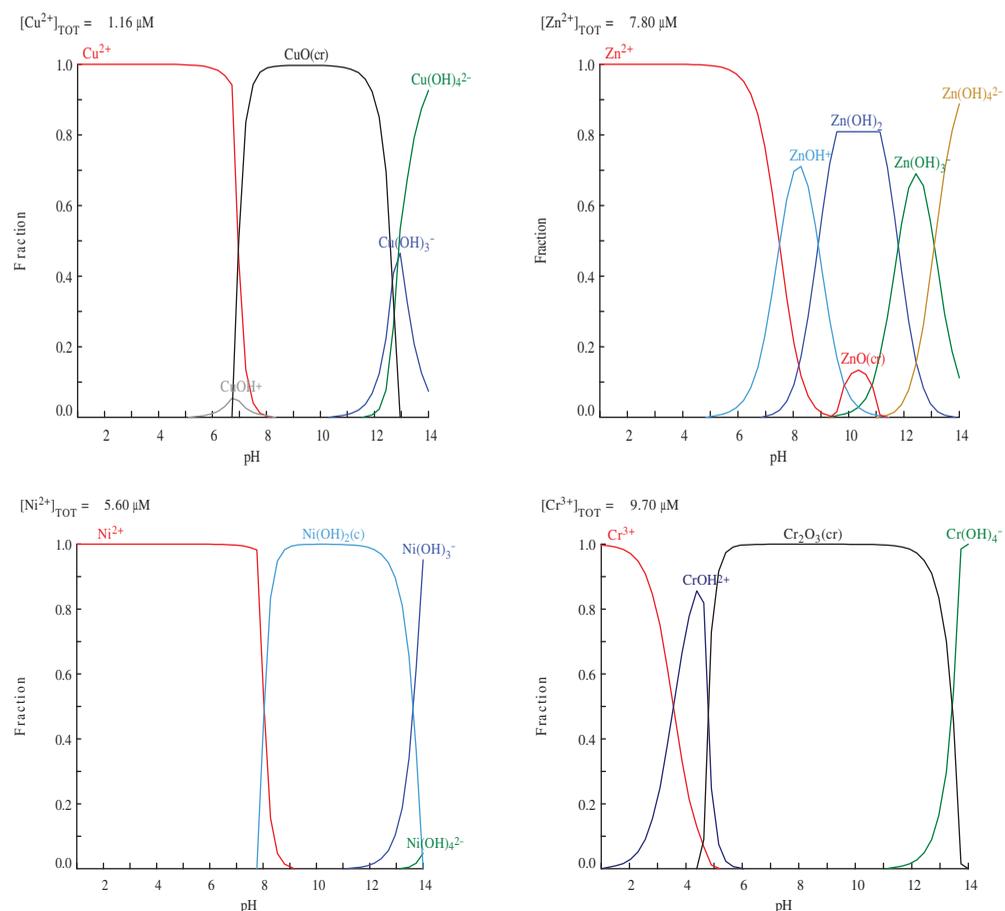


Figure 4. Diagrams of Cu (II), Zn (II), Ni (II), & Cr (III) [25].

**Table 3.** Zeta potential measurements.

pH	4.2	4.3	5.3	5.35	6.1	7.0
Zeta pot. (mV)	-12.6	-15.8	-21.0	-24.2	-22.2	-26.8

**Table 4.** Contact angle sessile drop method data.

N° Contact	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Average
Angle (°)	33.5	25.7	30.5	37.5	30.2	28.8	34.1	32.1	27.2	35.2	31.5

Cu, >4.5 for Fe, >4.5 for Cr, and >7.9 for Ni). For this, the study was made in the pH range between 4.4 and 7.2.

In the pH range (4.29 to 11.0), the membrane has a negative load based on data from the zeta potential which were performed with an aqueous 1.5 mM NaCl solution in the pH range of 4.27–7.0, and also from the contact angle (see [Tables 3](#) and [4](#)). This indicates that the membrane was hydrophobic [26].

The isoelectric points (IEP) of NF 270 were lower than 3 [26].

At pH above the isoelectric point, the charge of the membrane is negative, the H<sup>+</sup> is responsible to the neutralisation of the membrane having negative sites because of their coefficient of diffusion ( $9.311 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) which is very high compared to that of metals (see [Figure 8](#)). By respecting the principle of electroneutrality, when the pH increases, metals retention increases because the negative charge density of the membrane increases [27].

At a pH much higher than the isoelectric point, the quantity of protons decreases, but the rejection of metals observed is always high despite the negative charge of the membrane in this pH range. This rejection was explained by the reduction in pore sizes due to the electrostatic repulsion between the carboxylic groups of the membrane.

