

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTER DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID  
DE TLEMCCEN

FACULTE DES SCIENCES

Département de Chimie

Mémoire pour l'obtention du Diplôme de

# Master

*Option: Sciences Séparatives & Environnement*

Présenté par

M<sup>elle</sup> BOUTHEYNA AOUIFI

**Extraction par nanofiltration du cuivre (II) et fer  
(III) et leurs mélanges**

Soutenu le 06 Juin 2016

Devant le jury composé de :

Mr ABDERRAHIM Omar	Professeur à l'Université de Tlemccen	Président
Mr MAKHOUKHI Benamar	Professeur à l'Université de Tlemccen	Examineur
Mme REKKAB Affaf	Maitre Assistante (A) à l'Université de Tlemccen	Examinatrice
Mr DIDI Mohammed Amine	Professeur à l'Université de Tlemccen	Rapporteur

Année Universitaire 2015-2016

## *REMERCIEMENTS*

Je remercie tout d'abord « ALLAH », le tout puissant pour la volonté et le courage qu'il m'a donné pour mener bien ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Technologies de Séparation et Purification, à l'Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, sous la direction de Monsieur le Professeur **Didi Mohammed Amine**. À qui, J'adresse ma profonde reconnaissance pour son aide et son soutien, qu'il m'a apporté en vue de concrétiser ce travail, pour la confiance qu'il m'a accordé en m'accueillant au sein de son laboratoire.

Mes vifs remerciements s'adressent aux membres de jury, pour bien avoir accepté de juger mon travail.

Mes remerciements s'adressent à M<sup>elle</sup> Benaouda Wafaâ et M<sup>elle</sup> Beljelali samira pour leur aide et leur encouragement tout au long de mon projet.

Que mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

## *Dédicace*

Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et une immense joie, que je dédie mon travail :

*A mon père*

L'épaule solide, l'œil attentif compréhensif et la personne la plus digne de mon estime, de mon respect. Que Dieu te préserve et te procure santé et longue vie.

*A ma mère*

Tu m'as donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir, tout ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte.

*A ma sœur Wahiba et son marie Djeloul.*

*A mon frère Abdelhamid et sa femme Naïma.*

*A mes frères : Abdelghafour, Anis "Abdo".*

*A ma sœur Asma.*

*Aux nouveaux venus dans la famille : Issam, Maram, Rihab, Racil.*

*A tous mes chères amies et mes collègues.*

*Boutheyna*

# SOMMAIRE

---

Résumé

Abstract

ملخص

**Liste des Abréviations**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

## **Chapitre I : les procédés membranaire**

<b>Introduction générale</b>	1
<b>I-Introduction</b>	2
<b>II- Historique des techniques à membranes</b>	2
<b>III-Généralités</b>	2
<b>IV-Les procédés à membrane</b>	3
<b>V-Principe de séparation membranaire</b>	7
<b>VI-Types de membranes</b>	8
<b>VII-Types de modules</b>	12
<b>VIII- Grandeurs Caractéristiques des membranes</b>	12
<b>IX-Principe du colmatage</b>	15
<b>X-Nettoyage des membranes</b>	17

## **Chapitre II : les métaux lourds**

<b>Introduction</b>	20
---------------------	----

### **PARTIE I : le FER**

<b>1-Historique</b>	20
<b>2- Définition</b>	20
<b>3-Principales utilisations</b>	21
<b>4- Propriétés</b>	22
<b>5- Mécanisme de toxicité</b>	22

### **Partie II : Le cuivre**

<b>1. Historique</b>	23
<b>2. Définition et propriétés physico-chimiques de cuivre</b>	24
<b>3. Propriétés chimiques</b>	26
<b>4. Les alliages de cuivre</b>	27
<b>5. Toxicité</b>	29
<b>Références bibliographiques</b>	

## **Chapitre III : MATERIELS ET METHODES**

<b>I-Introduction</b>	30
<b>II-Réactifs chimiques utilisées</b>	30
<b>III-Appareillage</b>	30

# SOMMAIRE

---

<b>IV- Préparation des solutions</b>	30
<b>IV-1-Effet de la concentration et de la pression</b>	30
IV-1-1-Préparation d'une solution de fer à 4ppm (pH=3,8)	30
IV-1-2-Préparation d'une solution de fer à 100ppm (pH=3,3)	31
IV-1-3-Préparation d'une solution de fer à 300ppm (pH=3,1)	31
IV-1-4-Préparation d'une solution de cuivre à 4ppm (pH=7,4)	31
IV-1-5-Préparation d'une solution de cuivre à 100ppm (pH=5,5)	31
IV-1-6-Préparation d'une solution de cuivre à 300ppm (pH=5,2)	32
IV-1-7-Préparation des mélanges fer –cuivre à 4 ppm	32
IV-1-7-1- Préparation de mélange fer 50% –cuivre 50%(pH=6,8)	32
IV-1-7-2- Préparation de mélange fer 80% –cuivre 20% (pH=7,5)	32
IV-1-7-3- Préparation de mélange fer 60% –cuivre 40% (pH=7,4)	32
IV-1-7-5- Préparation de mélange fer 40% –cuivre 60% (pH=5,8)	33
<b>IV-2-Effet du pH</b>	
<b>IV-2-1-Sur le mélange</b>	
IV-2-1-1- Préparation de mélange fer 50% –cuivre 50%(pH=6,8)	33
IV-2-1-2- Préparation de mélange fer 80% –cuivre 20% (pH=7,5)	33
IV-2-1-3- Préparation de mélange fer 60% –cuivre 40% (pH=7,4)	33
IV-2-1-4- Préparation de mélange fer 20% –cuivre 80% (pH=6,4)	34
IV-2-1-5- Préparation de mélange fer 40% –cuivre 60% (pH=5,8)	34
<b>IV-2-2-Le fer</b>	
IV-2-2-1-Préparation d'une solution de fer à 100ppm (pH = 3.3)	34
<b>IV-2-3-Le cuivre</b>	
IV-2-2-Préparation d'une solution de cuivre à 100ppm (pH =5,4)	34
<b>V- Méthodes d'analyse</b>	35
<b>VI- Etude sur le pilote</b>	35

## Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSION

<b>Introduction</b>	38
<b>Mesure de la perméabilité initiale de la membrane</b>	38
<b>Effets de la pression et de la concentration</b>	39
<b>Effet de pH</b>	49
<b>Conclusion générale</b>	53
<b>Références bibliographiques</b>	
<b>Annexes</b>	

## Liste des abréviations

<b>OI</b>	Osmose inverse
<b>NF</b>	Nanofiltration
<b>UF</b>	Ultrafiltration
<b>MF</b>	Microfiltration
<b>nm</b>	Nanomètre
<b>µm</b>	Micromètre
<b>mm</b>	Millimètres
<b>T</b>	Température (C°)
<b>Da</b>	Daltons
<b>KDa</b>	kilo Daltons
<b>PS</b>	Polysulfones
<b>PVDF</b>	poly fluorures de vinylidène
<b>PAN</b>	poly acrylonitriles
<b>PES</b>	Polyéthersulfone
<b>CR</b>	Cellulose régénérée
<b>MON</b>	la matière organique naturelle
<b>C<sub>m</sub></b>	la concentration en solutés à la membrane
<b>C<sub>r</sub></b>	la concentration dans le retentât
<b>C<sub>p</sub></b>	la concentration dans le perméat
<b>C<sub>0</sub></b>	la concentration de la solution initiale
<b>KW/ h</b>	kilo watt /heure
<b>s</b>	Second
<b>m</b>	Mètres
<b>m<sup>2</sup></b>	mètres carré
<b>m<sup>3</sup></b>	mètres cube
<b>Å</b>	Angström
<b>g</b>	Gramme
<b>bar</b>	unité de pression.
<b>R%</b>	taux de rejet (taux de rétention)
<b>SC</b>	Seuil de coupure.
<b>A</b>	la perméabilité da la membrane
<b>J<sub>p</sub></b>	flux de perméat
<b>ΔP<sub>m</sub></b>	la pression transmembranaire effective
<b>Q<sub>p</sub></b>	débit volumique de perméation
<b>S</b>	surface de la membrane
<b>R<sub>m</sub></b>	résistance hydraulique
<b>Y</b>	taux de conversion
<b>Q<sub>f</sub></b>	débit volumique d'alimentation
<b>P<sub>e</sub></b>	la pression a l'entrée de la membrane
<b>P<sub>s</sub></b>	la pression a sortie de la membrane
<b>F11</b>	mesure du débit d'entrée
<b>F12</b>	mesure de débit de sortie de rétentat
<b>F13</b>	mesure de débit de sortie de perméat
<b>pH<sub>n</sub></b>	pH de perméat
<b>pH<sub>r</sub></b>	pH de retentât

## Liste des figures

<b>Figure 1 :</b>	Membrane sélective.	3
<b>Figure 2 :</b>	Schéma du principe d'osmose inverse.	4
<b>Figure 3 :</b>	Schéma du principe de nanofiltration.	5
<b>Figure 4 :</b>	Schéma du Principe de l'ultrafiltration.	6
<b>Figure 5 :</b>	Schéma du Principe de la microfiltration.	7
<b>Figure 6 :</b>	Schéma de la filtration tangentielle.	7
<b>Figure 7 :</b>	Cellule de Filtration Frontale.	8
<b>Figure 8 :</b>	Structure d'une membrane composite (type film tec).	10
<b>Figure 9 :</b>	Représentation d'un module plan.	10
<b>Figure 10 :</b>	Représentation simplifiée d'un module spiralé	11
<b>Figure 11 :</b>	Représentation d'un module tubulaire.	11
<b>Figure 12 :</b>	Représentation d'un module a fibres creuses.	12
<b>Figure 13 :</b>	Scénarios de colmatage d'une membrane.	16
<b>Figure 14 :</b>	Structure de la phase $\beta'$ du diagramme cuivre-zinc.	28
<b>Figure 15 :</b>	Vue de face de pilote.	37
<b>Figure 16 :</b>	Vue arrière de pilote.	37
<b>Figure 17 :</b>	Schéma de principe.	37
<b>Figure 18 :</b>	Variation du flux on fonction de la pression pour l'eau distillé.	38
<b>Figure 19 :</b>	Variation de la rétention du fer on fonction de la pression pour différents concentrations	39
<b>Figure 20 :</b>	Variation de flux de perméat et le flux d'eau en fonction de la pression pour différents concentrations de fer.	40
<b>Figure 21 :</b>	Variation de la rétention du cuivre en fonction de la pression pour différents concentration.	41

<b>Figure 22 :</b>	Variation de flux de perméat et le flux d'eau en fonction de la pression pour différents concentrations de cuivre.	42
<b>Figure 23 :</b>	Variation de la rétention du fer en fonction de la pression pour différents mélanges.	43
<b>Figure 24 :</b>	Variation de la rétention du cuivre en fonction de la pression pour différents mélanges.	44
<b>Figure 25 :</b>	Variation de la rétention du fer (A) et du cuivre (B) en fonction de la pression dans le mélange sel de Fe 50 %- sel de Cu 50%.	45
<b>Figure 26 :</b>	Variation de la rétention du fer(A) et du cuivre (B) en fonction de la pression dans le mélange sel Fe 80 %-sel de Cu20%.	46
<b>Figure 27 :</b>	Variation de la rétention du fer (A) et du cuivre (B) en fonction de la pression dans le mélange sel de Fe 60 %- sel de Cu 40%.	47
<b>Figure 28 :</b>	Variation de la rétention du fer (A) et du cuivre (B) en fonction de la pression dans le mélange sel de Fe 20 %- sel de Cu 80%.	48
<b>Figure 29 :</b>	Variation de la rétention du fer en fonction de la pression dans le mélange sel de Fe 40 %- sel de Cu 60%.	49
<b>Figure 30 :</b>	Effet du pH sur la rétention du cuivre on fonction de la pression.	50
<b>Figure 31 :</b>	Effet du pH sur la rétention du fer on fonction de la pression.	51



## Liste des tableaux

<b>Tableau1 :</b>	Solutions de nettoyage préconisées.	19
<b>Tableau2 :</b>	Propriétés physico – chimiques de fer.	22
<b>Tableau3 :</b>	Caractéristiques physico-chimiques de cuivre	25
<b>Tableau4 :</b>	Les solutions étalons préparées	35

Les métaux lourds existent à l'état naturel dans l'eau de mer, les minéraux ou les composés volcaniques ; c'est l'homme qui est responsable de la libération d'une importante quantité de ses éléments dans l'environnement : Fer, Cuivre, Plomb, Mercure ...

A cet effet, un grand nombre de techniques de traitement des eaux usées, domestiques ou industrielles, existent. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et incluent à titre d'illustration l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, les procédés membranaires etc....

Parmi ces techniques un des procédés membranaires fait l'objet de cette étude, qui a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées contaminées par les métaux lourds.

L'un des principaux avantages des procédés membranaires est qu'ils fonctionnent sans ajout de produits chimiques.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'extraction par nanofiltration de cuivre(II) et fer(III) ainsi que leurs mélanges.

- Dans les deux premiers chapitres nous passons par une revue bibliographique sur les procédés de séparation membranaire et sur les métaux lourds.
- Le troisième chapitre présente les protocoles expérimentaux qui incluent l'étude sur un pilote d'extraction par membrane.
- Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus ainsi qu'aux discussions qui s'imposent, une conclusion générale clôture ce mémoire.

# chapitre I

## Les Procédés membranaires

## **I-Introduction**

Dans ce chapitre nous présentons une étude bibliographique sur les différents procédés membranaires, leur principe de séparation, la classification des membranes, les différents types de modules, les grandeurs caractéristiques, ensuite nous étudions le principe de colmatage et les procédés de nettoyage.

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

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

## **III-Généralités**

Les procédés à membrane sont utilisés pour séparer et surtout concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution et/ou pour séparer des particules ou des micro organismes en suspension dans un liquide. Ces procédés sont basés sur la mise en œuvre des membranes permselectives [1,2].

Les séparations par membranes sont fondées sur le concept de déplacement sélectif de certains composants à travers une membrane, composant sur lequel, il faut appliquer une force. [2-4].

La majorité des opérations de séparation et/ou de concentration met en œuvre la filtration tangentielle; où le fluide traité circule tangentiellement à la membrane (filtre) pour limiter l'accumulation de la matière occasionnée par le flux transversal généré par le gradient de pression [2,5].

Les composants de flux d'alimentation qui passent à travers la membrane sont connus sous le nom de "perméat"; le fluide retenu, appelé "retentât", constitue le flux contenant les composants qui ne peuvent pas traverser la membrane [6].

Le terme technologie membranaire est un terme générique regroupant différents procédés de séparation. Ces procédés sont du même type, car dans chacun d'eux une membrane est utilisée. Les membranes sont de plus en plus utilisées pour des procédés de traitements; et les raisons de ce formidable succès industriel sont:

- leur faible consommation énergétique (microfiltration et ultrafiltration tangentielle de 1 à 15 KW/h/m<sup>3</sup> de perméat; nanofiltration de 3 à 7 KW/h/m<sup>3</sup> et osmose inverse à 940 KW/h/m<sup>3</sup>) [2], et leur relative bonne sélectivité [7]. Pour cette raison, les secteurs de l'environnement et de traitement de l'eau ont adopté ces dernières années de telles technologies [8].

- La meilleure qualité des produits, la membrane est un filtre physique, elle fonctionne sans ajout de produit chimique et constitue une barrière absolue pour beaucoup de composés [9].

- La facilité d'intégration industrielle et la fiabilité [2].

- Une technologie propre intervient à titre préventif en amont dès le stade de la production, ce qui la différencie de l'opération classique de dépollution qui intervient en aval de ce processus (traitement des eaux [5], des effluents gazeux et solides).

-L'innovation en matière de produits et de procédés répondant à une demande de variétés et de spécificité par le consommateur [2].

-Les critères de séparation des particules, des molécules et/ou des ions peuvent être [11] :

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

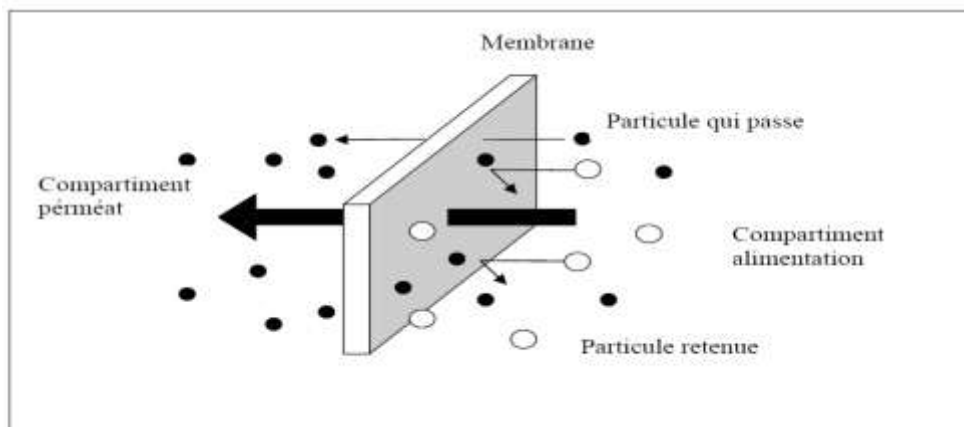


Figure 1 : Membrane sélective [12]

#### IV-Procédés à membranes

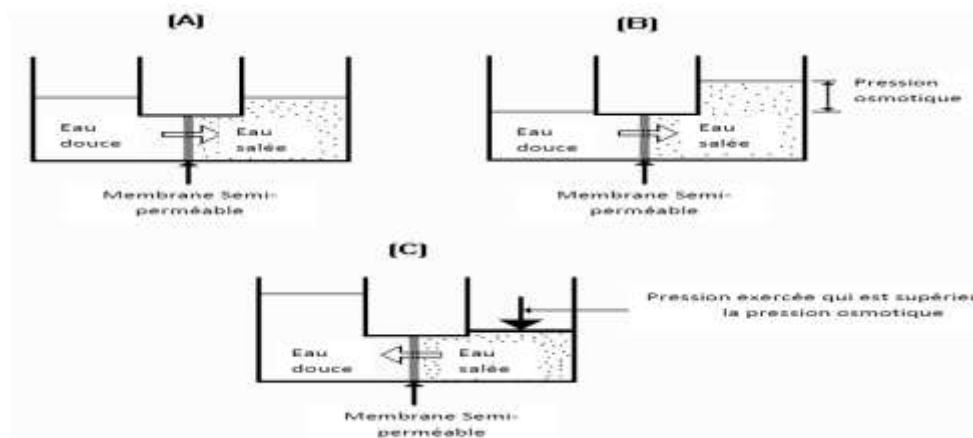
##### IV-1-Osmose inverse

L'osmose inverse utilise des membranes denses qui laissent passer l'eau et arrêtent tous les sels. Cette technique est utilisée pour :

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

Le phénomène d'osmose est un phénomène qui tend à équilibrer la concentration en solutés de part et d'autre d'une membrane semi-perméable. Le phénomène d'osmose est un phénomène naturel courant, notamment à travers les membranes cellulaires.

La membrane semi-perméable laissera passer le solvant (le soluté ne passe pas) pour équilibrer la concentration. La différence de concentration crée une pression, appelée pression osmotique. Pour inverser le passage du solvant et augmenter la différence de concentration, il faut appliquer une pression supérieure à la pression osmotique [13].



**Figure 2** : Schéma du principe d'osmose inverse [10].

#### IV-2-Nanofiltration

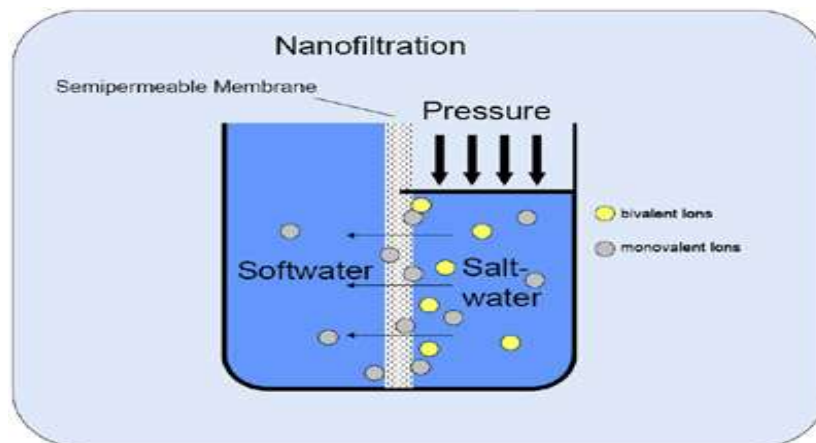
Cette technique se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Elle permet la séparation des composants ayant une taille en solution voisine de l'ordre du nanomètre (soit 10 Å) d'où son nom. Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à 200 - 250 g/mol ne sont pas retenus par ce type de membrane. Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à 250 g/mol sont, par contre, fortement retenus [13].

Plus que toutes les autres membranes, ces membranes présentent des mécanismes de sélectivité mixtes basés à la fois sur la charge et sur la taille des molécules. Elles permettent donc des

séparations entre ions et petites molécules sur la base de leur taille. Les tailles des pores étant petites, les pressions nécessaires sont plus élevées qu'en ultrafiltration et les flux sont en général modérés. Les applications de la nanofiltration sont développées dans le domaine du traitement de l'eau et du traitement de certains fluides biologiques [14].

Les membranes de nanofiltration sont presque exclusivement polymériques et se présentent essentiellement sous forme de modules en fibres creuses et de modules spiralés. Ce sont des membranes anisotropes, parfois composites, mais toujours avec une peau aux pores de petite taille. Quelques membranes inorganiques sont également proposées sur le marché dans une gamme de sélectivité se situant entre l'ultrafiltration et la nanofiltration [14].

Ces membranes se caractérisent par leur rétention pour un ou plusieurs sels inorganiques simples (NaCl, CaCl<sub>2</sub>, etc.) et par leur rétention pour des molécules neutres (en général des sucres tels que fructose, glucose, etc.). La concentration des solutions à laquelle ces mesures sont faites est une donnée qui peut être utile à l'utilisateur, lorsqu'elle est disponible, car ces caractéristiques dépendent fortement de l'environnement physico-chimique [14].



**Figure 3** : Schéma du principe de la nanofiltration [59].

### IV-3-Ultrafiltration

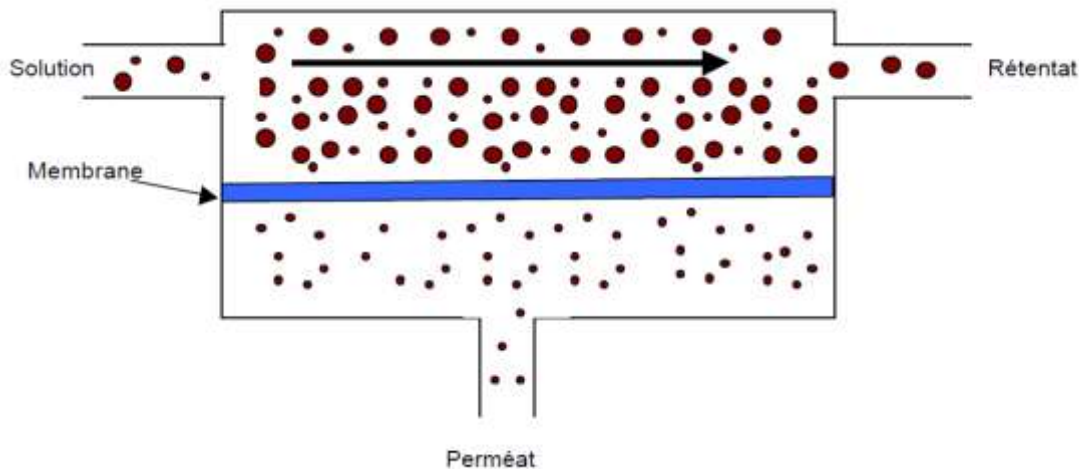
L'ultrafiltration permet un transfert de matière, à travers une membrane microporeuse, sous l'effet d'un gradient de pression. Elle se différencie de la filtration et de la microfiltration par la taille des particules retenues de 0,001 à 0,1  $\mu$  m (de 1 à 100 nm).

L'ultrafiltration est une méthode qui nécessite un gradient de pression pour vaincre les pressions capillaires. La pression appliquée est comprise entre 0,5 et 5 bars. Les espèces

susceptibles d'être séparées par ultrafiltration sont en général des macros solutés de tailles comprises entre 1 et 100 nm [61].

L'ultrafiltration industrielle permet d'atteindre trois objectifs:

- La concentration de solutions macromoléculaires, (protéine, polymères,) où le retentât est l'objectif principal.
- La rétention des macros solutés nocifs (virus, bactéries, colloïdes...) présents dans les effluents industriels. Le perméat est dans ce cas l'objectif principal.
- Le fractionnement d'un mélange pour l'élimination des solutés de faible taille. Le perméat et le retentât, sont dans ce cas tous les deux valorisables. [61].



**Figure 4** : Schéma du Principe de l'ultrafiltration [54]

#### IV-4-Microfiltration tangentielle

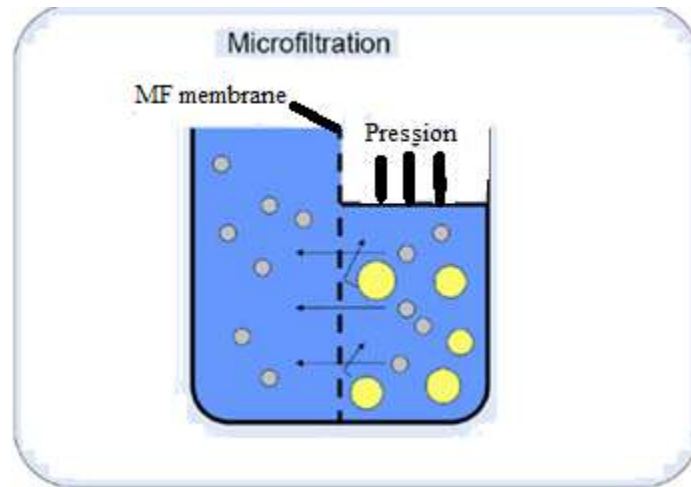
Ce procédé de séparation solide-liquide met en œuvre des membranes dont les diamètres de pores sont compris entre 0,1 et 10 $\mu$ m. Il permet donc la rétention des particules en suspension, des bactéries et indirectement des colloïdes et de certains ions après fixation de ces derniers sur de plus grosses particules obtenues par complexation, précipitation ou floculation.

Théoriquement, la différence entre ultrafiltration et microfiltration est très nette.

- l'ultrafiltration fonctionne en phase liquide homogène alors que la microfiltration a pour objectif une séparation solide-liquide.
- la pression de travail est généralement plus faible dans le cas de la microfiltration (Pression transmembranaire < 3 bars).



- les flux de filtration sont souvent plus importants dans le cas de la microfiltration [13].

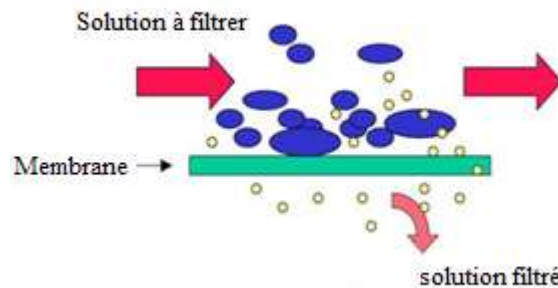


**Figure 5** : Schéma du Principe de la microfiltration [60].

## **V- Principe de séparation membranaire**

### V-1-Filtration tangentielle

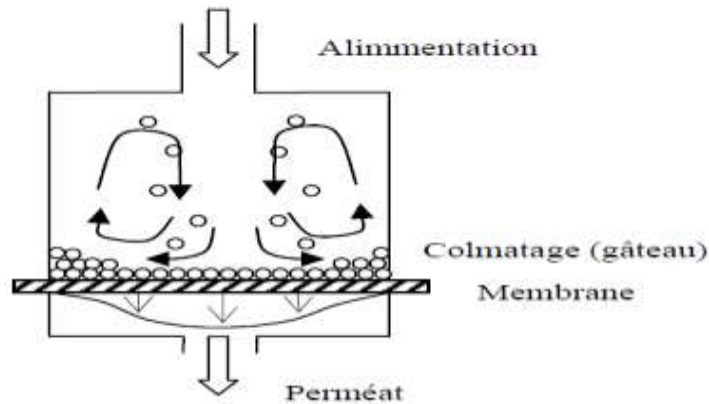
Le liquide traité circule dans le sens parallèle à la membrane, qui est capable de retenir les particules en amont, et l'on évite ainsi le colmatage [1, 16,17] par un auto nettoyage [5].



**Figure 6**: Schéma de la filtration tangentielle [56]

### V-2- Filtration frontale

Dans le mode frontal, la solution s'écoule perpendiculairement à la surface filtrante et finissant par la colmater entièrement [1].



**Figure 7** : Cellule de Filtration Frontale [18].

## **VI- TYPES DE MEMBRANES**

### **VI-1-Membranes organiques et minérales**

Les membranes sont fabriquées à partir de différents matériaux, de type organique ou minéral.

#### **VI-1-1-Membranes minérales**

Les membranes minérales ou céramiques sont de type composite (zircon  $ZrO_2$  sur support carbone macroporeux ou sur alumine  $Al_2O_3$ , ou oxyde de titane  $TiO_2$  sur alumine ou encore totalement en carbone ou en alumine). Elles sont largement répandues car elles sont très sélectives, très perméables et peuvent être soumises plus facilement à des procédés de nettoyage assez agressifs sans trop être altérées. Elles ont une excellente résistance chimique, mécanique et surtout thermique [14].

#### **VI-1-2-Membranes organiques**

Les membranes organiques sont fabriquées à partir de polymères. Les dérivés cellulosiques restent encore très utilisés, ainsi que les polyamides (en OI et NF). D'autres polymères, tels les polyacrylonitriles (PAN), les polysulfones (PS) et les polyfluorures de vinylidène (PVDF) sont de plus en plus répandus car ils résistent mieux à l'oxydation, aux pH acides et à la température [14].

### **VI-2 Membranes poreuses et denses**

### VI-2-1- Membranes poreuses

- ·Les membranes macroporeuses : Possédant des pores dont le diamètre est supérieur à 100 nm. Le mécanisme de transfert de matière sous l'effet de la pression est exclusivement convectif pour le solvant; celui-ci n'entraîne avec lui que les espèces dont la taille est plus petite que celle des pores (effet tamis) [1].

- ·Membranes microporeuses et méso poreuses:

Elles ont une structure solide et comportent des pores, dont le diamètre est compris entre 100 nm et 10  $\mu\text{m}$  [19]. Leur domaine d'application est la microfiltration [20].

### VI-2-2- Membranes denses

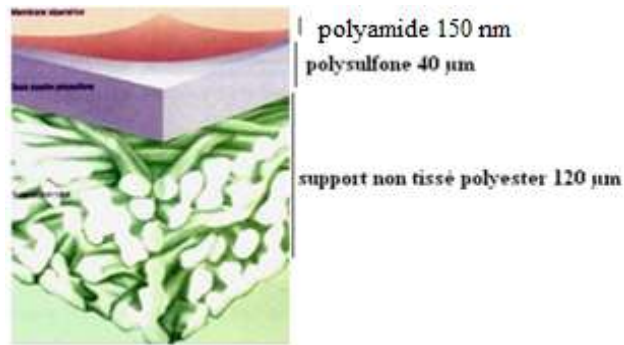
Lorsque les pores se réduisent aux espaces libres (quelques dixièmes de nanomètre) situés entre les chaînes de polymères, leur taille est voisine de celles des molécules organiques simples ou des ions hydratés [1]. Généralement le transport s'y déroule selon un mécanisme solution - diffusion, en relation avec le volume libre et par conséquent avec le gonflement, leur sélectivité est étroitement liée à l'affinité chimique manifestée par le matériau vis-à-vis de chacun des constituants qui diffuse [16].

### VI-3- Membranes asymétriques ou anisotropes

Ce sont des membranes préparées en une seule étape à partir du même matériau, généralement par séparation de phase à partir d'une solution homogène de polymère. La couche perméable est une très fine pellicule (de l'ordre de 0,1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) appelée "peau" qui repose sur un support beaucoup plus épais et poreux dont le rôle est d'assurer à l'ensemble une bonne tenue mécanique [1,21] ; ce type de membrane présente un intérêt évident dans tous les procédés de filtration [16].

### VI-4- Membranes composites

Les membranes composites sont également des membranes à structure asymétrique qui se distinguent des précédentes par le fait qu'elles sont obtenues en déposant la peau sélective sur un support préexistant lui-même le plus souvent asymétrique [1] ; leur épaisseur doit donc être aussi fine que possible. Constituée principalement par des verres inorganiques, les membranes fonctionnent différemment selon qu'elles sont destinées à la perméation de gaz ou à l'osmose inverse [16].



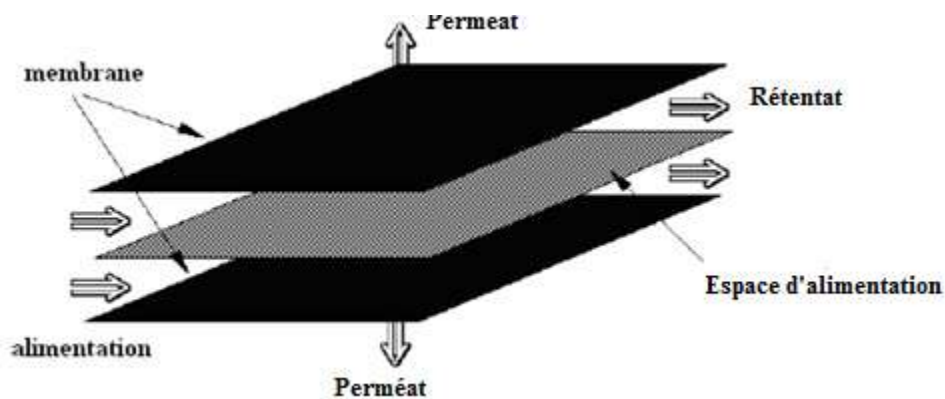
**Figure 8** : Structure d'une membrane composite (type film tec) [22]

### VII-Types de modules

Les différents types de module sont [23] :

#### VII-1 Modules à plaques

Assemblage de membranes planes et de cadres séparateurs plans ou de plaques, ainsi que de dispositifs d'amener et d'évacuer des fluides et, éventuellement, d'électrodes. L'épaisseur des canaux d'écoulement tangentiel est située dans la gamme de 0,5 à 3 mm et la compacité du module est de 100 à 400 m<sup>2</sup> /m<sup>3</sup> (m<sup>2</sup> de membrane/m<sup>3</sup> de volume occupé par le module). Ils peuvent être installés en série ou en parallèle.

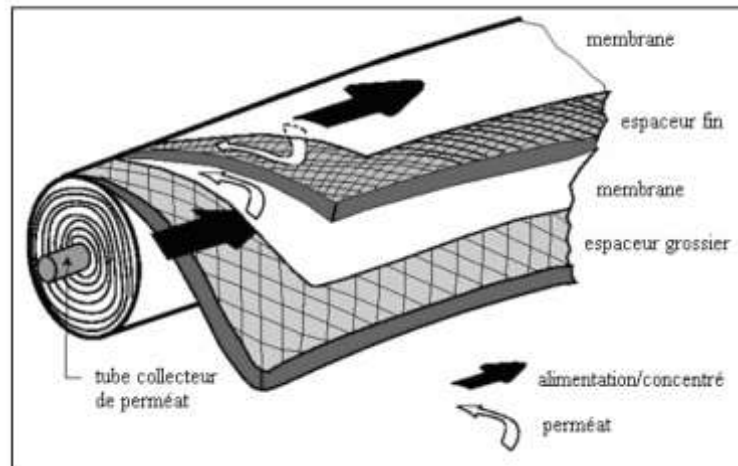


**Figure 9** : Représentation d'un module plan [22]

#### VII-2-Modules spiralés

Les feuilles de membranes planes et les divers séparateurs et drains intercalaires sont enroulés en spirale autour d'un tube collecteur de perméat.

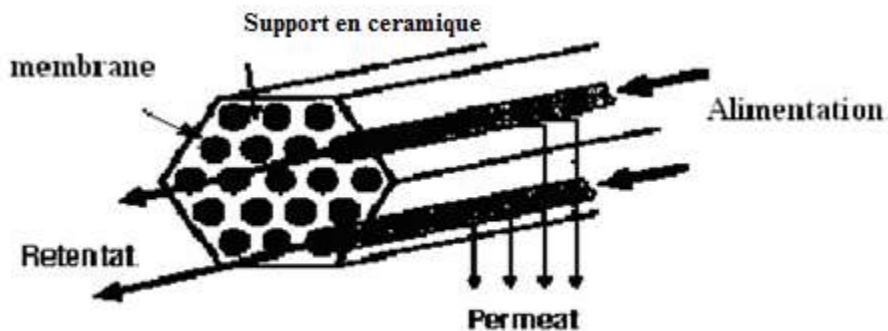
Un module industriel peut avoir un diamètre de 100 mm ou 200 mm et sa longueur habituelle est de 1 m. Ceux-ci sont beaucoup plus compactes que les modules à plaques (700 à 1000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>).



**Figure 10** : Représentation simplifiée d'un module spirale [57]

### VII-3-Modules tubulaires

Comportent une ou plusieurs membranes de forme tubulaire, en général rectilignes, ayant des diamètres internes entre 6 et 25 mm. Plusieurs tubes individuels peuvent être placés dans un manchon en PCV ou en acier inoxydable.



**Figure 11** : Représentation d'un module tubulaire [22]

#### VII-4 Modules à fibres creuses

Ces modules sont constitués de quelques milliers jusqu'à plusieurs millions [23] de membranes tubulaires de très petit diamètre (< 2mm) appelées fibres creuses. La compacité de ces modules varie de 1000 à 10000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.