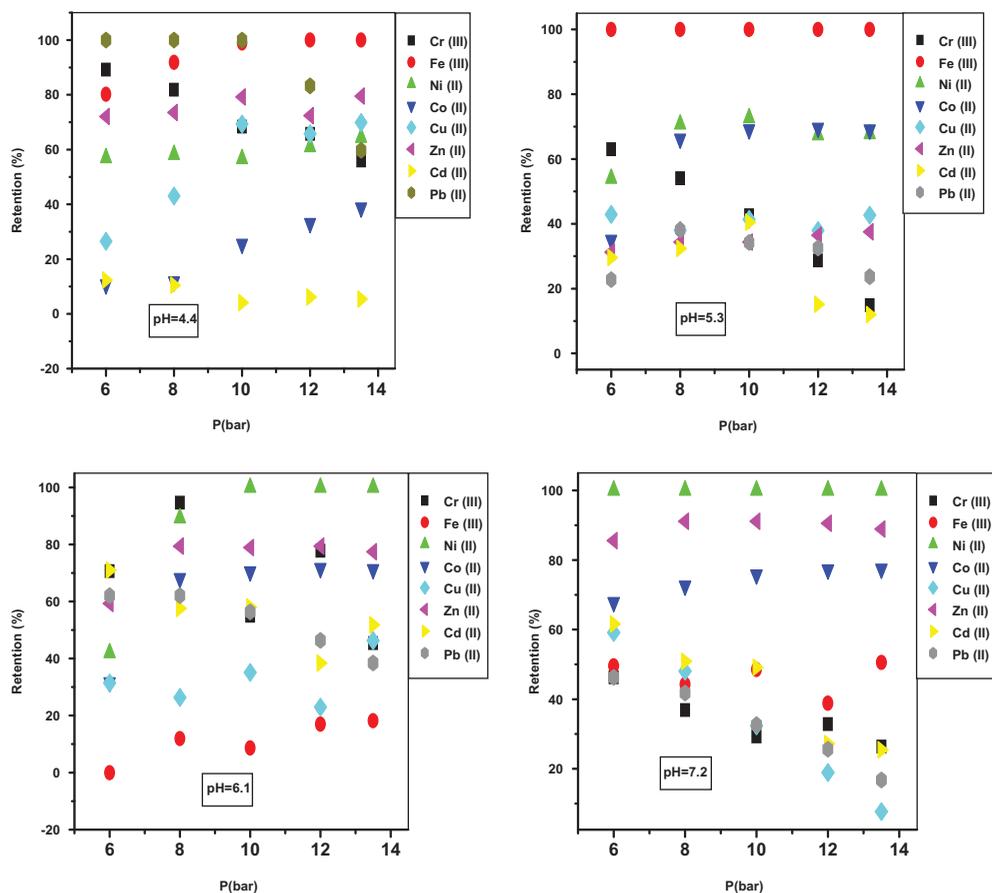
[Figure 5](#) shows the best rejections of chromium, zinc, cadmium and copper which were 94%, 91%, 71% and 69%, respectively.

From the solution 4 (2.334 ppm), [Figure 5](#) shows that the retention of iron at pH = 5.3 and nickel at pH = 7.2 for pressures varying from 6.0 to 13.5 bars were quantitative (100%). For lead at pH = 4.4 and for pressures varying from 6.0 to 10 bars, the retention was quantitative (100%). At pH = 6.1 the rejection of nickel from 10 to 13.5 bars was also quantitative (100%).

After extraction, [Figure 6](#) shows that the molar ratio  $R = n_{(\text{Fe} + \text{Co} + \text{Ni})} / n_{(\text{Cr} + \text{Cu} + \text{Cd} + \text{Pb} + \text{Zn})}$  varies as a function of the feed solution pH and the pressure allowed. At pH 4.4, 5.3 and 7.1, this ratio was less than 2. This shows that the ferromagnetic metals (Fe + Co + Ni) are more retained by the membrane than the other five metals (Cr + Cu + Cd + Pb + Zn). At pH = 6.2, whatever the pressure the ratio was greater than 2. At this pH, the ferromagnetic triad (Fe + Co + Ni) is less retained by the membrane than the other five metals (Cr + Cu + Cd + Pb + Zn).

[Figure 6](#) shows that the elimination of the most toxic metals (Cr, Cd and Pb) leads us to work at pH less than 6.2.

From [Figure 6](#) the rejection as a function of pH of the bivalent ions (Cu (II) + Co (II) + Zn (II) + Cd (II) + Pb (II)) is lower than for trivalent ions (Fe (III) + Cr (III)). The lower valence of the bivalent ions facilitates the passage through the membrane. For their high valence the membrane rejects strongly the trivalent ions [13].