Les modules les plus utilisés actuellement dans le domaine de l'eau potable sont les modules à fibres creuses (UF et MF) et les modules spiralés (NF et OI).

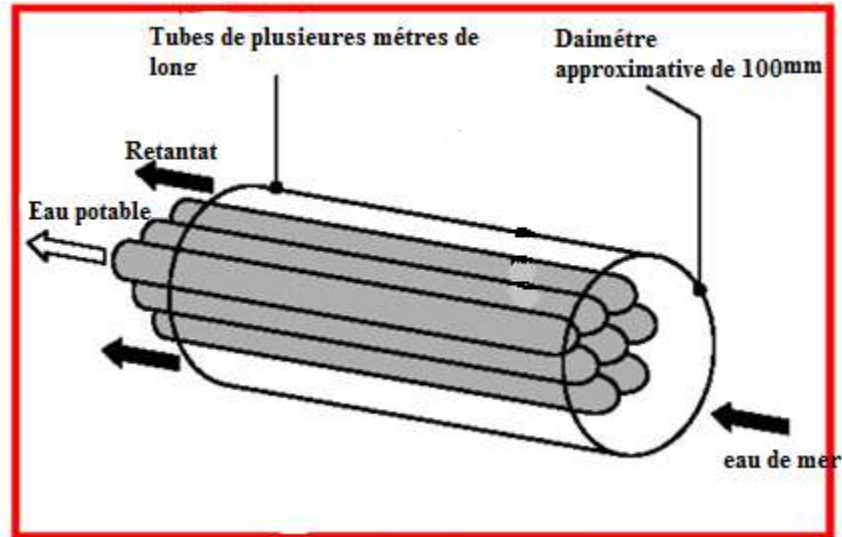


Figure 12 : Représentation d'un module à fibres creuses [22]

### VIII- Grandeurs Caractéristiques des membranes

#### VIII-1- Caractéristiques physiques

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

La sélectivité d'une membrane est, en général, définie par le taux de rejet (appelé aussi taux de rétention) de l'espèce (sel, macromolécule, particule) que la membrane est censée retenir [22] :

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

La sélectivité d'une membrane pour une substance donnée dépend de sa nature et de sa structure, de l'environnement chimique à proximité de la membrane et des propriétés de la substance à séparer [24].

#### VIII-1-2-Seuil de coupure

Le SC d'une membrane est la masse molaire du plus petit composé modèle retenu à 95 % par la membrane [24]. Donc plus le SC d'une membrane est faible et plus cette membrane peut retenir de petites molécules ou colloïdes. Le SC est mesuré en Da ou kDa (1 Da = 1 g/mole). Le SC est relié principalement à la taille des pores de la membrane, mais aussi à sa charge, à son degré d'hydratation, du pH et au pouvoir ionique de la solution à filtrer, de la pression d'opération et le flux de perméation, l'élasticité et la charge de la membrane. Il existe de grandes différences entre les SC donnés par les compagnies manufacturières de membranes et ceux observés dans la pratique, étant donné que ces compagnies donnent rarement les conditions de la mesure du SC [25].

Même si le critère du SC reste très relatif, ce paramètre est beaucoup utilisé dans la pratique car il permet de situer au moins grossièrement les membranes entre elles.

En pratique, mieux que le seuil de coupure, c'est la courbe de rétention qui caractérise une membrane. Elle permet de situer le domaine de son application et d'évaluer ses performances face à un problème donné [16].

Cette notion de seuil de coupure n'a pas de sens dans le cas de l'osmose inverse ni la microfiltration [22].

#### VIII-1-3-Perméabilité d'une membrane (A)

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

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

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

$$J_P = \frac{Q_P}{S} \quad (3)$$

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

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

En pratique, la perméabilité d'une membrane, est déterminée comme la pente de la droite  $J_P$  en fonction de  $\Delta P_m$ .

Il faut mentionner qu'il existe des différences significatives de perméabilité entre divers coupons d'une même feuille de membrane à cause des irrégularités de fabrication. Pour cette raison, c'est la perméabilité moyenne qui est utilisée pour caractériser une membrane.

L'unité de la perméabilité est  $m \cdot s^{-1} \cdot bar^{-1}$ .

#### ● L'influence de la température sur la perméabilité de la membrane (A)

Pour le cas des membranes d'UF, il est considéré que la structure de la membrane n'est pas affectée significativement par les changements de température (à condition bien sûr de rester dans la gamme recommandée par le manufacturier). Dans ce cas, la perméabilité de la membrane est considérée comme inversement proportionnelle à la viscosité de l'eau [26].

#### VIII-1-4- Résistance

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

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

#### VIII-1-5- Durée de vie

Chaque membrane a une durée de vie, au delà de laquelle, la membrane ne sera pas performante (Chute de rendement et de performances, dégradation de l'état, usures...) [22].

#### VIII-1-6- Taux de conversion

Dans le cas des techniques à membrane, l'écoulement du fluide à filtrer peut être continu et tangentiel.

La fraction de débit du liquide qui traverse la membrane est appelée taux de conversion de l'opération de séparation [22] :



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

### VIII-2- Caractéristiques chimiques

La nature chimique de la membrane active induit des interactions entre la membrane et les solutés à filtrer, en particulier au niveau du colmatage [2].

- Hydrophobie et hydrophilie :

Les membranes organiques sont hydrophobes par nature. Le caractère hydrophile dépend essentiellement des groupes ionisés ou polaires des polymères utilisés. On peut classer les matériaux par ordre d'hydrophilie croissant: PS, PVDF, PAN aromatique, PES puis CR [2].

Les membranes en cellulose régénérées sont très utilisées pour plusieurs applications de séparation par ultrafiltration à cause de leurs propriétés hydrophiles remarquables [27,28].

- Charge électrique de surface :

Les membranes organiques ayant des groupes acides (carboxylates) ou basiques (amine) portent des charges respectivement négatives ou positives. Les membranes de nanofiltration portent des charges résiduelles (hydrolyse partielle des fonctions amides) généralement négatifs.

Les membranes inorganiques ont des surfaces amphotères: positifs ou négatif selon le pH [30] ; à pH neutre elles sont globalement neutre [20].

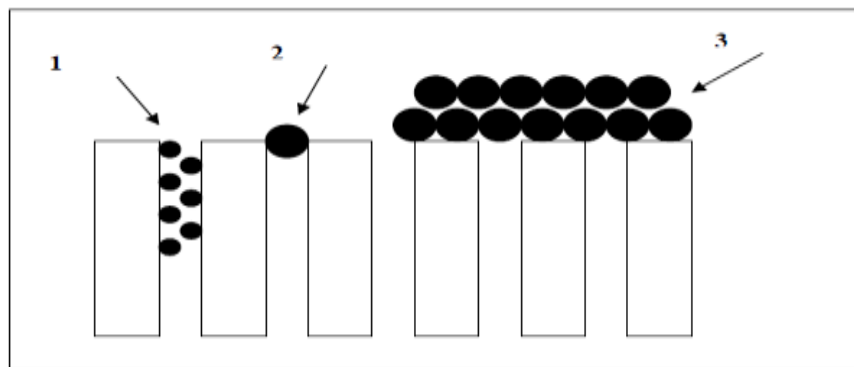
### **IX-Principe du colmatage**

Le colmatage des membranes peut constituer un élément limitant important dans l'application des procédés membranaires à la production d'eau potable. D'abord, ce phénomène peut réduire de façon irréversible ou non la perméabilité des membranes. Cela implique donc une dépense d'énergie supplémentaire pour produire une quantité de perméat constante. Ensuite, plus le colmatage est important, plus il faudra accorder du temps et de l'argent aux lavages chimiques. La durée de vie des membranes s'en trouvera aussi réduite. Finalement, le colmatage peut aussi faire varier le pouvoir de séparation des membranes [62].

Il existe deux principales catégories de colmatage: le colmatage microbiologique et le colmatage abiotique [35]. Dans le cas d'un colmatage microbiologique, des micro-organismes peuvent s'attacher, croître à la surface des membranes et produire suffisamment de substances polymériques extracellulaires pour faciliter le développement d'un biofilm à la surface des

membranes [36]. En plus des microorganismes il y a de nombreux éléments colmatant présents dans les eaux naturelles telles que les particules, les colloïdes, les substances organiques dissoutes et les substances inorganiques peu solubles. Toutefois, les matières inorganiques sont considérées comme peu influencées sur le colmatage par rapport à MON dans le cas des eaux douces de surface colorées et peu minéralisées. C'est la fraction humique de la MON qui par sa nature hydrophobe contribue, a priori, le plus significativement au colmatage. Ces agents colmatant sont associés au colmatage abiotique qui peut se manifester de deux façons: par le dépôt de matière à l'intérieur des pores de la membrane et par le dépôt de matière à sa surface.

La Figure 13 illustre différents scénarios de colmatage abiotique d'une membrane [62].



**Figure 13** : Scénarios de colmatage d'une membrane [58].

Dans le scénario 1, il y a blocage partiel du pore par l'adsorption de fines particules à l'intérieur de celui-ci. Dans le scénario 2, il y a blocage total du pore par rétention stérique d'une plus grosse particule. Enfin, dans le scénario 3, il y a formation d'un dépôt de particules à la surface de la membrane. Ce dépôt est communément appelé « gâteau ». Le colmatage à l'intérieur ou à l'entrée des pores est un phénomène a priori très rapide tandis que le colmatage par formation d'un gâteau est un phénomène qui s'échelonne dans le temps [62].

#### IX-1- Polarisation de concentration :

C'est une accumulation de la matière sous forme dispersée au voisinage de la surface membranaire [1,31]. La polarisation de la concentration, et donc l'augmentation de la concentration à la surface de la membrane, a plusieurs effets négatifs. Cela réduit le taux de séparation observé. Cela facilite le colmatage des membranes [18].

Par définition, la polarisation de concentration se produit toujours quand on effectue une séparation de substances macromoléculaires ou ioniques [34], elle est en fonction des conditions hydrodynamiques des systèmes membranaires et indépendante des propriétés physiques de la membrane, la taille des pores et la porosité des membranes ne sont pas directement affectées par ce phénomène de polarisation de concentration [35]. On parle de la polarisation de concentration, lorsque la concentration en solutés à la membrane  $C_m$ , est supérieure à la concentration dans le retentât  $C_r$  ce qui engendre un flux de diffusion des solutés de la membrane vers la veine couche liquide [2] ; ce phénomène n'a que des conséquences défavorables qui s'enchaînent telles que décrites ci-dessous:

L'accumulation de soluté au voisinage de la membrane entraîne une surconcentration qui se traduit par une augmentation de la viscosité, donc une diminution du flux membranaire [36,37]. Ce phénomène a fait l'objet d'innombrables études, en particulier en ultrafiltration des solutions protéiques [26].

#### IX-2-Le dépôt ou le gel

La matière accumulée au voisinage de la membrane peut se condenser ou s'agréger sous l'effet de la concentration et constitue un dépôt ou un gel. Cette accumulation entraîne une résistance hydraulique supplémentaire [38].

Les effets du colmatage sur la résistance hydraulique des différentes membranes d'ultrafiltration montrent que la majeure partie du colmatage est due au blocage des pores [39].

#### IX-3-L'adsorption

Résulte de la présence d'affinité entre le matériau membranaire et les composants de la suspension conduisant à l'adhésion physique ou l'adsorption chimique des composants à la surface de la membrane [41].

#### IX-4-Blocage des pores

Un certain nombre de travaux ont considéré l'effet du matériel déposé sur la surface membranaire près de l'entrée de pore sur le flux de perméat.

Ils ont suggéré le modèle limiteur de flux, là où quelques pores peuvent se bloquer et d'autres non dans un mode dynamique [47].

### **X-Nettoyage des membranes**

#### X-1-Nettoyage par contre-pression

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

Il faut noter que cette procédure ne peut être utilisée que lorsqu'il y a une bonne liaison mécanique entre la membrane et son support. C'est le cas en particulier des membranes minérales et de certaines membranes fibres creuses [22].

#### X-2- Nettoyage chimique

Même avec un prétraitement bien conçu et des conditions opératoires convenablement choisies ; on constate dans la plupart des cas un colmatage progressif des membranes au cours du temps. Le nettoyage chimique est presque toujours nécessaire si l'on veut que l'installation fonctionne suivant ses performances nominales [22].

##### i) Fréquence de nettoyage

La décision d'effectuer un nettoyage chimique d'un module d'osmose inverse ou d'ultrafiltration peut être liée:

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

##### ii)-Solutions de nettoyage

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

Les solutions généralement employées sont présentées dans le tableau suivant, et reviendra à l'utilisateur de s'assurer qu'elles sont compatibles avec la membrane à nettoyer [22].

**Tableau 1** : Solutions de nettoyage préconisées

Type de solution de nettoyage	Type de dépôt
Solutions acides (acide citrique, acide chlorhydrique)	Dépôts carbonatés Hydroxydes
Solutions basiques (soude caustique)	Dépôts organiques
Solutions de détergents (avec ou sans enzymes)	Dépôts organiques Protéines
Solutions oxydantes (chlore)	Dépôts biologiques dus à des développements bactériens

iii) Remarques :

- a) La plupart des membranes organiques sont sensibles aux oxydants et en particulier au chlore.
- b) La nature et la concentration des solutions de nettoyage doivent être fixées en tenant compte de la nature des membranes, mais aussi des caractéristiques des divers composants de l'installation joints de modules, garniture des pompes, etc. [22].

# chapitre II

## Les métaux lourds

## **Introduction**

Ce chapitre se limite à des définitions des deux métaux, leurs utilisations, leurs propriétés, et en suite la toxicité de ces métaux.

# **PARTIE I : LE FER**

## **1- Historique**

Tiré du sous-sol, le fer est le métal le plus commun sur terre. C'est aussi l'un des métaux les plus importants, ayant donné son nom à un âge de l'humanité. Quelques traces archéologiques nous signalent que le fer était disponible dès le IIe millénaire avant Jésus-Christ chez les Hittites, dans l'Anatolie actuelle. L'histoire raconte que ces guerriers chauffaient leurs armes en fer à blanc pour se préparer au combat; ils se sont finalement rendu compte que leurs armes devenaient ainsi de plus en plus résistantes aux chocs [48].

L'utilisation de ce métal va permettre de fabriquer des lames beaucoup plus longues et tranchantes. Les armes en bronze seront lentement remplacées par celles en fer. Ainsi la civilisation de la Grèce mycénienne, utilisant des poignards de bronze, va être détruite par les Doriens du XIIe siècle avant Jésus-Christ, qui forgent des épées en fer.

Fer et acier ont été les clés de voute de la civilisation. Les Hittites garderont jalousement le secret de la fabrication du fer pendant environ 400 ans, avant que ne s'effondre leur empire. Le début véritable de l'âge du fer est daté de 1300 avant Jésus-Christ pour les régions méditerranéennes et de 700 avant Jésus-Christ pour l'Europe occidentale, révolutionnant l'art de la guerre ainsi que l'agriculture. Beaucoup de peuples de la Méditerranée l'utilisent : les Grecs, les Egyptiens, les Romains, les Carthaginois, et les Assyriens, et de là vers l'Asie où vers 600 avant Jésus-Christ la dynastie orientale de Chou inaugure en Chine le travail du fer [48].

## **2- Définition**

Le fer est l'élément chimique métallique de numéro atomique 26, de symbole Fe. Dans la classification périodique, il se place dans la première série de transition entre le manganèse et le cobalt. Ses propriétés chimiques sont voisines de celles du cobalt.

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

En outre, le fer subit une importante corrosion, ce qui explique qu'il subsiste peu d'objets anciens façonnés dans ce métal, par comparaison à ceux qui sont en or, en argent ou en cuivre [49] .

C'est un métal de couleur argentée avec une structure cristalline cubique. On le trouve à l'état ferreux ou ferrique dans des minéraux spécifiques, ou dans d'autres minéraux où il se substitue au magnésium et à l'aluminium [50].

### **3-Principales utilisations**

Le fer est largement utilisé dans la technologie et l'industrie généralement sous forme d'acier. On le trouve dans la construction métallique (sous forme de barres dans les charpentes ou d'armatures dans le béton armé), dans l'outillage, dans la construction automobile (carrosserie de voiture), dans l'emballage (boîtes de conserve, canettes) et il est aussi utilisé en électronique pour fixer les informations analogiques sur des supports appropriés (bande magnétique, cassette audio et vidéo) [51].



#### 4- Propriétés

##### 4-1- Physico – chimiques

**Tableau 2** : Propriétés physico – chimiques de fer [52]

Métal	Fe
Electronégativité de Pauling	1.8
Masse volumique	7.8 g/cm <sup>3</sup> à 20 C°
Température de fusion	1536 C°
Température d'ébullition	2750 °C
Rayon atomique (van der waals)	0,126 nm
Rayon ionique	0,076 nm (+2) ; 0,064 nm (+3)
Configuration électronique	[ Ar ] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>
Energie de première ionisation	761 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de deuxième ionisation	1556,5 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de troisième ionisation	2951 kJ.mol <sup>-1</sup>
Potentiel standard	- 0,44 V (Fe <sup>2+</sup> / Fe ) ; 0,77 V ( Fe <sup>3+</sup> / Fe <sup>2+</sup> )

##### 4-2-Nucléaires

Le fer est composé de plusieurs isotopes dont quatre sont stables (<sup>54</sup>Fe , <sup>56</sup>Fe , <sup>57</sup>Fe , <sup>58</sup>Fe ) et quatre radioactifs ( <sup>52</sup>Fe , <sup>55</sup>Fe, <sup>59</sup>Fe , <sup>60</sup>Fe ). Les isotopes 55, 59,60 présentent des périodes respectives de 2,7 années ; 44,5 jours et 3\*10<sup>5</sup> années [50].

#### 5- Mécanisme de toxicité

En cas de surdosage, les capacités d'élimination et de transport de fer par la transferrine sont rapidement saturées, d'où la présence dans le plasma de fer libre qui s'accumule et qui va entraîner une toxicité à différents niveaux :

- **Tractus gastro-intestinal :**

Le fer a un effet corrosif direct sur la muqueuse gastro-intestinale et provoque des ulcérations, des hémorragies, une thrombose veineuse, un infarctus, et une perforation digestive. La sévérité des lésions dépend de la quantité ingérée et de la durée de contact avec la muqueuse.

- **Système cardio-vasculaire :**

Le fer libre a un effet vasodilatateur et va donc entraîner une hypotension, il augmente aussi la perméabilité capillaire avec diffusion des fluides du compartiment vasculaire vers l'interstitiel. L'hypovolémie et l'hypotension favorisent l'acidose lactique. Il se produit aussi une infiltration du tissu myocardique entraînant une cardiomyopathie.

- *Au niveau hépatique :*

Le fer libre plasmatique s'accumule d'abord dans les cellules de Kupffer puis dans les hépatocytes et provoque une hépatotoxicité cellulaire et une nécrose massive periportale. Le fer provoque aussi des lésions au niveau des crêtes mitochondriales et induit des réactions d'oxydo-réduction, il shunt le transport électronique mitochondrial et est responsable d'une acidose lactique [53].