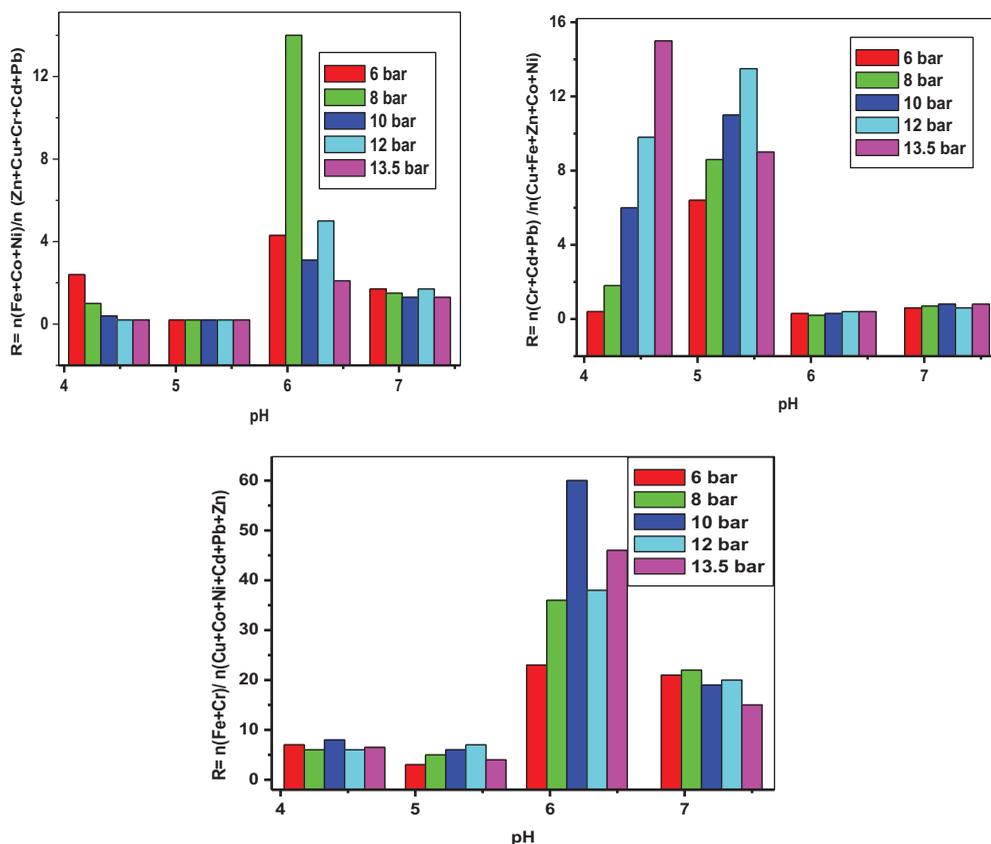


**Figure 5.** Variation of Zn (II), Cr (III), Cu (II), Fe (III), Cd (II), Pb (II), Co (II) & Ni (II) retention as a function of the pressure for different pH.

### 3.3. Effect of feed concentration

Figure 7 shows that the retention increase with increasing pressure from 6 to 13.5 bars for: cadmium, zinc (solutions 2 & 3), copper and iron (solutions 4 & 5), nickel (solution 4), cobalt (solutions 4 & 6), and was almost constant for: chromium (solutions 3 & 5), lead (solutions 3 & 2), cadmium (solution 3 & 6), zinc (solution 1, 4 & 6), copper (solutions 1 & 3), iron (solutions 1, 2, 3, 5 & 6), nickel (solution 5), cobalt solution (1, 2, 3 & 5). These results were explained by the increase in water flux due to the pressure, and the transfer of ions through the membrane does not increase in the same way, the metal ion will be shared into an important volume of water, which means that the permeate solution will be less concentrated. This phenomenon has been observed by previous workers [1]

From Figure 7, the observed rejection decreases when pressure increases for: chromium (solution 1, 2, 4 & 6), lead (1, 4 & 5), cadmium (4 & 5), copper (2 & 6). At high pressures, the surface forces remain constant while the drag forces increase due to the higher flux in the pores; thus, when the drag forces become stronger than the surface forces, the flow of solvent transports more ions into the permeate and produces a reduction in rejection [27].



**Figure 6.** Molar ratio of  $n_{(\text{Fe}+\text{Co}+\text{Ni})}/n_{(\text{Cr}+\text{Cu}+\text{Cd}+\text{Pb}+\text{Zn})}$ ,  $n_{(\text{Cr}+\text{Pb}+\text{Cd})}/n_{(\text{Fe}+\text{Cu}+\text{Co}+\text{Ni}+\text{Zn})}$ ,  $n_{(\text{Fe}+\text{Cr})}/n_{(\text{Cu}+\text{Co}+\text{Zn}+\text{Cd}+\text{Pb})}$  versus pH at different pressures.

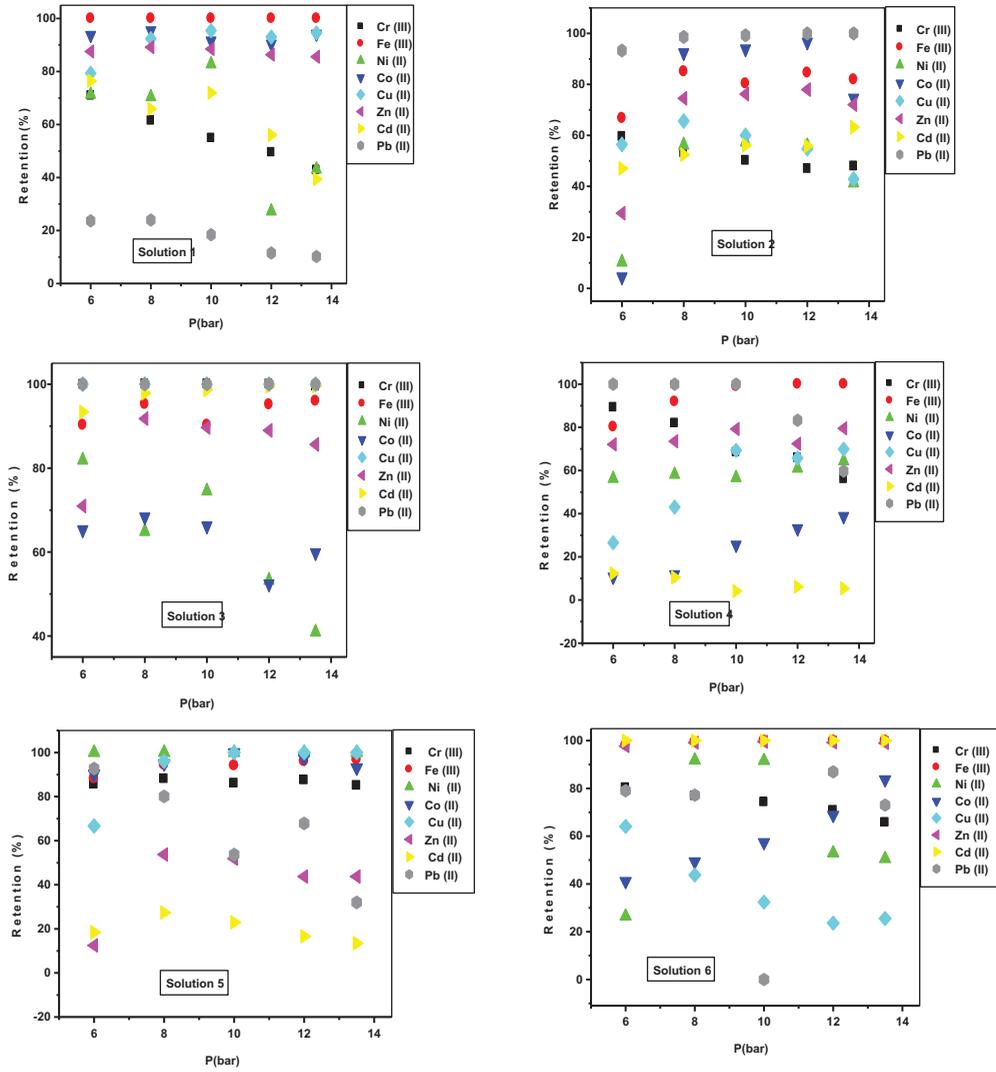
In the case of lead (solution 6), cadmium (solution 1), zinc (solution 5), nickel (solution 1, 2, 3, 6), we observe a significant variation of the retention versus pressure.

The results show that it is possible to extract at the same time all of Cr (III), Pb (II) & Cu (II) in solution 3 and Cd (II), Zn (II) & Fe (III) in solution 6 from 6 to 13.5 bars, and Co (II), Ni (II) & Cu (II) in solution 5 from 10 to 12 bars.

The differences of rejection as the function of pressure between the cations Cr (III), Fe (III), Ni (II), Co (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), & Pb (II), were explained by the cations ionic radius and the diffusion coefficients. From Figure 8, it can be observed that the rejection of these ions is very easily because Cr (III), Fe (III), Ni (II), Co (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), & Pb (II), have a small ionic radius, cation with lower radius will be removed by membrane [28].

Figure 8 shows the diffusion coefficients values, when the coefficient increases, the rejection decreases, there is an inverse relation [21].

Table 5 shows that the recovery rate was influenced by the increase in concentration at the optimal experimental conditions (6 bars for solution 1, 8 bars for solutions 2, 4 & 6, 13.5 bars for solution 3, 12 bars for solution 5) in a feed solution concentration range between 0.699 and 4.672 ppm, the recovery rate is between 70.06% and 79.17%.



**Figure 7.** Variation of Zn (II), Cr (III), Cu (II), Fe (III), Cd (II), Pb (II), Co (II) & Ni (II) retention as a function of the pressure for different solutions. pH = 4.3, T = 25°C.

### 3.4. The energy consumption

The efficiency of the high-pressure pump ( $\epsilon_{pump}$ ) was 0.65 and the efficiency of the ERD ( $\epsilon_{ERD}$ ) was 0.96 [31]. The energy consumption is calculated by Equation (4):

$$E_S = \left[ \left( P_f Q_f (\epsilon_{pump})^{-1} \right) P_b Q_b \epsilon_{ERD} \right] / Q_p \quad (4)$$

where:

$P_b$  and  $P_f$  are the pressure of retentate and feed, respectively, bar.