## PARTIE II : LE CUIVRE

### **1. Historique**

Le cuivre est très utilisé depuis longtemps en raison de ses nombreuses propriétés. Les premiers usages du cuivre remontent à la fabrication d'objets comme des pointes de flèches au néolithique, c'est-à-dire aux alentours de 5000 ans avant Jésus-Christ. Ensuite l'âge de bronze (alliage de cuivre et d'étain) vers 3500 avant notre ère avec diverses utilisations de cet alliage allant d'outils à des objets d'ornement [63]. A l'époque, on peut trouver le cuivre dans de nombreux appareils comme les boussoles, les balances et les montres.

Le cuivre est parmi les métaux les plus souvent trouvés à l'état natif comme l'Or et l'Argent mais seulement comme ornement [64].

À l'origine, seul le cuivre natif était utilisé, celui-ci provenant de divers sites tels que Chypre (Cyprum, d'où le cuivre a tiré son nom), le Sinaï ou le Kurdistan, au nord de l'Irak. Les propriétés de malléabilité du cuivre ont permis de façonner et de réaliser, par percussion, des objets simples tels que des épingles, des clous, des pendentifs, etc. [65]. L'une des sept merveilles

du monde, le Colosse de Rhodes, réalisé en 290 avant J.C., fut exécuté en martelant des feuilles de cuivre sur des moules de bois [64].

Le cuivre existe aussi sous forme d'alliages, parce que les minerais de cuivre contenaient naturellement diverses impuretés. On cite comme alliages: le cuivre à l'arsenic et ultérieurement le bronze (alliage cuivre-étain) dont l'origine remonte à environ 3000 ans avant J.-C. puisque les Sumériens en disposaient; et aussi des alliages de cuivre au plomb et à l'antimoine en Chaldée; des laitons plus ou moins complexes (chrysocale ou bronze au zinc); l'alliage cuivre-zinc constituant nos laitons apparaît vers le vieux siècle avant J.-C. Avec le développement technologique, des industries qui avaient besoin de nouveaux matériaux, de nombreux alliages de cuivre sont mis au point, tels que les laitons spéciaux pour le doublage des navires (laiton Amiral à 1 % d'étain), les maillechorts (alliages Cu-Zn-Ni), les cupro-aluminiums (bronze d'aluminium de Sainte-Claire Deville en 1855), les cupro-nickels (Monel) [65].

## 2. Définition et propriétés physico-chimiques de cuivre

Le cuivre est un métal rose-doré, présent en quantité moyenne dans l'écorce terrestre, 55 grammes de cuivre en moyenne pour une tonne de roche [63]. Il est présent dans tout être vivant. Il est peu dur (3 dans l'échelle de Mohs), malléable, peu oxydable, susceptible d'un très beau poli, ductile, il peut être laminé en feuilles et étiré en fils très fins.

Des études montrent que le cuivre est présent pour 25 à 75 % dans des liaisons avec des composés organiques, pour 15 à 70 % sous forme de liaisons avec l'oxyde de manganèse et l'oxyde de fer et pour 1 à 10 % sous forme de liaisons siliceuses [66]. La plupart de ces liaisons se trouvent sous une forme très liée et se désagrégant difficilement. Dans les terres non polluées, la teneur de cuivre est de 2 à 40 mg/kg, cette teneur peut atteindre 1000 mg/kg dans les sols pollués [66].

On trouve le cuivre sous plusieurs formes, le plus fréquemment sous forme de sulfures : chalcopirite ( $\text{CuFeS}_2$ ), bornite ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), covelline ( $\text{CuS}$ ) et chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) ; d'oxydes :

mélancolise ou ténorite ( $\text{CuO}$ ), cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) ; ou de carbonates : azurite ( $2\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) et malachite ( $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) [15].

Les qualités mécaniques du cuivre sont aussi intéressantes: à l'état non allié, il est très ductile et peut donc être formé à froid, plié, allongé, (gouttières)...etc. Lorsqu'il est allié, sa résistance mécanique est accrue et permet d'autres utilisations comme la robinetterie [63].

Le cuivre est un élément indispensable à la vie, c'est après l'argent le meilleur conducteur de la chaleur et d'électricité car sa résistivité électrique est très faible [29,67]. Il est notamment nécessaire à la formation de l'hémoglobine et remplace même le fer pour le transport de l'oxygène chez une espèce d'arthropode, le limule, dont le sang est bleu [68].

Il possède 4 états d'oxydation 0, +1, +2, +3, et la stabilité relative de chacun est très sensible à l'environnement [67].

L'essentiel de ces propriétés physiques sont regroupées dans le tableau 3 [29].

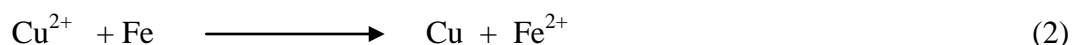
**Tableau 3 :** Caractéristiques physico-chimiques du cuivre.

Métal	Cu
Etat ordinaire	Solide
Nombre atomique	29
Configuration électronique	$[\text{Ar}] 3d^9 4s^2$
Masse atomique (g/mole)	63,546
Point de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	1083
Point d'ébullition à 1 atm ( $^{\circ}\text{C}$ )	2595
Electronégativité (v)	1,9
Potentiel normal $\text{M}^{n+}/\text{M}$ (v)	0,522/0,345
Rayon atomique ( $\text{Å}$ )	1,57
Rayon ionique ( $\text{Å}$ )	0,96/0,72
Masse volumique à $20^{\circ}\text{C}$ ( $\text{g. cm}^{-3}$ )	8.96
Energie de 1 <sup>ère</sup> ionisation ( $\text{KJ. mol}^{-1}$ )	178
Energie de 2 <sup>ème</sup> ionisation ( $\text{KJ. mol}^{-1}$ )	646
Energie de fusion	13,05 KJ /mol
Energie de vaporisation	300,3 KJ/mol
Volume molaire	$7,11.10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$

Pression de vapeur	0,0505 Pa (1084,4 °C)
Vitesse du son	3570 m/s (20°C)

### 3. Propriétés chimiques

Le cuivre est situé au-dessus de l'hydrogène dans la série électromotrice. Il cède ses électrons plus difficilement que le fer, le zinc, l'étain et l'hydrogène ; mais il est plus actif que l'argent, le mercure, ou l'or. C'est pourquoi une lame de fer plongée dans une solution de sulfate de cuivre se couvre aussitôt de cuivre (réaction 2), tandis qu'une lame d'argent ne subit aucun changement :



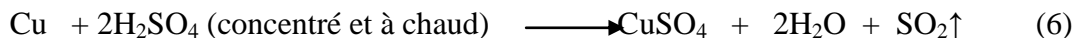
Le cuivre se recouvre d'une couche protectrice d'oxyde de cuivre (I) lorsqu'il est exposé à l'air. En présence d'air humide et de bioxyde de carbone, il se forme un dépôt verdâtre de carbonate et d'hydroxyde de cuivre par suite d'une réaction entre l'eau, le dioxyde de carbone et l'oxyde de cuivre (réaction 3).



A cause de la facilité avec laquelle le cuivre se recouvre d'une couche protectrice qui empêche la corrosion, on l'utilise pour couvrir les toitures, et dans la fabrication des tuyaux et des statues. Le cuivre se combine avec la plupart des éléments non métalliques, surtout à des températures élevées. Chaud, il brûle dans une atmosphère de chlore pour former des vapeurs brunes de chlorure de cuivre(II) (réaction 4):



Le cuivre ne peut pas libérer l'hydrogène des acides. Il peut cependant réagir sur les acides qui sont des oxydants forts comme l'acide nitrique et l'acide sulfurique (réactions 5 et 6).



Les acides chlorhydrique et sulfurique n'attaquent pas le cuivre à froid, mais forment avec l'oxyde de cuivre des chlorures et des sulfures de cuivre. Ils sont utilisés comme décapant, avant étamage par exemple [69].

#### 4. Les alliages de cuivre

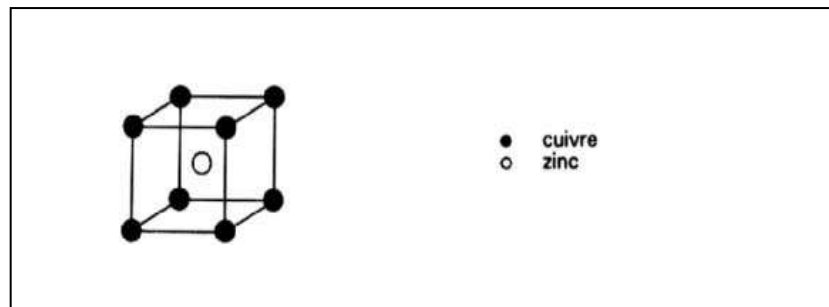
Le cuivre est lié avec d'autres métaux en formant des alliages cuivreux ayant des caractéristiques différentes et spécifiques que le cuivre: ils sont plus durs, présentent une résistance à la corrosion qui est meilleure. Avant la guerre 1939-1945, au moins 300 alliages différents étaient couramment fabriqués, sans compter bien d'autres compositions qui n'ont guère dépassées un stade expérimental. Il existe plusieurs alliages de cuivre, et sont classés comme suit [65]:

- cuivres avec et sans oxydules.
- cuivres faiblement alliés avec Ag, P, As, B, Te, Cd, Sn ou Mg.
- alliages monophasés  $\alpha$  chargés en Ni, Zn, Al, Sn, Si ou Mn, éventuellement en combinaison.
- alliages à durcissement par précipitation avec additions de Be, Cr, Fe, Co, Zr, Ti, etc.
- laitons biphasés  $\alpha + \beta$ .
- cupro-aluminiums complexes.
- alliages de fonderie.

#### 4.1. Laitons

Le laiton est parmi les alliages le plus connu et le plus utilisé dans l'industrie, est constitué de cuivre allié avec le zinc en proportions variantes, surtout employés pour fabriquer des ustensiles durables et esthétiques, il existe deux types de laiton  $\alpha$  et  $\beta$ . La teinte rose du cuivre devient franchement dorée à partir de 10 à 15 % de zinc, puis jaune avec reflets verdâtres vers 30 % de zinc [65].

Au-delà de 32 % de zinc dans le cuivre, apparaît progressivement une phase  $\beta$  qui remplace totalement la phase  $\alpha$  au-delà de 45 % Zn [65]. Cette phase est de structure cubique centrée. Elle s'ordonne au-dessous d'une certaine température qui varie avec le titre en zinc (453 à 470°C) et s'appelle alors  $\beta'$  (figure 14) ; on peut considérer cette phase  $\beta'$  comme l'imbrication de deux réseaux cubiques simples, l'un de cuivre, l'autre de zinc, ou comme un réseau cubique centré, mais avec tous les atomes de cuivre au sommet du cube et les atomes de zinc au centre ou inversement.



**Figure 14:** Structure de la phase  $\beta'$  du diagramme cuivre-zinc

Il existe le laiton biphasé « $\alpha + \beta$ », sa structure sera fonction de l'histoire thermique de cet alliage au cours de sa transformation à chaud [65].

#### 4.2. Bronzes

Les bronzes sont généralement coulés en sable mais également obtenus par centrifugation ou coulée continue. Leurs utilisations sont extrêmement variées; parmi les applications les plus

courantes, on peut citer la robinetterie (moyenne pression, robinetterie anti-acide, robinetterie cryogénique), les pompes et leurs accessoires, les pièces mécaniques, de nombreuses pièces de frottement (paliers, coussinets), mais aussi parfois de petites hélices et, dans un tout autre domaine, les cloches et les bronzes d'art.

## **5. Toxicité**

Le nitrate de cuivre hydraté est nocif en cas d'ingestion et aussi irritant pour les yeux et la peau. Très toxique pour les organismes aquatiques, il peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

Le sulfate de cuivre étant un produit toxique, il doit être manipulé avec précaution. Il faut utiliser des gants, un masque et des lunettes de protection à chaque utilisation. C'est un produit nocif en cas d'ingestion, irritant pour les yeux et la peau et très toxique pour les organismes aquatiques. A long terme, il peut engendrer des effets néfastes sur l'environnement aquatique.



# Références

---

- [1]-APTEL. P, MOULIN. P, QUEMENEUR. F ; microfiltration et ultrafiltration: conduite des Essais pilotes, Ed ,2002.
- [2]-BIMBENET J. J, ALBERT .D, GILLES T ; génie des procédés alimentaires; Des bases aux applications, Ed, 2002.
- [3]-TECHNOTENDANCES ; technologies et applications des membranes de filtration, Ed 1993.
- [4]-BOUROCHE ANNIK – MICHEL LE BRAS; techniques de séparation par membranes, Vocabulaires Français – Anglais – Allemand, Ed, 1994.
- [5]-MARTY.P; traitement des effluents par filtration membranaires; industries alimentaires &Agricoles, Ed, 1999.
- [6]-NOBLE.R.D, STERN.S.A; membrane séparations technologie: principales and applications, Ed, 1995.
- [7]-AIMAR. P., DAUFIN. G., RENE.F; les séparations à membranes dans les procédés de L'industrie alimentaire, Ed, 1998.
- [8]-SHANE A. SNYDER, SAMERADHAM, ADHAM M. REDDING, FREDS. CANNON, JAMES DE CAROLIS, JOAN OPPENHEINER, ERIC C. WERT, YEOMIN YOON;Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine Disruptors and pharmaceuticals,Ed, 2007.
- [9]-LAIN- CHUEN JUANG, DYI- HWA TSENG, HE- YIN LIN; membrane processes for water Reuse from the effluent of industrial park waste water treatment plant: a study on Flux and fouling of membrane. Ed, 2007.
- [10]-<http://www.osmoflo.com.au/index.php/selectedContent/1706971244> .
- [11]-Audinos R., Isoard,P ;Glossaire des termes techniques des procédés à membrane Société française de filtration, Ed, 1986.
- [12]-Mallevalle J., Odendaal P.E., WiesnerM.R;The emergence of membranes in water and waste water treatment In: Water Treatment Membrane Process, Chapter 1, McGraw-Hill,Ed 1996.
- [13]-J. M. Berland et C. Juery, ' Les procédés membranaires pour le traitement del'eau,Ed, 2002.
- [14]-Alfa Arzate ;procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire, Ed, 2008.
- [15]-Hanapib.m, Norasikinb.o ;selectiveemulsionliquid membrane extraction of silverfromliquidphotographicwaste industries, Ed, 2006.

# Références

---

- [16]-Brun, J-P ; Procédés de séparation par membranes, Ed, 1989.
- [17]-ROMAIN JEANTET, MICHEL ROIGNANT, GERARD BRULE; génie des procédés Appliqué à l'industrie laitière, Ed, 2001.
- [18] -BELFORD. G., DAVIS, R.H., ZYDNEY, A.L;the behavior of suspensions and Macromolecular solutions in cross flow microfiltration, Ed, 1994.
- [19]-AFNOR- Métrologie des membranes poreuses. Taux de rétention des membranes de Microfiltration NF×45-102, Ed, 1991.
- [20]-AUDINOS ; membranes semi- perméables- membranes de microfiltration tangentielleK365.traité constantes physicochimique, Vol K<sub>2</sub>, Ed, 2000.
- [21]-AFNOR ; Métrologie des membranes de microfiltration et d'ultrafiltration, perméabilité à une Eau de référence NF×45-101, Ed, 1990.
- [22]-METAICHE.M; technology membranaire, Ed, 2014.
- [23]-Aptel.Ph,Buckley.C.A;Categories of membrane operations In: Water Treatment Membrane Process, McGraw-Hill,Ed,1996.
- [24]-Pontié.M,Les techniques séparatives à membranes – Théorie, applications et perspectives Paris : Union Internationale pour les applications de l'électricité, Ed, 2001.
- [25]-Anselme.C, Jacobs E.P;Ultrafiltration In: Water Treatment Membrane Process, Ed, 1996.
- [26] -CHERYAN. M; ultrafiltration and microfiltration handbook,Ed, 1998.
- [27]- NURO TILA.J, JOKINEN, NYSTROM.M, comparison of membrane separation Processes in the internal purification of paper mill water, Ed, 1996.
- [28]-BABU P. R,GAIKAR V. G, membrane characteristics as determinant in fouling of Ultrafiltration membranes, separation and purification technology, Ed, 2001.
- [29]-Elias A., thèse de doctorat, université de Tlemcen – Algérie, Ed, 2003.
- [30]-TECHNOTENDANCES, études technologique, le traitement des eaux résiduaires urbaines et Industrielles,Ed, 1992.
- [31]- GEKAS.V,terminology for pressure-driven membrane operations,Ed ,1988
- [32]-BOUROCHE.A,LE BRAS.M; techniques de séparation par membranes, Vocabulaires Français – Anglais – Allemand, Ed, 1994.
- [33]-Peng.M, I.C. Escobar, White.D.B; Effects of water chemistries and properties of membrane on the performance and fouling, a model development study, Ed, 2004.

# Références

---

- [34]- Sadr Ghayeni.S.B,Beatson.P.J, Schneider R.P, Fane A.G. ,Water reclamation from municipal wastewater using combined microfiltration-reverse osmosis (ME-RO): preliminary performance data and microbiological aspects of system operation ,Ed,1998.
- [35]-MARCHALL.R,POULENC.A;lectures Nutritional and functional Characteristics of whey proteins in foods products, Ed, 1998.
- [36]-MAFARD.P, BELIARD.E; génie industriel alimentaire, Tome II, techniques séparatives, Ed, 1992.
- [37]-ZEMAN.L.J,ZYDNEY.A.L;Microfiltration and ultrafiltration :Principales and Applications,Ed,1996.
- [38] –WILLIAM. N, GILL DIANE .E, WILEY. C. J; FELL.D; ANTHONY .G.F; effect of viscosity on concentration polarization in ultrafiltration, Ed, 1988.
- [39]-NILSSON.J, HOLSTROM.B; deviations in the fouling resistance of ultrafiltration Membrane to clean membrane permeability variations, Ed, 1991.
- [40]KOUTAKE.M;MATSUNO.I,NABETANI.H,NAKAJIMA.M,WANATABE, A;Classification of resistance to permeation caused by fouling during ultrafiltration Of Whey and skim milk. Biosci.Biochem.1992.
- [41]-MARSHALL. A.D, MUNRO P.A, TRAGARDH.G; the effect of proteins fouling in MF And UF on permeate flux, protein retention and selectivity,Ed,1993.
- [42]-KIM K. J; FANE .A. G,FELL C. J. D, JOY D. C; fouling mechanisms of membranes During protein ultrafiltration,Ed,1992.
- [43]-LARSSON.K.; Interfacial phenomena-bioadhesion and biocompatibility, Ed, 1980.
- [44]-LE M. S, HOWELL J. A, CANTARELLI.C, PERI.C, Progress in food Engineering, Forster-Verlag, Kunsnacht, Ed, 1983.
- [45]-MATTHIASSEN.E;the role of macromolecular adsorption in fouling of ultrafiltration, Ed, 1983.
- [46]-BOWEN W. R. and HUGHES D. T;Properties of micro filtration membranes. Part.2. Adsorption of bovine serum albumin at aluminum oxide membranes, Ed, 1990.
- [47]-Le M.S and Howell.kemeng.des,Ed;1984.
- [48]-[http://www.lafonderie.be/images/stories/musee/dossier\\_pedagogique\\_metaux.pdf](http://www.lafonderie.be/images/stories/musee/dossier_pedagogique_metaux.pdf)
- [49]- <http://www.universalis.fr/encyclopedie/fer-l-element-metallique/> .
- [50]-Bréchnignac.F; Deville-Cavelin.G;fiche radionucléide Fer 59 et environnement, Ed,2002.