$Q_f$ ,  $Q_b$ , and  $Q_p$  are the feed, the retentate, and the permeate flowrate, respectively.

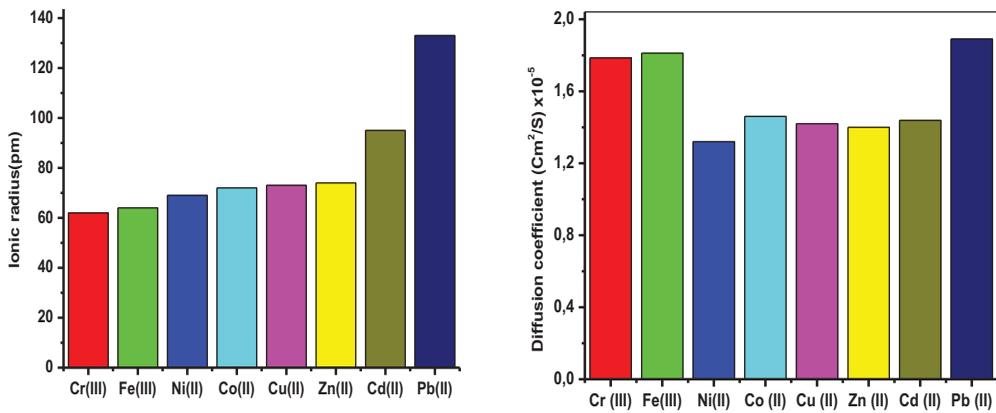


Figure 8. Ionic radius of cations [29,30] & diffusions coefficients of cations [32].

Table 5. Effect of feed metals concentration on recovery.

Recovery (%)	Metals								Total
	Zn(II)	Fe(III)	Co(II)	Ni(II)	Pb(II)	Cr(III)	Cd(II)	Cu(II)	
Solution 1	79.73	92.00	88.93	69.00	23.00	65.22	69.00	73.60	70.06
Solution 2	71.75	83.50	92.29	52.86	98.18	52.27	51.70	58.91	70.18
Solution 3	77.15	86.42	53.13	36.43	90.00	90.00	90.00	90.00	76.64
Solution 4	67.57	84.39	16.67	51.02	91.83	77.80	13.11	40.07	55.31
Solution 5	40.50	86.00	91.43	91.42	64.00	79.54	16.62	91.43	70.12
Solution 6	97.43	97.73	49.18	91.07	79.36	75.53	98.36	44.70	79.17

$\epsilon_{\text{pump}}$  and  $\epsilon_{\text{ERD}}$  are the efficiency of the high-pressure pump and the efficiency of energy recovery device, respectively.

There is little difference between  $P_f$  and  $P_b$ , Equation (4) could be transferred to Equation (5):

$$E_S = (P_f/R_W) [(1/\epsilon_{\text{pump}}) - \epsilon_{\text{ERD}}(1 - R_W)] \quad (5)$$

where:

$R_W = Q_p/Q_f$  is the permeate recovery,

$\epsilon_{\text{pump}}$  and  $\epsilon_{\text{ERD}}$  are constant.

$E_S$  is mainly affected by  $P_f/R_W$ , and the percentage  $(1 - R_W)$  of the stream flow rate to the ERD.

Under constant inlet flow rate  $Q_p$ ,  $P_f/R_W$  should be constant.

From Table 6 the energy consumption increases with the operating pressure [31].

Table 6. Effect of pressure on the energy consumption.

Pressure (bar)	6.0	8.0	10.0	12.0	13.5
Energy Consumption (Kw h/m <sup>3</sup> )	121.45	123.37	125.29	127.21	134.89
Permeate volume x 10 <sup>3</sup> (m <sup>3</sup> )	2.2	4.0	6.0	8.0	10
Recovery rates (%)	94.5	90	85	80	75

Energy consumption increases with the increase in clean water recovery, involving the reduction of volume by concentrating the retentate.

$$\text{Recovery.rates.(\%)} = \frac{V_t - V_p}{V_t} \cdot 100 \quad (6)$$

$V_p$  is the permeate volume, L  
 $V_t$  the total volume equal to 40 L.

### 3.5. The diffusion flux

The diffusion flux was calculated by the first Fick's law (Equation 7):

$$J = -D(d\varphi/dx) \quad (7)$$

where:

J the diffusion flux ( $\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ),  
 D the diffusion coefficient ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ),  
 $\varphi$  the concentration ( $\text{g m}^{-3}$ ),  
 x the position (m).

The diffusion coefficients of cations Pb (II), Cd (II), Cu (II), Cr (III), Co (II), Fe (III), Ni (II), Zn (II) in water are  $1.89 \times 10^{-5}$ ,  $1.44 \times 10^{-5}$ ,  $1.43 \times 10^{-5}$ ,  $1.785 \times 10^{-5}$ ,  $1.46 \times 10^{-5}$ ,  $1.812 \times 10^{-5}$ ,  $1.32 \times 10^{-5}$ ,  $1.40 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , respectively [32].

Table 7 shows that the Cr (III) has a diffusion flux equal to  $42.54 \times 10^{-7} \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  for a feed concentration equal to 0.715 ppm, Cu (II) has a diffusion flux equal to  $0.428 \times 10^{-7} \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  for a feed concentration equal to 0.008 ppm, Pb (II) has a diffusion flux equal to  $3.650 \times 10^{-7} \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  for a feed concentration equal to 0.010 ppm. The diffusion flux varies with the feed concentration for each cation present in the mixture.

The diffusion coefficient of each of the six real solutions is defined by Equation 8:

$$D = \sum_{i=1}^{i=6} \frac{C_i}{C_t} \times D_i \quad (8)$$

where:

$C_i$ ,  $C_t$  and  $D_i$  are the concentration of metal ion, the total concentration of metals by solution and  $D_i$  the metal coefficient of diffusion, respectively.

The diffusion flux of solution increases when the total feed solution concentration increases. For a concentration ratio of 6.68 between solution 1 and solution 6, the flux ratio is 7.48. The flux increases faster than the increase in concentration.

**Table 7.** Diffusion flux of Zn (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), Pb (II), Cr (III), Cd (II) & Cu (II).

Diffusion flux. $10^7(\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1})$	Metal								Total
	Zn(II)	Fe(III)	Co(II)	Ni(II)	Pb(II)	Cr(III)	Cd(II)	Cu(II)	
Solution 1 (0.699 ppm)	0.611	20.40	0.136	0.220	0.252	08.91	0.059	0.130	0.325
Solution 2 (1.166 ppm)	0.747	30.26	0.219	0.317	2.290	13.68	0.081	0.809	0.469
Solution 3 (1.867 ppm)	1.680	56.77	0.243	0.585	3.650	42.54	0.277	0.428	0.452
Solution 4 (2.334 ppm)	1.870	71.60	0.175	0.704	4.076	39.39	0.029	0.290	1.160
Solution 5 (3.501 ppm)	1.820	107.0	0.745	1.760	4.540	67.10	0.105	0.705	1.800
Solution 6 (4.669 ppm)	4.900	56.77	0.681	1.496	7.320	78.25	0.059	0.390	2.430

**Table 8.** Parameters estimated using ion transport model (Equations 9 and 10) for different metals.

Metal	Feed conc., ppm	$K_{\text{eff}} 10^6 \text{ (m s}^{-1}\text{)}$	$\phi^{100} \text{ (}\% \text{)}$	$R^2$
Zn (II)	0.026 (solution 2)	20.0	101.6	0.89
	0.042 (solution 3)	5.88	243.0	0.83
Fe (III)	1.006 (solution 3)	3.92	306.5	0.92
	1.887 (solution 5)	3.29	443.3	0.91
Co (II)	0.003 (solution 1)	9.17	182.0	0.98
	0.022 (solution 5)	3.59	510.0	0.92
Ni (II)	0.008 (solution 1)	3.45	93.89	0.86
	0.021 (solution 3)	7.69	54.88	0.92
Pb (II)	0.020 (solution 5)	17.2	80.97	0.88
	0.004 (solution 1)	1.10	03.88	0.98
Cr (III)	0.268 (solution 1)	4.25	42.49	0.92
	1.341 (solution 5)	19.2	97.00	0.96
Cd (II)	0.011 (solution 5)	15.4	73.05	0.98
	0.074 (solution 4)	68.9	99.35	0.98
Cu (II)	0.005 (solution 2)	06.2	45.06	0.92
	0.022 (solution 6)	03.4	41.37	0.92

### 3.6. Ion transport model

This model describes the solute transfer mechanism, it is characterised by the effective transfer coefficient of ion  $K_{\text{eff}}$  and the ion transmittance  $\phi_i$  [21] (Equations 9 and 10).

The model is written as:

$$\ln(1 - R) = (1/k_{\text{eff}})J_v + \ln\phi_i \quad (9)$$

and  $R$  the true rejection:

$$R = (C_A - C_P)/C_A \quad (10)$$

where:

- $C_A$  the solute concentrations at the high-pressure membrane
- $C_P$  the permeate concentration

The transport parameters  $K_{\text{eff}}$  and  $\phi_i$  were determined by using the linear regression of  $\ln(1-R)$  vs.  $J_v$  [22].

Equation 10 cannot be applied when the retention is equal to 100% ( $C_A = 0$ ).

Table 8 shows that the evolution of the ion transmittance and effective transfer coefficient as a function of the solute concentration was explained by the charge effect. The negative ions are repelled by the membrane surfaces having a negative charge, this effect was reduced due to the cationic screen effect at a high concentration which leads to a high transfer of anions. The Donnan equilibrium was responsible for the cations passage. But at a low concentration, it will affect the value of  $\phi$  since rejection is high [31].