# Références

---

- [51]-<http://etab.ac-poitiers.fr/coll-ta-thouars/IMG/pdf/FER.pdf> .
- [52]-<http://www.lenntech.fr/data-perio/fe.htm>.
- [53]-F.Chafiq, N. Rhalem, R. Soulaymani , Intoxication aigue par le fer
- [54]-[http://perso.wanadoo.fr/jose.braun/separation/uf\\_et\\_oi.htm](http://perso.wanadoo.fr/jose.braun/separation/uf_et_oi.htm)– consulté en 2002.
- [55]- NECHAD.A, mémoire de magister, université de Chlef, 2009.
- [56]-<http://www.viticulture-oenologie-formation.fr/vitioenofomlycee/info/info-tk-tc1-10-11/avril-2011/filtre-tangentiel/principe-filtre-tangentiel.html>
- [57]-Bouchard.C,Kouadio.P,Ellis.D,Rahni.M,Lebrun.R ;Les procédés à membranes et leurs applications en production d'eau potable,Vecteur Environnement,Ed,2000.
- [58]-Cardot.C ; Les traitements de l'eau, Ed, 1999.
- [59]-[http://www.fumatech.com/EN/Membrane-technology/Membrane processes/Nanofiltration/](http://www.fumatech.com/EN/Membrane-technology/Membrane%20processes/Nanofiltration/).
- [60]- [https://issuu.com/muhammadkhairul/docs/ded3813\\_eco-design](https://issuu.com/muhammadkhairul/docs/ded3813_eco-design).
- [61]- Mambayel.S ; Thèse de doctorat ,université de dakar, 1994.
- [62]-MATHIEU BONNELLY ; ÉTUDE PILOTE D’AFFINAGE PAR NANOFILTRATION POUR LA PRODUCTION D’EAU POTABLE 2005.
- [63] : Cécile G ;thèse de master, université de Lausanne 2008.
- [64] Xin S.G., Yu C.A., Xiu S.S.,Hui Y.Y., Zhao Y.Y., SolventExtr. Ion Exch.,Ed, 2000.
- [65] NaudotP., et al, Propriétés du cuivre et de ses alliages, Techniques de l’Ingénieur 7200092269 - cerist // 193.194.76.5.
- [66] Lundsgaard K., et autres, S.I.V.C.B.D. ([www.biodyvin.com](http://www.biodyvin.com)).
- [67] Prunet R., Bourdin D., et PrévotEAU., Structure de la matière (Chimie inorganique) Sciences et technologies de laboratoire, Ed, **1996**.
- [68] MoudamO., thèse de doctorat, université paulsabatie de Toulouse 2007.
- [69] Air formation ([www.air formatio.com](http://www.airformatio.com)), Octobre 2007.

# Chapitre III

## Matériels et méthodes

## I-INTRODUCTION

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que la méthode d'analyse utilisée, on s'est intéressé à l'extraction du fer (III), du cuivre (II) et leurs différents mélanges.

Ce travail étudie différents paramètres, qui sont:

- ◆ La perméabilité de la membrane,
- ◆ Effet de la concentration,
- ◆ Effet de la pression,
- ◆ Effet du pH.

## II-Réactifs chimiques

Ce sont : le Nitrate de fer «  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  », nitrate de cuivre «  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  », Hydroxyde de sodium (NaOH), et l'acide chlorhydrique (HCl) (fournis par Sigma Aldrich).

## III-Appareillage

- Le dosage du cuivre et du fer a été effectué sur un spectromètre d'absorption atomique (PINA cle 900 H - Perkin Elmer)

-Pour les mesures du pH, on a utilisé un pH-mètre (Adwa) muni d'une électrode en verre combinée.

- Pour les mesures de la conductivité, on a utilisé un conductimètre (MC126 Conductivity meter) muni d'une électrode.

-Pour l'extraction du cuivre et du fer on a utilisé le pilote MP72 muni d'une membrane de nanofiltration.

## IV- Préparation des solutions

### IV-1-Effets de la concentration et de la pression

#### IV-1-1-Préparation d'une solution de fer à 4ppm (pH= 3,8)

Dans une fiole jaugée de 1 L, on introduit une masse de nitrate de fer  $m = 0,2 \text{ g}$  ( $M = 404 \text{ g/mol}$ ) que l'on dissout dans un minimum d'eau distillée, qu'on a complété jusqu'au trait de

jauge. La solution est versée dans la cuve d'alimentation, puis on a ajouté l'eau distillée jusqu'à un volume total de 50L.

#### **IV-1-2-Préparation d'une solution de fer à 100ppm (pH=3,3)**

Dans une fiole jaugée de 1 L, on introduit une masse de nitrate de fer  $m=5\text{g}$  ( $M=404\text{g/mol}$ ) que l'on dissout dans un minimum d'eau distillée, qu'on a complété jusqu'au trait de jauge que l'on déverse dans la cuve d'alimentation, puis on ajoute de l'eau distillée jusqu'au volume total de 50L.

#### **IV-1-3-Préparation d'une solution de fer à 300ppm (pH=3,1)**

Dans une fiole jaugée de 1L, on introduit une masse de nitrate de fer  $m=15\text{g}$  ( $M=404\text{g/mol}$ ); que l'on dissout dans un minimum d'eau distillée, puis complété jusqu'au trait de jauge que l'on déverse dans la cuve d'alimentation, puis on ajoute de l'eau distillée jusqu'au volume total de 50L.

#### **IV-1-4-Préparation d'une solution de cuivre à 4ppm (pH=7,4)**

Dans une fiole jaugée de 1L, on introduit une masse de nitrate de cuivre  $m=0,2\text{g}$  ( $M=187,55\text{g/mol}$ ); que l'on dissout dans un minimum d'eau distillée, puis complétée jusqu'au trait de jauge que l'on déverse dans la cuve d'alimentation, puis on ajoute de l'eau distillée jusqu'au volume total de 50L.

#### **IV-1-5-Préparation d'une solution de cuivre à 100ppm (pH=5,5)**

Dans une fiole jaugée de 1L, on introduit une masse de nitrate de cuivre  $m=5\text{g}$  ( $M=187,55\text{g/mol}$ ); que l'on dissout dans un minimum d'eau distillée, puis complétée jusqu'au trait de jauge que l'on déverse dans la cuve d'alimentation, puis on ajoute de l'eau distillée jusqu'au volume total de 50L.

**IV-1-6-Préparation d'une solution de cuivre à 300ppm (pH=5,2)**

Dans une fiole jaugée de 1L, on introduit une masse de cuivre  $m=15$  g ( $M= 187,55\text{g/mol}$ ); que l'on dissout dans un minimum d'eau distillée, puis complétée jusqu'au trait de jauge que l'on déverse dans la cuve d'alimentation, puis on ajoute de l'eau distillée jusqu'au volume total de 50L.

**IV-1-7-Préparation des mélanges sel de fer –sel de cuivre à 4 ppm****IV-1- 7-1- Préparation de mélange sel de fer 50% –sel de cuivre 50% (pH=6,8)**

Dans une fiole jaugée de 1L, on introduit une masse de nitrate de fer  $m=2$  mg ( $M= 404\text{g/mol}$ ) et une masse de nitrate de cuivre  $m=2$  mg ( $M= 187,55\text{g/mol}$ ); que l'on dissout dans un minimum d'eau distillée, puis complétée jusqu'au trait de jauge que l'on déverse dans la cuve d'alimentation, puis on ajoute de l'eau distillée jusqu'au volume total de 50L.

**IV-1-7-2- Préparation de mélange sel de fer 80% –sel de cuivre 20% (pH=7,5)**

Dans une fiole jaugée de 1L, on introduit une masse de nitrate de fer  $m=3,2$  mg ( $M= 404\text{g/mol}$ ) et une masse de nitrate de cuivre  $m=0,8$  mg ( $M= 187,55\text{g/mol}$ ); que l'on dissout dans un minimum d'eau distillée, puis complétée jusqu'au trait de jauge que l'on déverse dans la cuve d'alimentation, puis on ajoute de l'eau distillée jusqu'au volume total de 50L.

**IV-1-7-3- Préparation de mélange sel de fer 60% –sel de cuivre 40% (pH=7,4)**

Dans une fiole jaugée de 1L, on introduit une masse de nitrate de fer  $m=2,4$  mg ( $M= 404\text{g/mol}$ ) et une masse de nitrate de cuivre  $m=1.6$  mg ( $M= 187,55\text{g/mol}$ ); que l'on dissout dans un minimum d'eau distillée, puis complétée jusqu'au trait de jauge que l'on déverse dans la cuve d'alimentation, puis on ajoute de l'eau distillée jusqu'au volume total de 50L.

**IV-1-7-4- Préparation de mélange sel de fer 20% –sel de cuivre 80% (pH=6,4)**

Dans une fiole jaugée de 1L, on introduit une masse de nitrate de fer  $m=0,8$  mg ( $M= 404\text{g/mol}$ ) et une masse de nitrate de cuivre  $m=3,2$  mg ( $M= 187,55\text{g/mol}$ ); que l'on dissout dans



un minimum d'eau distillée, puis complétée jusqu'au trait de jauge que l'on déverse dans la cuve d'alimentation, puis on ajoute de l'eau distillée jusqu'au volume total de 50L.

#### **IV-1-7-5- Préparation de mélange sel de fer 40% –sel de cuivre 60% (pH=5,8)**

Dans une fiole jaugée de 1L, on introduit une masse de nitrate de fer  $m=1,6$  mg ( $M=404\text{g/mol}$ ) et une masse de nitrate de cuivre  $m=2,4$  mg ( $M=187,55\text{g/mol}$ ); que l'on dissout dans un minimum d'eau distillée, puis complétée jusqu'au trait de jauge que l'on déverse dans la cuve d'alimentation, puis on ajoute de l'eau distillée jusqu'au volume total de 50L.

### **IV-2-Effet du pH**

#### **IV-2-1-Sur le mélange**

##### **IV-2-1-1-Préparation de mélange sel de fer 50% –sel de cuivre 50%(pH=6,8)**

Dans une fiole jaugée de 1L, on introduit une masse de nitrate de fer  $m=2$  mg ( $M=404\text{g/mol}$ ) et une masse de nitrate de cuivre  $m=2$  mg ( $M=187,55\text{g/mol}$ ); que l'on dissout dans un minimum d'eau distillée, puis complétée jusqu'au trait de jauge que l'on déverse dans la cuve d'alimentation, puis on ajoute de l'eau distillée jusqu'au volume total de 50L.

- Pour chacune des solutions mises dans le bac d'alimentation, on ajuste avec quelques millilitres d'acide chlorhydrique 37% pour un pH= 5,5, pH=4,5 et un pH=3,7.

##### **IV-2-1-2- Préparation de mélange sel de fer 80% –sel de cuivre 20% (pH=7,5)**

Dans une fiole jaugée de 1L, on introduit une masse de nitrate de fer  $m=3,2$  mg ( $M=404\text{g/mol}$ ) et une masse de nitrate de cuivre  $m=0,8$  mg ( $M=187,55\text{g/mol}$ ); que l'on dissout dans un minimum d'eau distillée, puis complétée jusqu'au trait de jauge que l'on déverse dans la cuve d'alimentation, puis on ajoute de l'eau distillée jusqu'au volume total de 50L.

- Pour chacune des solutions mises dans le bac d'alimentation, on ajuste avec quelques millilitres d'acide chlorhydrique 37% pour un pH= 5,5, pH=4,5 puis pH=3,3.

##### **IV-2-1-3- Préparation de mélange sel de fer 60% –sel de cuivre 40% (pH=7,4)**

Dans une fiole jaugée de 1L, on introduit une masse de nitrate de fer  $m=2,4$  mg ( $M=404\text{g/mol}$ ) et une masse de nitrate de cuivre  $m=1,6$  mg ( $M=187,55\text{g/mol}$ ); que l'on dissout dans

un minimum d'eau distillée, puis complétée jusqu'au trait de jauge que l'on déverse dans la cuve d'alimentation, puis on ajoute de l'eau distillée jusqu'au volume total de 50L.

- Pour chacune des solutions mises dans le bac d'alimentation, on ajuste avec quelques millilitres d'acide chlorhydrique 37% pour un pH= 6,5, pH=4,5 puis pH=3,6.

#### **IV-2-1-4- Préparation de mélange sel de fer 20% –sel de cuivre 80%(pH=6,4)**

Dans une fiole jaugée de 1L, on introduit une masse de nitrate de fer  $m=0,8$  mg ( $M=404\text{g/mol}$ ) et une masse de nitrate de cuivre  $m=3,2$  mg ( $M=187,55\text{g/mol}$ ); que l'on dissout dans un minimum d'eau distillée, puis complétée jusqu'au trait de jauge que l'on déverse dans la cuve d'alimentation, puis on ajoute de l'eau distillée jusqu'au volume total de 50L.

- Pour chacune des solutions mises dans le bac d'alimentation, on ajuste avec quelques millilitres d'acide chlorhydrique 37% pour un pH= 5,4, pH=4,9 puis pH=3,7.

#### **IV-2-1-5- Préparation de mélange sel de fer 40% –sel de cuivre 60% (pH=5,8)**

Dans une fiole jaugée de 1L, on introduit une masse de nitrate de fer  $m=1,6$  mg ( $M=404\text{g/mol}$ ) et une masse de nitrate de cuivre  $m=2,4$  mg ( $M=187,55\text{g/mol}$ ); que l'on dissout dans un minimum d'eau distillée, puis complétée jusqu'au trait de jauge que l'on déverse dans la cuve d'alimentation, puis on ajoute de l'eau distillée jusqu'au volume total de 50L.

-Pour chacune des solutions mises dans le bac d'alimentation, on ajuste avec :

\* quelques millilitres d'acide chlorhydrique 37% pour un pH=4,5 puis pH=3,7.

\* quelques millilitres d'hydroxyde de sodium pour un pH=6,8.

#### **IV-2-2-Le fer**

##### **IV-2-2-1-Préparation d'une solution de fer à 100ppm (pH=3,3)**

Dans une fiole jaugée de 1L, on introduit une masse de nitrate de fer  $m=5$  g ( $M=404\text{g/mol}$ ); que l'on dissout dans un minimum d'eau distillée, puis complétée jusqu'au trait de jauge que l'on déverse dans la cuve d'alimentation, puis on ajoute de l'eau distillée jusqu'au volume total de 50L.

-Pour chacune des solutions mises dans le bac d'alimentation on ajuste avec quelques millilitres d'hydroxyde de sodium pour un pH=3,5, pH=4,6 puis pH=6,0.

#### **IV-2-3-le cuivre**

##### **IV-2-3-1-Préparation d'une solution de cuivre à 100ppm (pH=5,4)**

Dans une fiole jaugée de 1L, on introduit une masse de nitrate de cuivre  $m=5$  g ( $M=187,55\text{g/mol}$ ); que l'on dissout dans un minimum d'eau distillée, puis complétée jusqu'au trait de

jauge que l'on déverse dans la cuve d'alimentation, puis on ajoute de l'eau distillée jusqu'au volume total de 50L.

-Pour chacune des solutions mises dans le bac d'alimentation on ajuste avec quelques millilitres d'hydroxyde de sodium jusqu'au pH=6,7,

Puis on ajuste avec quelques millilitres d'acide chlorhydrique 37% jusqu'au pH=4,0 et pH=3,5.

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

## V- Méthodes d'analyse

### V-1 Étalonnage

-Pour doser le fer on a préparé une gamme d'étalons à différentes concentrations à partir d'une solution mère de 10 ppm. Les quantités prélevées dans cette solution pour la préparation et les concentrations des étalons sont indiquées dans le tableau 4.

-Pour doser le cuivre, on a préparé une gamme d'étalons à différentes concentrations à partir d'une solution mère de 8 ppm. Les quantités prélevées dans cette solution pour la préparation et les concentrations des étalons sont indiquées dans le tableau 4.

**Tableau4** : les solutions étalons préparées.

Métal	$\lambda$ (nm)	Les Solutions étalons						
		C (ppm)	6	4	2	0,8	0,5	0,3
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	327.40	V (mL)	7,5	5,0	2,5	1,0	0,625	0,375
		C (ppm)	8	6	4	2	1	0,5
Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	302.06	V (mL)	8	6	4	2	1	0,5
		C (ppm)	8	6	4	2	1	0,5

## VI- Etude sur le pilote

### VI-1- Description de l'appareil pilote

- **Pompe**: Electropompe centrifuge multicellulaire verticale LOWARA 3SV19F022M

-**Membrane de NANOFILTRATION**: Membrane SNTE NF270-2540.

-**Soupape de sécurité SOLYRO** type DC10/C

-**Sonde et afficheur de conductivité**

Sonde de conductivité METTLER TOLEDO easySense Cond 77 (0 – 400 mS/cm /  $K=0,350 \text{ cm}^1$ ); Afficheur de conductivité METTLER TOLEDO M200 easy.

**Débitmètres**

Indicateur de débit à flotteur BAMO PDP en PVC P47502 (10 - 100 l/h), Indicateur de débit à flotteur BAMO PDP en PVC P47514 (100 - 1000 l/h).

**Manomètres bourdon** : Manomètres inox D100 BAUMER MEX5 (0 - 16 bars), Manomètres inox D63 BAUMER MIT3 (0 - 2,5 bars).

-**Sonde de niveau** : Sonde de niveau résistive à 3 électrodes CROUZET S8 79696044

Relais de contrôle de niveau CROUZET HNM 84870700.

**VI-2-Mise en marche**

- Toutes les vannes du circuit produit sont fermées.

- On ouvre la **V2** pour mettre en ligne la cuve B1, puis mise en route de la pompe.

- On ouvre **V3** pour permettre le retour à la cuve B1 sans passer par la membrane

- On ouvre **V7, V10 et V11, V14, V16 et V19**

- On ouvre progressivement la vanne **V4 ; V5 et V15** afin de fixer les pressions.

- on ferme **V22**, on ouvre **V1**.



Figure 15: Vue de face de pilote



Figure 16 : vue arrière de pilote

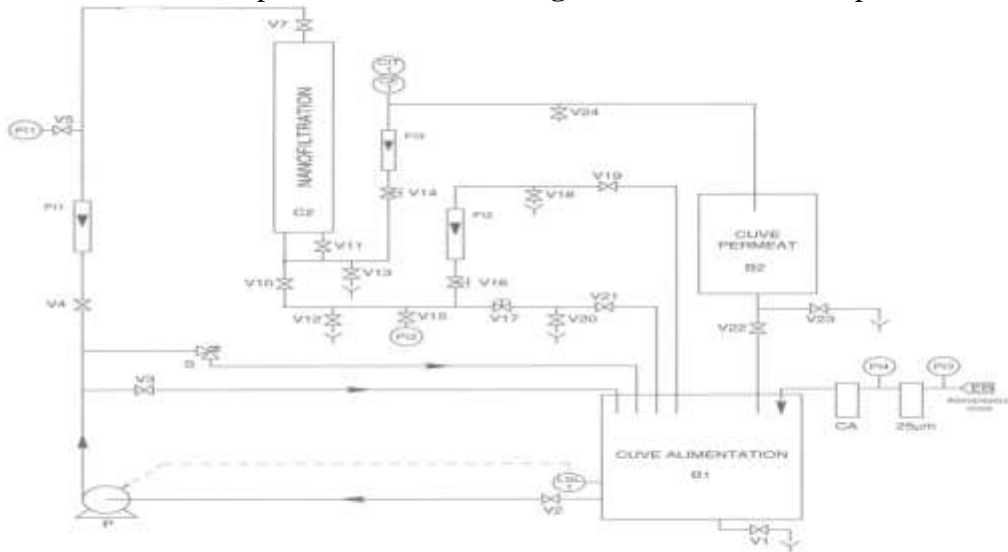


Figure 17: Schéma de principe

# Chapitre VI

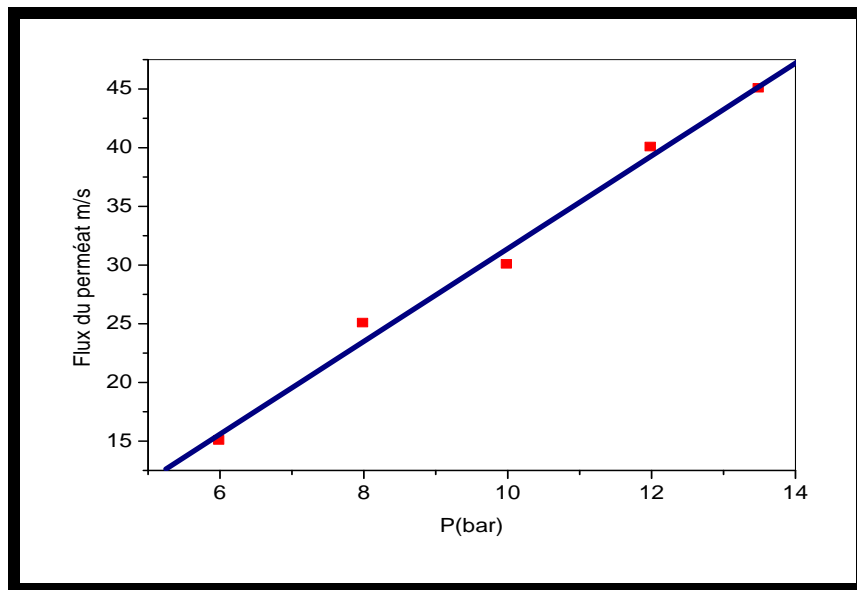
## RESULTATS ET DISCUSSION

## Introduction

En premier, nous allons présenter et discuter les résultats de nos essais de filtration membranaire en termes d'effets de la pression et de la concentration, sur la rétention du fer puis du cuivre pris séparément et enfin dans le mélange des deux. Par la suite l'effet du pH est étudié.

### ➤ Mesure de la perméabilité initiale de la membrane

La perméabilité de la membrane est donnée par la pente de la droite (Figure 18) qui est égale à :  $L_p = 3,95 \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  soit la résistance  $R_m = 0,253 \text{ bar.m}^{-1}.\text{s}$  (Eq.5).

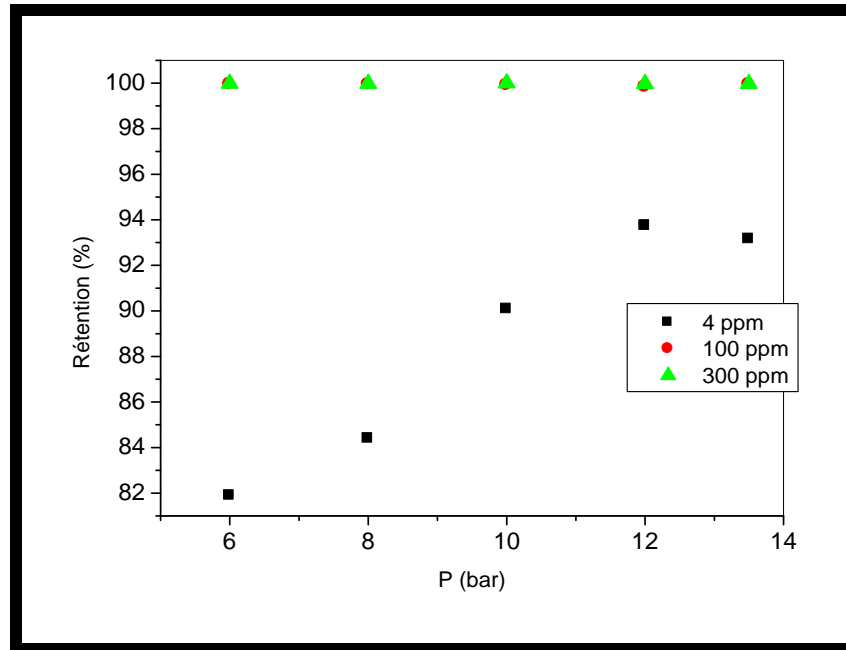


**Figure 18** : Variation du flux du perméat en fonction de la pression

Solution : eau distillé de conductivité = 22,3  $\mu\text{S}$ , pH=6,5.

Cette valeur de  $L_p$  obtenue sur la Membrane utilisée la SNTE NF270-2540, est  $1,457 \cdot 10^6$  fois plus grande que celle obtenue sur la membrane Nanomax-50 (Millipore USA) [1] et sur la Duramem MWCO 900, où  $L_p$  est de  $0,028 \times 10^{-6} \text{ m/s.bar}$  [2]. Ce qui montre que notre membrane est très performante, et peut être utilisée à l'échelle industrielle.

- Effets de la pression et de la concentration
- ✓ Effets de la pression et de la concentration pour le fer



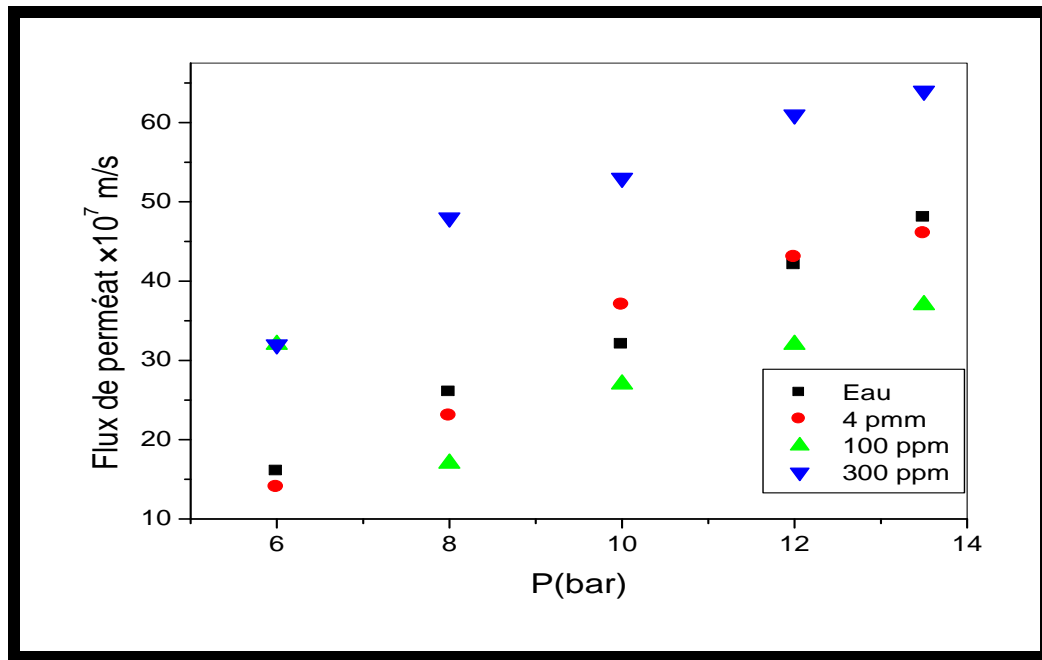
**Figure 19** : Variation de la rétention du fer en fonction de la pression pour différents concentrations.

[Fer]= 4 ppm : pH= 3,8, la conductivité =884  $\mu$ S.  
 [Fer]=100 ppm : pH= 3,3, la conductivité =1980  $\mu$ S.  
 [Fer]= 300 ppm : pH= 3,1, la conductivité =10500  $\mu$ S.

Au vu de la figure 19, on remarque qu'aux solutions contenant 100 ppm et 300 ppm, le rendement est de 100% pour des pressions qui varient entre 6 bars et 13,5 bars. Ces résultats sont similaires à ceux donnés dans la littérature [3,6, 7,8]. Pour une concentration initiale de 4 ppm, la pression a une influence ; en effet pour une variation de pression de 6 bars à 12 bars, le rendement passe de 82 % à 94%. La pression de 12 bars correspond à un optimum, car au delà de cette pression la rétention diminue. Ces résultats diffèrent de travaux sur la nanofiltration [6]. Ici, le phénomène d'effet d'écran a été négligé parce que la faible concentration de la solution étudiée était insuffisante pour créer ce phénomène [6,9]. Ce phénomène peut également être expliqué différemment. Dans la solution de concentration égale à 4 ppm, les ions de fer sont présents à 11,4 % sous la forme de  $\text{Fe}^{3+}$  et 65,01% pour  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  à pH =3,8 (Chéaq Pro (Realase P2013 ,1): un programme de calcul des équilibres chimiques dans les systèmes aquatiques, Wikovermeij ,1999-2013). Ces ions caractérisés



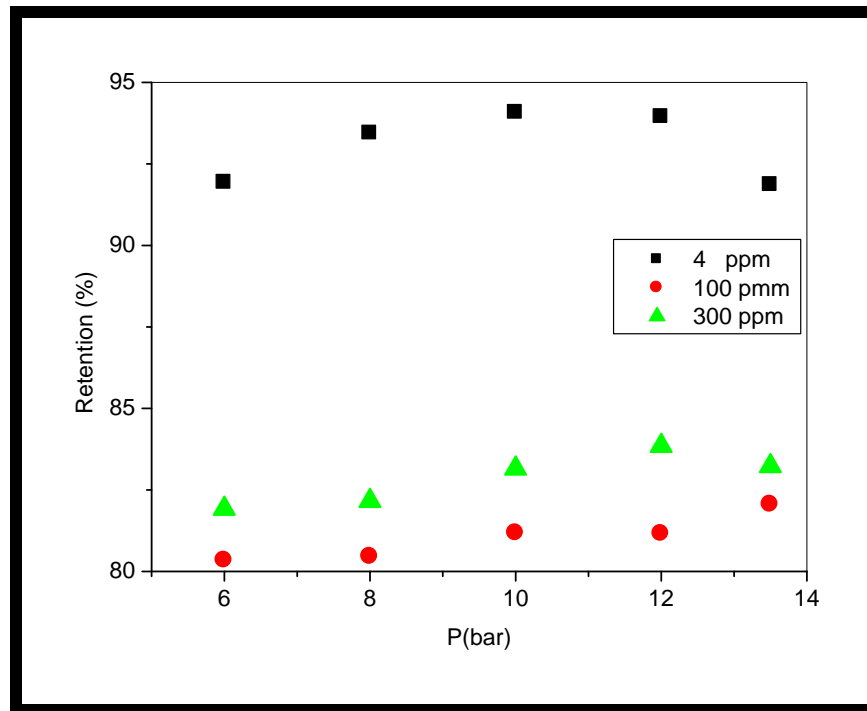
par des faibles rayons ioniques ( $0,055 \text{ nm}$  pour  $\text{Fe}^{3+}$  &  $0,3958 \text{ nm}$  pour  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ) peuvent pénétrer dans les pores de la membrane (diamètre des pores =  $1 \text{ nm}$ ) où ils sont partiellement retenus sur la membrane par les forces de surface (électrostatique et forces de friction) [4, 5,9]. Lorsque la pression augmente, les forces de surface restent constantes tandis que la force radiale en raison du flux dans les pores augmente.



**Figure 20** : Variation de flux de perméat et le flux d'eau en fonction de la pression pour différents concentrations de fer.

Aucun écart n'est observé entre les résultats obtenus pour l'eau et de ceux de la solution de 4ppm pour des pressions variant de 6 bars à 13,5 bars. Ceci montre que les cations de fer ne sont pas rejetés de la surface de la membrane. Pour les solutions à 100 ppm et 300 ppm, les écarts par rapport à l'eau deviennent importants; quelque soit la pression admise les ions de fer sont rejetés plus loin de la surface de la membrane. Cet effet rend le gradient de concentration faible pour 4 ppm, et par conséquent se traduit par une faible différence de pression osmotique et d'avoir comme conséquence le maintien d'une pression efficace [6,8]. À des concentrations plus élevées (100 ppm et 300 ppm), l'écart augmente en concentration de fer en raison de la polarisation [3,6].

## ✓ Effet de la pression et de la concentration pour le cuivre :



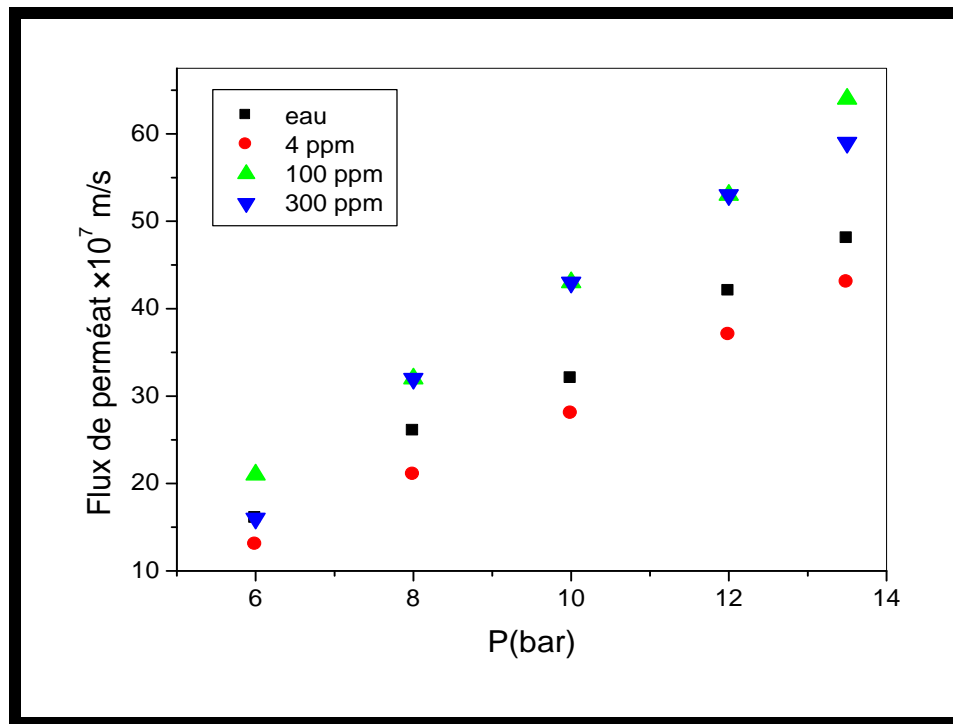
**Figure 21** : Variation de la rétention du cuivre en fonction de la pression pour différents concentrations

[Cuivre]= 4 ppm      pH= 7,4, la conductivité = 58,2 $\mu$ S.  
 [Cuivre]= 100ppm    pH= 5,5, la conductivité = 154 ,0  $\mu$ S.  
 [Cuivre]= 300 ppm    pH= 5,2, la conductivité = 370,0  $\mu$ S.

Au vu de la figure 21, on remarque que pour une concentration initiale de 4 ppm, la pression à une influence non négligeable sur le rendement d'extraction, car pour une variation de pression de 6 à 10 bars, le rendement passe de 92 % à 94%. La pression de 10 bars correspond à un optimum, car au delà de cette pression la rétention diminue.

On remarque que pour la solution contenant 100 ppm, le rendement varie de 80% à 82%, pour des pressions qui varient entre 6 et 13,5 bars. Pour la solution contenant 300 ppm le rendement passe de 82 % à 84%. La pression de 12 bars correspond à un optimum, car au delà de cette pression la rétention diminue. Ces résultats ne sont pas similaires à ceux obtenus dans d'autres travaux [3,6, 7,8]. Ici, le phénomène d'effet d'écran a été négligé parce que la faible concentration de la solution étudiée était insuffisante pour créer ce phénomène [6,9]. Ce phénomène peut également être expliqué différemment. Dans la solution de concentration égale à 4 ppm, les ions de cuivre sont présents à 70,57 % sous la forme de  $\text{Cu}^{2+}$  et 22.02% pour  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  à pH =7,4 (Chaq (Pro Realase

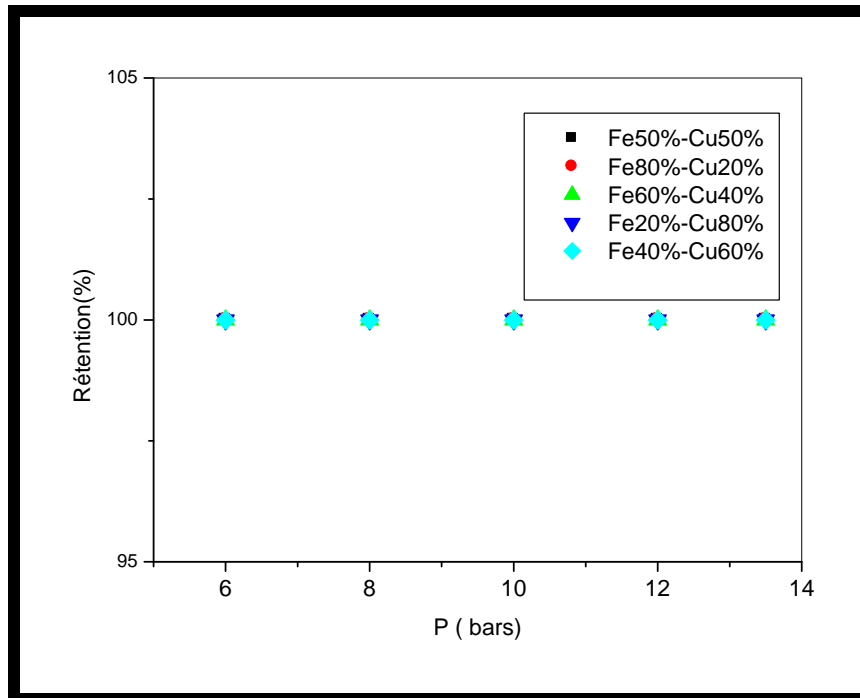
P2013,1): un programme de calcul des équilibres chimiques dans les systèmes aquatiques, Wikovermeij, 1999-2013). Ces ions caractérisés par un faible rayon ionique (0,073 nm pour  $\text{Cu}^{2+}$ ) peuvent pénétrer dans les pores de la membrane (diamètre des pores = 1 nm), là où ils sont partiellement retenus par les forces de surface de la membrane (électrostatique et forces de friction) [4, 5,9]. Lorsque la pression augmente, les forces de surface restent constantes tandis que la force radicale en raison du flux dans les pores augmente.