## 4. Conclusion

In this study, the SNTE NF270-2540 polyamide thin-film composite nanofiltration membrane was used for industrial wastewaters treatment. The key parameters such as: pressure, initial concentration of feed solution, feed solution pH were studied. The retention was quantitative (100%) for copper (0.008 ppm), iron (0.377 ppm), cobalt

(0.016 ppm), chromium (0.715 ppm), nickel (0.040 ppm). It was observed that the charge of membrane was significantly influenced by the feed pH of industrial wastewaters.

According to our desalination tests results, SNTE NF270-2540 membrane has a high rejection and a high flux. It found that the metal rejection have a relation with the ionic radius of cations, charge valence, and diffusion coefficient. The consumption energy increases with the increase of pressure and consequently the recovery of clean water increases, the recovery rate was influenced by the feed solution concentration.

The application of the first Fick law shows that the diffusion flux of solution increases with the increase in the total feed solution concentration.

The results show that the nanofiltration can be a promising method for wastewaters treatment containing Fe (III), Cu (II), Ni (II), Co (II), Cr (III), Cd (II), Pb (II) and Zn (II).

The nanofiltration is the most suitable technical process for the industrial treatment of wastewaters.

## Acknowledgments

The authors would like to gratefully acknowledge the DGRSDT and ATRST-Algeria for their financial support.

## Disclosure Statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

## References

- [1] A. Maher, M. Sadeghi and A. Moheb, *Desalin.* **352**, 166 (2014). doi:10.1016/j.desal.2014.08.023.
- [2] M.A. Didi, A.R. Sekkal and D. Villemin, *Sci. Study Res.* **VII** (2), 349 (2006). Code [ID]: CSCC6200607V02S01A0010 [0001096].
- [3] B. Medjahed and M.A. Didi, *Sci. Study Res.* **XIV**, 163 (2013). Code [ID]: CSCC6201303V03S01A0004 [0004024].
- [4] B. Medjahed, M.A. Didi and D. Villemin, *Desal. Wat. Treat.* **52**, 3237 (2014). doi:10.1080/19443994.2013.797626.
- [5] T.M. Ghasemi, A.R. Keshtkar and S.J. Safdari, *Hydrometallurgy* **178**, 106 (2018). doi:10.1016/j.hydromet.2018.04.012.
- [6] H.M. Tham, K.Y. Wang, D. Hua, S. Japip and T.S. Chung, *J. Membr. Sci.* **542**, 289 (2017). doi:10.1016/j.memsci.2017.08.024.
- [7] S. Qi, W. Fang, W. Siti, W. Widjajanti and R. Wang, *J. Membr. Sci.* **555**, 177 (2018). doi:10.1016/j.memsci.2018.03.052.
- [8] C. He, X. Wang, W. Liu, E. Barbot and R.D. Vidic, *J. Membr. Sci.* **462**, 88 (2014). doi:10.1016/j.memsci.2014.03.035.
- [9] C. Kaya, G. Sert, N. Kabay, M. Arda, M. Yüksel and O. Egemen, *Desalin.* **369**, 10 (2015). doi:10.1016/j.desal.2015.04.029.
- [10] B. Van Der Bruggen and C. Vandecasteele, *Environ. Pollut.* **122**, 435 (2003). doi:10.1016/S0269-7491(02)00308-1.
- [11] A. Hussain and A.E. Al-Rawajfeh, *Recent Pat. Chem. Eng.* **2**, 51 (2009). doi:10.2174/2211334710902010051.
- [12] Z.V.P. Murthy and L.B. Chaudhari, *J. Hazar. Mater.* **160**, 70 (2008). doi:10.1016/j.jhazmat.2008.02.085.