**Figure 22** : Variation de flux de perméat et le flux d'eau en fonction de la pression pour différents concentrations de cuivre.

Contrairement au fer, un petit écart est observé entre les résultats obtenus en ce qui concerne l'eau et ceux correspondant aux solutions de 4 ppm. Ceci pourrait s'expliquer par un faible rejet des ions de cuivre plus loin de la surface de la membrane. Cet effet rend le gradient de concentration faible, et par conséquent se traduit par une faible différence de pression osmotique et d'avoir par conséquent le maintien efficace de la pression [6,8]. Entre 8 et 12 bars et à des concentrations plus élevées (100 ppm et 300 ppm), l'écart entre les flux est nul, mais le gradient de concentration augmente en raison de la polarisation [3,6].

- ✓ Effet de la pression et de la concentration dans les mélanges
- Effet de la pression et de la concentration pour le fer



**Figure 23** : Variation de la rétention du fer en fonction de la pression pour différents mélanges.

Mélange sel de Fe50%-sel de Cu50% : [Fer]= [Cuivre] =2ppm ; pH= 6,8 ; la conductivité=126,9 $\mu$ S.

Mélange sel de Fe80%-sel de Cu20% : [Fer]= 3,2 ppm ; [Cuivre] =0,8ppm; pH=7,5 ; la conductivité =78,1 $\mu$ S.

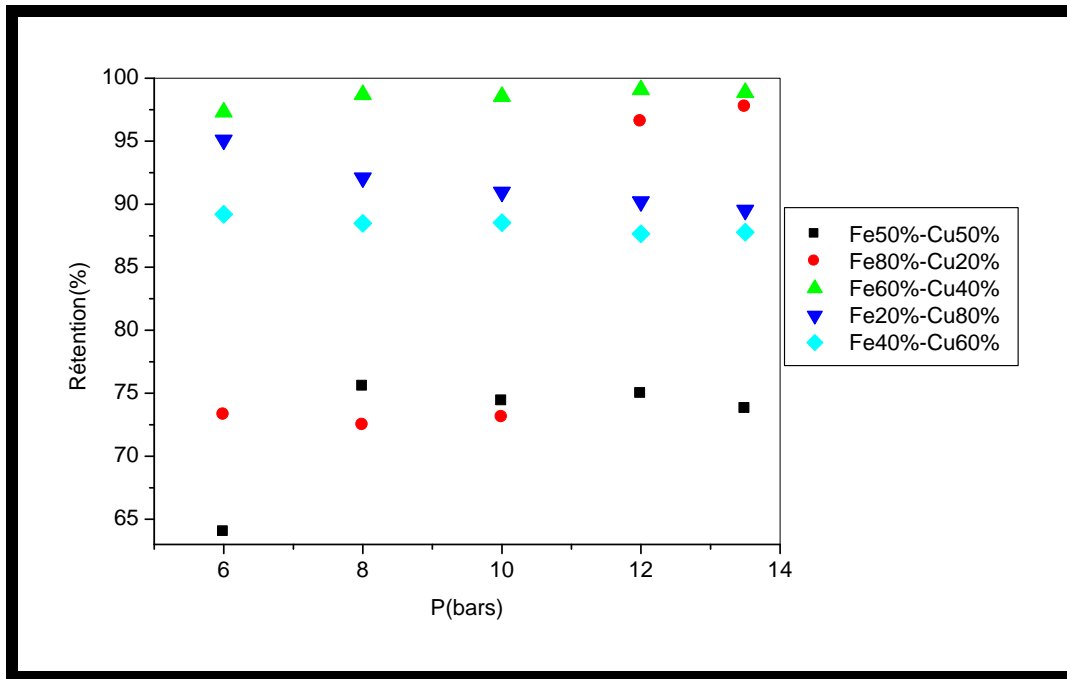
Mélange sel de Fe60%-sel de Cu40% : [Fer]= 2,4 ppm; [Cuivre] =1,6ppm ; pH= 7,4; la conductivité =73,0 $\mu$ S.

Mélange sel de Fe20%-sel de Cu80% : [Fer]= 0,8 ppm; [Cuivre] =32ppm ; pH= 6, 4, la conductivité =128,3 $\mu$ S.

Mélange sel de Fe40%-sel de Cu60% : [Fer]= 1,6 ppm; [Cuivre] =2,4ppm ; pH= 5,8 ; la conductivité =80,0 $\mu$ S.

De la figure 23, pour des variations de la pression de 6 à 13,5 bars, on remarque que la rétention est quantitative (100%) pour des proportions différentes en fer et en cuivre, tout en maintenant une concentration totale de 4 ppm pour le mélange. Une pression de 6 bars suffit pour une telle purification par rapport au fer. La différence entre le fer et le cuivre n'est pas observable, car la présence du cuivre dans le mélange n'influe pas sur la rétention du fer.

- Effet de la pression et de la concentration pour le cuivre :



**Figure 24** : la variation de la rétention du cuivre en fonction de la pression pour différents mélanges.

Mélange sel de Fe50%-sel de Cu50% : [Fer]= [Cuivre] =2ppm ; pH= 6,8 ; la conductivité=126,9 $\mu$ S.

Mélange sel de Fe80%-sel de Cu20% : [Fer]= 3,2 ppm ; [Cuivre] =0,8ppm; pH=7,5 ; laconductivité =78,1 $\mu$ S.

Mélange sel de Fe60%-sel de Cu40% : [Fer]= 2,4 ppm; [Cuivre] =1,6ppm ; pH= 7,4; la conductivité =73,0 $\mu$ S.

Mélange sel de Fe20%-sel de Cu80% : [Fer]= 0,8 ppm; [Cuivre] =32ppm ; pH= 6,4, la conductivité =128,3 $\mu$ S.

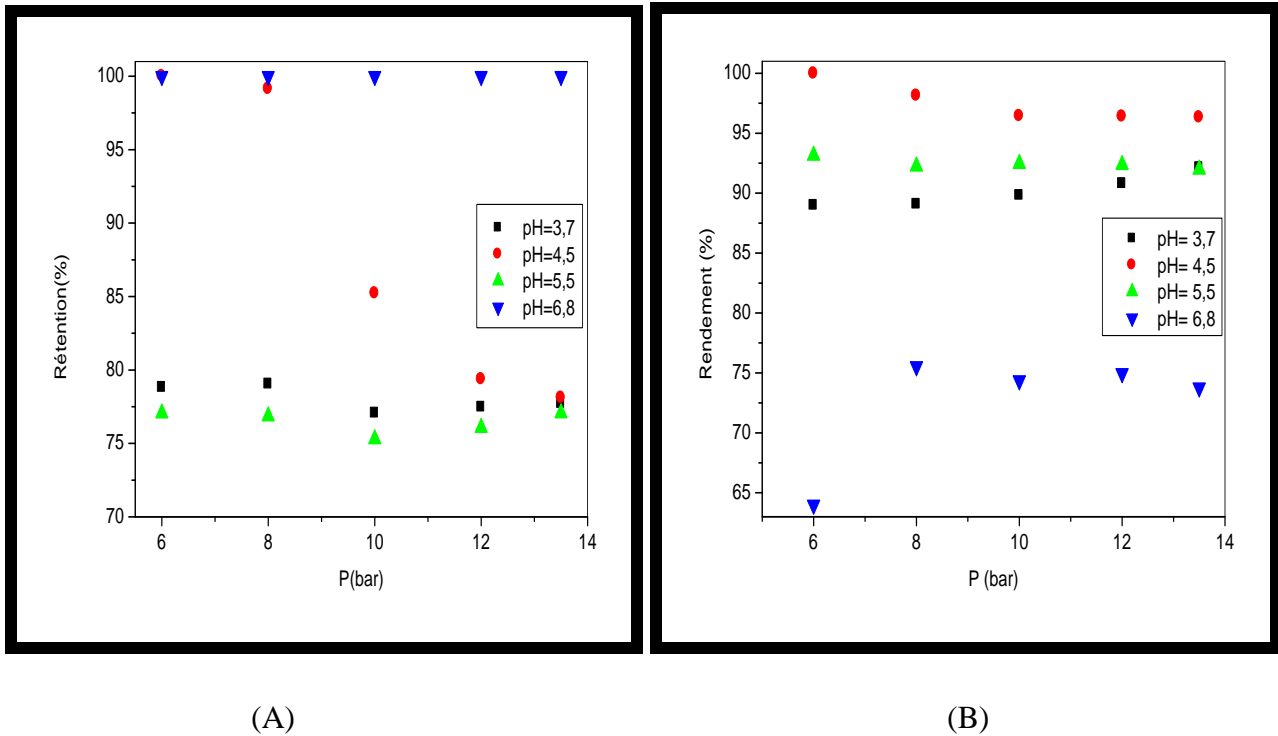
Mélange sel de Fe40%-sel de Cu60% : [Fer]= 1,6 ppm; [Cuivre] =2,4ppm ; pH= 5,8 ; la conductivité =80,0 $\mu$ S

La présence du fer, influe sur la rétention du cuivre au des résultats présentés dans la figure 24. Les meilleurs rétentions sont obtenues pour le mélange Fe 60% + Cu 40% quelque soit la pression admise. Pour le mélange Fe80% + Cu20%, jusqu'à 10 bars, la rétention est constante (autour de 74%) puis augmente exponentiellement jusqu'à 97% au-delà de cette pression. L'effet de pression est important sur la rétention quelque soit les proportions du mélange. La concentration totale étant toujours maintenue à 4ppm.

## ➤ Effets de pH

- Effet de pH sur la rétention du fer et du cuivre dans les différents mélanges

✚ Mélanges sel de Fe 50 % - sel de Cu 50%



**Figure 25** : Variation de la rétention du fer (A) et du cuivre (B) en fonction de la pression dans le mélange sel de Fe 50 %- sel de Cu 50%.

[Fer]= [Cuivre] =2ppm.

Au vu de la figure 25 (A), les résultats obtenus montrent que quelque soit la pression admise (de 6 à 13,5 bars) et à pH=6,8 ; la rétention du fer est totale (100%). A 6 bars, la rétention du fer est aussi totale, à pH = 4,5. L'écart à pH = 6,8 et pH= 3,7 puis 5,5 devient important. Les meilleures conditions d'extraction du fer correspondent à pH= 4,5 et la pression de 6 bars, avec ajout de quelques mL de HCl. Sans ajout de HCl, les meilleures conditions sont à pH= 6,8 et la pression de 6 bars.

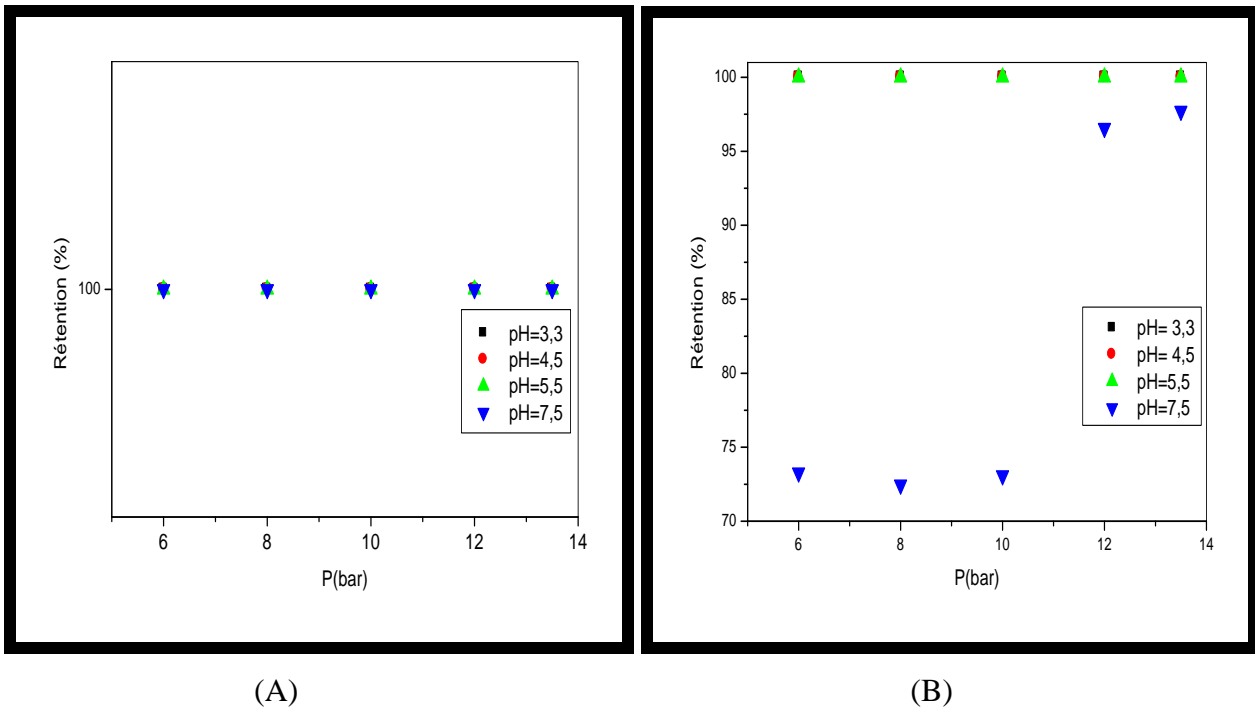
Pour les pH à 3,7 ; 4,5 et 5,5, la rétention du fer à la pression de 13,5 bars est presque la même (78%).

On peut conclure qu'il y a interaction entre ces deux paramètres. Une étude de plan d'expérience permettrait de quantifier cette interaction.

La purification est totale pour le mélange à la pression de 6 bars et au pH=4,5.

Tandis que la meilleure sélectivité est obtenue pour un pH= 6,8 (sans ajout d'HCl) et la pression admise de 6 bars.

#### 🚦 Mélange sel de Fe80%-sel de Cu20%



**Figure 26 :** Variation de la rétention du fer(A) et du cuivre(B) en fonction de la pression dans le mélange sel Fe 80 %-sel de Cu20%.

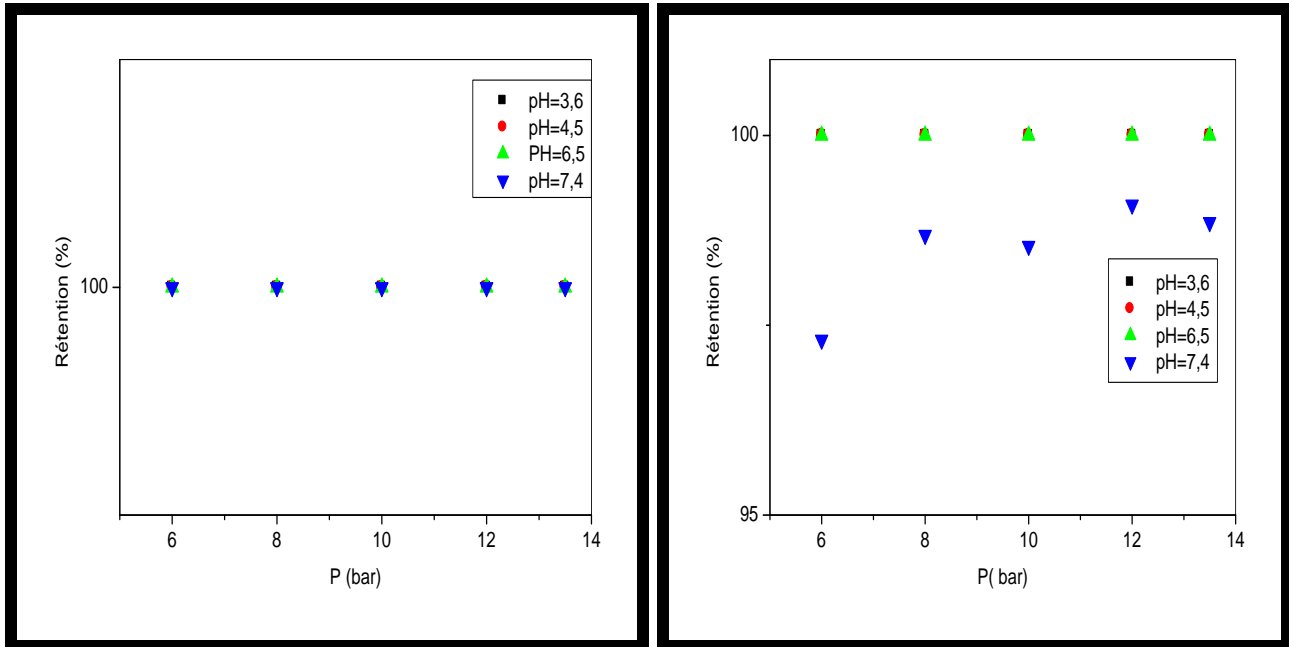
[Fer]=3,2 ppm ; [Cuivre] =0,8ppm.

Au vu de la figure 26 (A), les résultats obtenus montrent que quelque soit la pression admise (de 6 à 13,5 bars) et quelque soit le pH, la rétention du fer est totale (100%).

Pour les pH à 3,3 ; 4,5 & 5,5 (avec ajout de quelques mL de HCl) et quelque soit la pression admise (de 6 à 13,5 bars) la rétention du cuivre est totale (100%). La membrane extrait le mélange sans distinction entre le fer et le cuivre, bien que ces deux métaux ont des propriétés physico-chimiques différentes ; le fer faisant parti des métaux Ferromagnétiques.

La meilleure sélectivité est obtenue pour un pH= 7,5 (sans ajout d'HCl) et la pression admise de 8 bars.

✚ Mélange sel de Fe 60%-sel de Cu 40%



(A)

(B)

**Figure 27:** Variation de la rétention du fer (A) et du cuivre (B) en fonction de la pression dans le mélange sel de Fe 60% - sel de Cu 40%.