- [13] S. Mehdipour, V. Vatanpour and H.R. Kariminia, *Desalin.* **362**, 84 (2015). doi:10.1016/j.desal.2015.01.030.
- [14] B. Tansel, J. Sager, T. Rector, J. Garland, R.F. Strayer, L. Levine, M. Roberts, M. Hummerick and J. Bauer, *Sep. Purif. Technol.* **51**, 40 (2006). doi:10.1016/j.seppur.2005.12.020.
- [15] B.A.M. Al-Rashdi, D.J. Johnson and N. Hilal, *Desalin.* **315**, 2 (2013). doi:10.1016/j.desal.2012.05.022.
- [16] N. Belkhouche, M.A. Didi, S. Taha and N. Benfarès, *Desalin.* **239**, 58 (2009). doi:10.1016/j.desal.2008.03.006.
- [17] M. Taleb Ahmed, S. Taha, R. Maachi and G. Dorange, *Desalin.* **145**, 103 (2002). doi:10.1016/S0011-9164(02)00393-4.
- [18] N. Ben Farès, S. Taha and G. Dorange, *Desalin.* **185**, 245 (2005). doi:10.1016/j.desal.2005.02.079.
- [19] A.E. Yaroshchuk, *Sep. Purif. Technol.* **22–23**, 143 (2001). doi:10.1016/S1383-5866(00)00159-3.
- [20] Z. Wang, G. Liu, Z. Fan, X. Yang, J. Wang and S. Wang, *J. Membr. Sci.* **305**, 185 (2007). doi:10.1016/j.memsci.2007.08.011.
- [21] L.B. Chaudhari and Z.V.P. Murthy, *J. Environ. Manage.* **91**, 1209 (2010). doi:10.1016/j.jenvman.2010.01.007.
- [22] T. Urase, J. Oh and K. Yamamoto, *Desalin.* **117**, 11 (1998). doi:10.1016/S0011-9164(98)00062-9.
- [23] G.T. Ballet, L. Gzara, A. Hafiane and M. Dhahbi, *Desalin.* **167**, 369 (2004). doi:10.1016/j.desal.2004.06.148.
- [24] J. Fang and B. Deng, *Environ. Eng. Sci.* **3**, 496 (2014). doi:10.1089/ees.2013.0460.
- [25] I. Puigdomenech, *MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) Program* (Royal Institute of Technology, Stockholm, 2006), <http://www.kemi.kth.se/medusa/>.
- [26] G. Artug and J. Hapke, *Desalin.* **200**, 178 (2006). doi:10.1016/j.desal.2006.03.287.
- [27] C.V. Gherasim, K. Hanckova, J. Palarcik and P. Mikulasek, *J. Membr. Sci.* **490**, 46 (2015). doi:10.1016/j.memsci.2015.04.051.
- [28] K. Mehiguene, Y. Garba, S. Taha, N. Gondrexon and G. Dorange, *Sep. Purif. Technol.* **15**, 181 (1999). doi:10.1016/S1383-5866(98)00096-3.
- [29] B. Tansel, *Sep. Purif. Technol.* **86**, 119 (2012). doi:10.1016/j.seppur.2011.10.033.
- [30] F.H.S. Vermaas and E.R. Schmidt, *Beitr Mineralogie und Petrographic* **6** (4), 219 (1959). doi:10.1007/BF01130325.
- [31] A.W. Mohammad, R. Othaman and N. Hilal, *Desalin.* **168**, 241 (2004). doi:10.1016/j.desal.2004.07.004.
- [32] P. Vanysek, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, edited by D.R. Lide (CRC Press, Boca Raton, 2005), p. 940.

## ملخص

تتكون الدراسة التجريبية الحالية من تحسين عملية الفصل الأيوني الكروم (III)، الحديد(III)، النيكل(II)، الكوبالت (II)، النحاس (II)، الزنك (II)، الكاديوم(II)، الرصاص(II)، من محلول نفايات صناعية وأيونات اللانثان(III) والحديد، (III) النحاس (II) والحديد (III) من خليطها الصناعي، بواسطة تقنية الترشيح النانوي و التناضح العكسي، وقد تم دراسة العديد من المعلمات التجريبية مثل: تأثير التركيز الأولي، تأثير الضغط، تأثير ودرجة الحموضة. تتم دراسة أداء استخراج اللانثان بواسطة الترشيح النانوي باستخدام منهجية التصميمات التجريبي<sup>3</sup> الكلمات المفتاحية: الفصل، التحسين، تحليل، بيئة، نفايات صناعية، الترشيح الدقيق، التناضح العكسي، الكروم (III)، الحديد(III)، النيكل(II)، الكوبالت (II)، النحاس (II)، الزنك (II)، الكاديوم(II)، الرصاص(II)، اللانثان(III)

## Résumé

La présente étude, à l'échelle pilote, consiste à optimiser le procédé d'extraction des ions de Cr (III), Fe (III), Ni (II), Co (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), & Pb (II) à partir d'une solution de rejet industriel, et les ions de La (III) / Fe (III) et Cu (II) / Fe (III) à partir de leur mélange synthétique, par la technique de nanofiltration et d'osmose inverse. Plusieurs paramètres expérimentaux ont été étudiés tels: effet de la concentration initial, effet de pression, effet de pH.

La performance de l'extraction du lanthane par la nanofiltration est étudiée en utilisant la méthodologie des plans d'expériences 3<sup>3</sup>

**Mots clés :** Séparation, Analyse, Environnement, Optimisation, Rejet Industriel, Nanofiltration, Osmose Inverse, Cr (III), Fe (III), Ni (II), Co (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Pb (II) & La (III).

## Abstract

The present pilot scale study consists of the optimization of the ion separation process of (III), Fe (III), Ni (II), Co (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), & Pb (II) from an industrial waste solution and the La (III) / Fe (III) and Cu (II) / Fe (III) ions from their synthetic mixture, by the nanofiltration technique and reverse osmosis, several experimental parameters have been studied such as: effect of the initial concentration, pressure effect, pH effect.

The performance of lanthanum extraction by nanofiltration is studied using the methodology of experimental designs 3<sup>3</sup>

**Key words:** Separation, Analysis, Environment, Optimization, Industrial Wastes, , Nanofiltration, Reverse Osmosis, Cr (III), Fe (III), Ni (II), Co (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Pb (II) & La (III).