[Fer]= 2,4 ppm ; [Cuivre] = 1,6 ppm

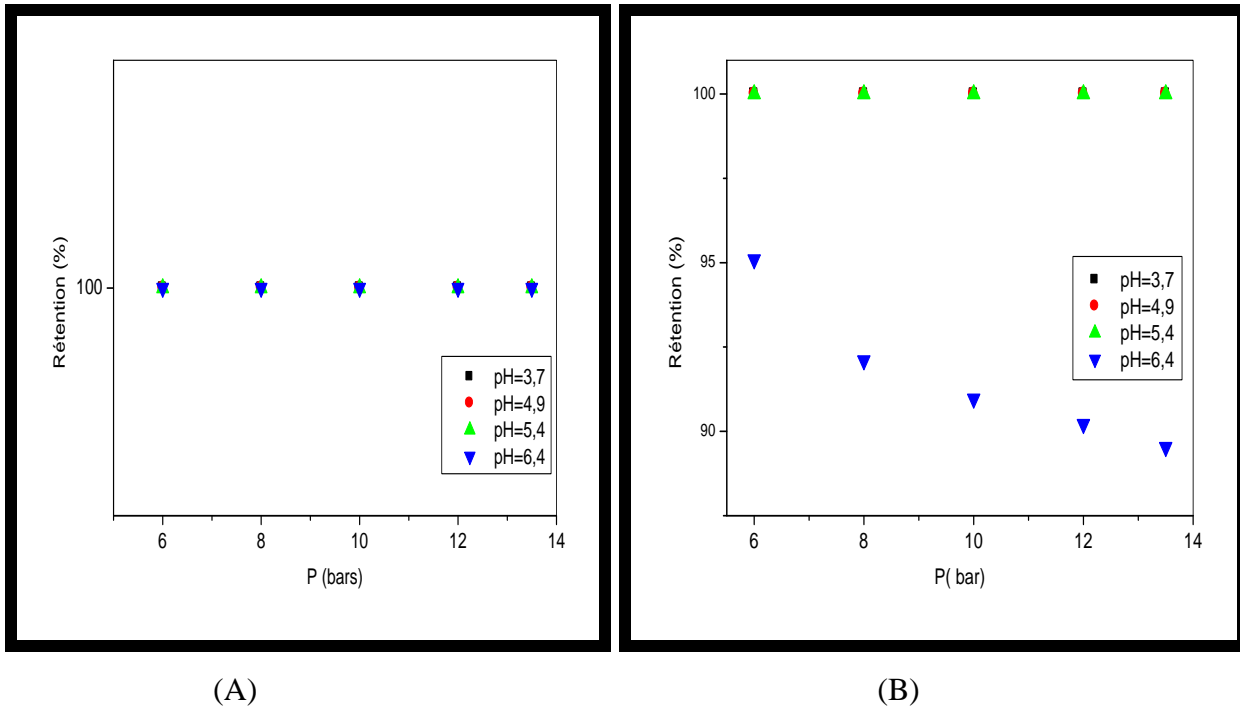
Au vu de la figure 27 (A), les résultats obtenus montrent que quelque soit la pression admise (de 6 à 13,5 bars) et quelque soit le pH, la rétention du fer est totale (100%).

Au vu de la figure 27 (B), pour les pH à 3,6 ; 4,5 ; 6,5 (avec ajout de quelques mL de HCl) et quelque soit la pression admise (de 6 à 13,5 bars) la rétention du cuivre est totale (100%).

La séparation a lieu à P = 6 bars et pH= 7,4 qui est un pH neutre. A ces conditions de séparation les vitesses de diffusion à travers la membrane ont des valeurs différentes.



✚ Mélange sel de Fe20%-sel de Cu80% :



**Figure 28:** Variation de la rétention du fer (A) et du cuivre (B) en fonction de la pression dans le mélange sel de Fe 20 %- sel de Cu 80%.

[Fer]= 0,8 ppm ; [Cuivre] =3,2 ppm

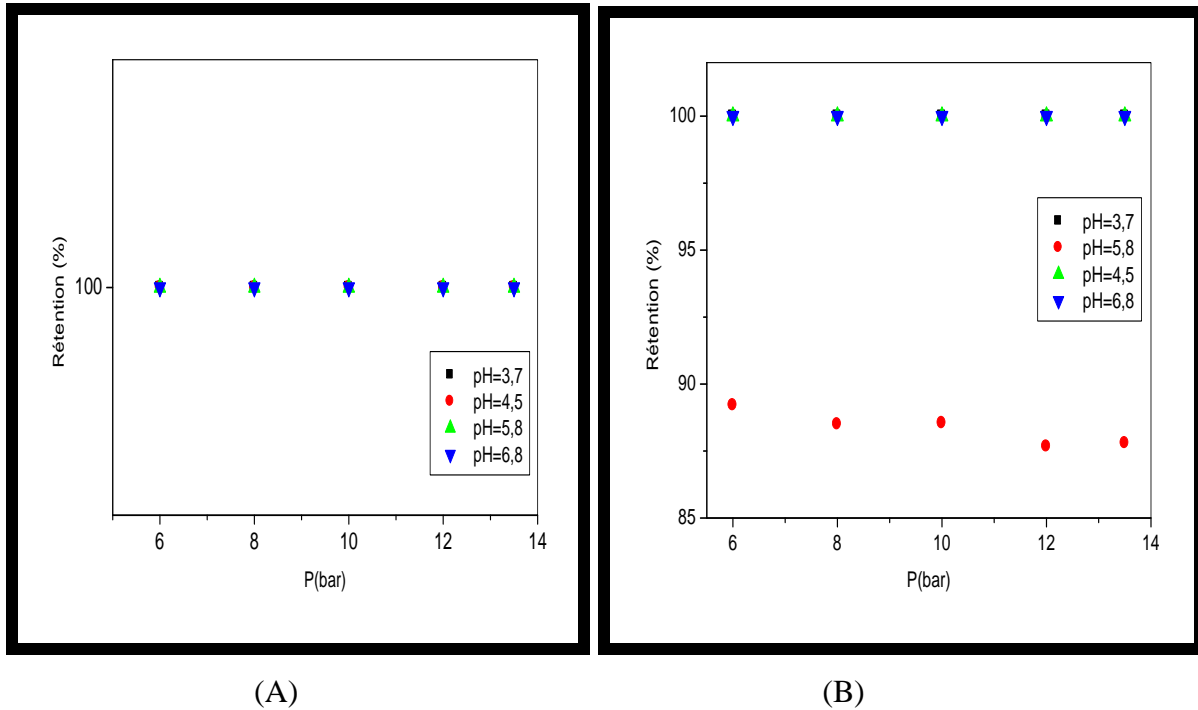
Au vu de la figure 28 (A), les résultats obtenus montrent que quelque soit la pression admise (de 6 à 13,5 bars) et quelque soit le pH, la rétention du fer est totale (100%).

Au vu de la figure 28(B), pour les pH à 3,7; 4,9 ; 5,4 (avec ajout de quelques mL de HCl) et quelque soit la pression admise (de 6 à 13.5 bars) la rétention du cuivre est totale (100%). A ces pH, le processus ne fait pas de différence entre le fer et le cuivre bien que ce soit deux métaux différents.

A pH= 6,4 et P=13,5 bars, la séparation entre les deux métaux est la plus importante.

A pH=6,4 la rétention diminue avec l'augmentation de la pression, la perte de charge diminue.

✚ Mélange sel de Fe 40% -sel de Cu 60%



**Figure 29 :** Variation de la rétention du fer (A) et du cuivre (B) en fonction de la pression dans le mélange sel de Fe 40 %- sel de Cu 60%.

[Fer]= 1,6 ppm ; [Cuivre] =2,4ppm.

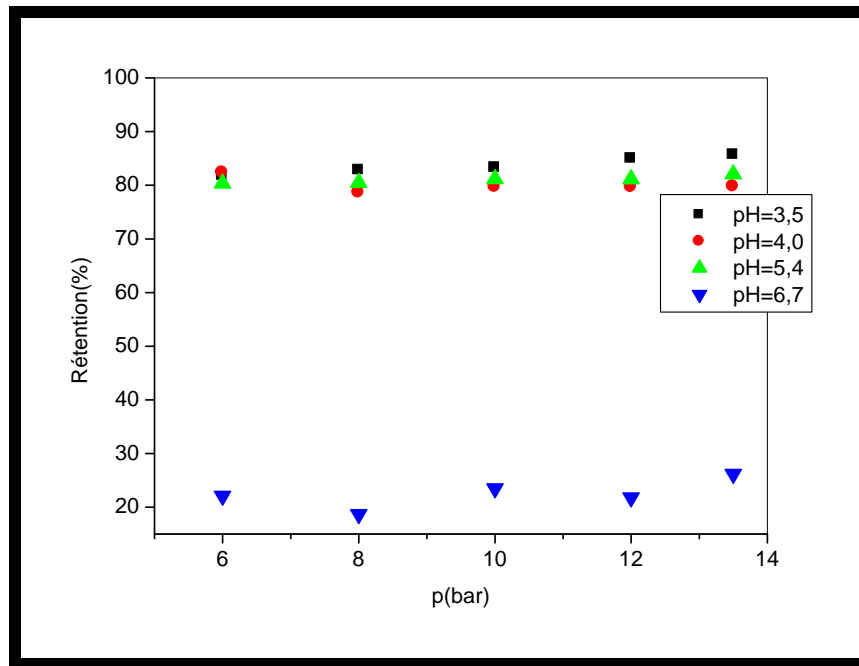
Au vu de la figure 29 (A), les résultats obtenus montrent que quelque soit la pression admise (de 6 à 13,5 bars) et quelque soit le pH, la rétention du fer est totale (100%).

Au vu de la figure 29 (B), pour les pH à 3,7 ; 4,5(avec ajout de quelques mL de HCl) ; 6,8 (avec ajout de quelques mL de NaOH) et quelque soit la pression admise (de 6 à 13,5 bars) la rétention du cuivre est totale (100%).

La différence de rétention est obtenue à pH = 5,8. A ce pH, l'effet de l'augmentation de la pression sur la rétention est faible.

La 1<sup>ière</sup> loi de Fick donnée par l'équation:  $\vec{j}_A = -D_{AB} \cdot \vec{\text{grad}} C_A$  peut être utilisée pour calculer le coefficient de diffusion à condition de connaître l'épaisseur de la membrane (qui n'est pas donnée par le fabriquant).

### ● Effet de pH sur la rétention du cuivre.



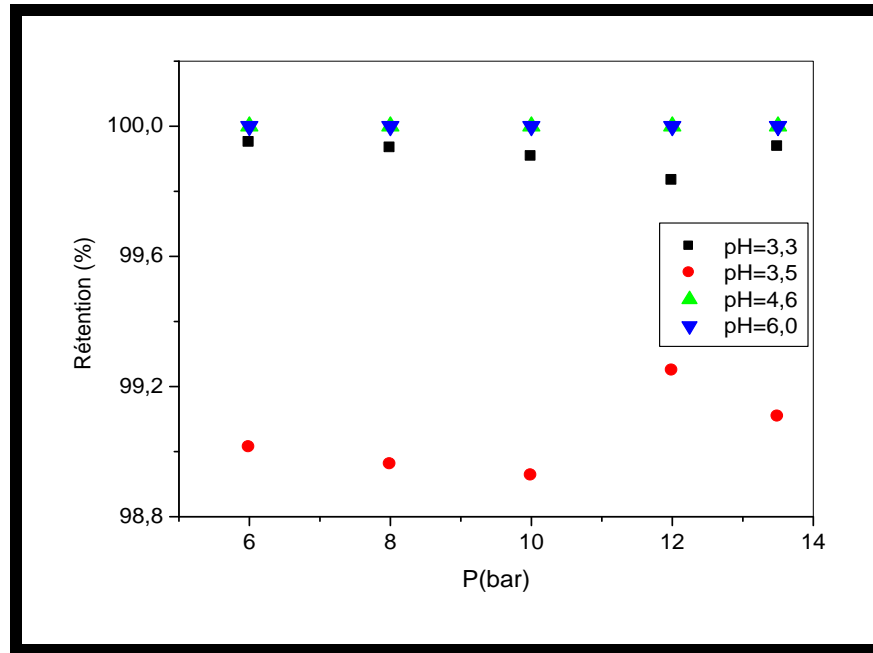
**Figure 30** : Variation de la rétention du cuivre en fonction de la pression.

[Cuivre] = 100 ppm.

Quelque soit la pression admise ; au pH=6,7, la rétention est minimale. La perte de charge est importante. Il se crée un effet d'écran à la surface de la membrane, l'empêchant ainsi de faire passer le cuivre.  $\text{Na}^+$  ajouté peut entrer en compétition avec le cuivre(II).

Pour les trois autres pH, l'influence de la pression est minimale. Toutefois la rétention contrairement au fer (Figure 31) n'atteint pas les 100%.

● Effet de pH sur la rétention du fer.



**Figure 31** : Variation de la rétention du fer en fonction de la pression.

[Fer] = 100 ppm.

A 1% près; indépendamment du pH, la rétention quelque soit la pression admise est totale.

La nanofiltration se prête mieux pour le fer que cuivre.

➤ **Effet de synergie**

$C_{p_m}$  : concentration d'un ion dans le mélange ( $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ).

$C_{p_s}$  : concentration d'un ion seul en solution.

- ✓  $\frac{C_{p_m}}{C_{p_s}} > 1$  **synergisme** (effet des ions dans le mélange est supérieur à celui des ions pris individuellement en solution).
- ✓  $\frac{C_{p_m}}{C_{p_s}} < 1$  **antagonisme** (effet du mélange est inférieur à celui que les ions pris individuellement dans la solution).

$$\checkmark \frac{C_{p,m}}{C_{p,s}} = 1 \text{ non interaction (pas d'effet dans le mélange) [10,11].}$$

◆ **Le cuivre.**

$$C_{P_s} = 0,22 \text{ ppm}$$

Mélange	$C_{p,m}$	$\frac{C_{p,m}}{C_{p,s}}$	Effet
Sel de Fe 50%- sel de Cu 50%	0,95	4,32	synergisme
Sel de Fe 80%- sel de Cu 20%	0,07	0,32	antagonisme
Sel de Fe 60%- sel de Cu 40%	0,03	0,14	antagonisme
Sel de Fe 20%- sel de Cu 80%	0,19	0,86	antagonisme
Sel de Fe 40%- sel de Cu 60%	0,40	1,82	synergisme

◆ **Le fer**

$$C_{P_s} = 0,21 \text{ ppm}$$

Mélange	$C_{p,m}$	$\frac{C_{p,m}}{C_{p,s}}$	Effet
Sel de Fe 50%- sel de Cu 50%	0,00	0,00	antagonisme
Sel de Fe 80%- sel de Cu 20%	0,00	0,00	antagonisme
Sel de Fe 60%- sel de Cu 40%	0,00	0,00	antagonisme
Sel de Fe 20%- sel de Cu 80%	0,00	0,00	antagonisme
Sel de Fe 40%- sel de Cu 60%	0,00	0,00	antagonisme

Divers facteurs sont considérés pour corrélérer entre les propriétés des métaux extraits dans le mélange et les ions métalliques pris séparément. Ces facteurs sont :

- ✓ Electronégativité de l'ion métallique.
- ✓ L'attraction électrostatique due au rapport rayon charge.
- ✓ L'aptitude de métal à former des complexes hydroxydes.
- ✓ le site approprié pour l'adsorption dans l'adsorbent est responsables a l'adsorption compétitive d'un ion métallique au-dessus de l'autre.

## Références

---

- [1]-N.Belkhoche,M.A.Didi,S.Taha,N.Benfarés,Zinc rejection from leachate solutions of industrial solid waste -effets of pressure and concentration on nanofiltration membrane performance.
- [2]-Tsibranska.I,Saykova.I, Compinig nanofiltartion and other separation methods,2013.
- [3]- M.J. González-Muñoz, M.A. Rodríguez, S. Luque and J.R. Álvarez, Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipi-tation and nanofiltration, *Desalination*, 200 (2006)742–744.
- [4]- G. Artu and J. Hapke, Characterization of nano-filtration membranes by their morphology, charge and filtration performance parameters, *Desalination*,200 (2006) 178–180.
- [5]- N. Fatin-Rouge, A. Szymczyk, E. Ozdemir, A.Vidonne and P. Fievet, Retention of single and mixed inorganic electrolytes by a polyamide nano-filtration membrane, *Desalination*, 200 (2006) 133–134.
- [6]- N. Ben Frarès, S. Taha and G. Dorange, Influence of the operating conditions on the elimination of zinc ions by nanofiltration. *Desalination*, 185 (2005) 245–253.
- [7]- M. Pontié, A. Lhassani, C.K. Diawara, A. Elana,C. Innocent, D. Aureaua,M. Rumeau, J.P. Croue,H. Buisson and P. Hemery, Seawater nanofiltration for the elaboration of usable salty waters, *Desali-nation*, 167 (2004) 347–355.
- [8]-L. Paugam, S. Taha, J. Carbon, N. Gondrexon andG. Dorange, Nanofiltration of ammonium nitrate solutions. Study of influent parameters. *Rev. Sci.Eau.*, 14(4) (2001) 511–523.
- [9]- A. Szymczyk, P. Fievet and C. Ramseyer, Dielectric constant of electrolyte solutions confined in a charged nanofiltration membrane, *Desalination*, 200 (2006) 125–126.
- [10]- A.Roy,J. Bhattacharya,A binary and ternary adsorption study of wastewater Cd(II), Ni(II) and Co(II) by c-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubes, *Separation and Purification Technology* 115 (2013) 172–179
- [11]-C. Mahamadi, T. Nharingo, Competitive adsorption of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) ions onto Eichhornia Crassipes in binary and ternary systems, *Bioresour.Technol.* 101 (2010) 859–864.

## Conclusion Générale

---

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

La charge des ions (signe et valence), comparée au signe des groupes actifs de la membrane (polyamide), est un élément prédominant dans la rétention de l'ion. Le co-ion divalent ( $\text{Cu}^{2+}$ ) ou trivalent ( $\text{Fe}^{3+}$ ) est fortement retenu, et le contre-ion monovalent ( $\text{NO}_3^-$ , par sa présence à la membrane, est susceptible d'écranter en partie les groupes ionisés résiduels de la membrane jusqu'à inverser le signe de son potentiel. Les co-ions monovalents ( $\text{Na}^+$ ) traversent d'autant mieux la membrane que leur mobilité ionique est forte et que le nombre de groupes ionisés de la membrane est faible. La forte rétention d'un co-ion divalent ou trivalent induit également une transmission supérieure en co-ions et contre-ions monovalents, de manière à compenser le déséquilibre de charge induit. Au terme de cette étude, la prise en compte de la différence ( $\text{pH}_r - \text{pH}_n$ ), de la rétention de  $\text{H}^+$  ou de  $\text{OH}^-$  suivant son signe, constitue un bon descripteur des déséquilibres de partitions ioniques réalisées entre la solution et les pores de la membrane.

Les mécanismes de transfert d'ions à proposer dans cette étude devraient permettre une meilleure compréhension de la sélectivité observée lors de la nanofiltration.

Une pression de 6 bars suffit pour une telle purification par rapport au fer quelque soit les proportions du mélange et quelque soit le pH admis.

Les meilleurs résultats pour le cuivre (II) sont obtenus pour les différents mélanges à pression de 6 bars et à des pH variables.

Il est possible d'extraire la totalité du fer (III), du cuivre(II) et en même temps pour un mélange de sel de Fe 50% - sel de Cu 50% de concentration totale de 4 ppm, à  $\text{pH}=4,5$  et la pression = 6 bars.

## ANNEXES

✚ Etude de la perméabilité de la membrane a l'eau distillée :

pH = 6,52

La conductivité = 22,3  $\mu\text{S/cm}$

$P_e$	F11	F12	F13	$P_s$	T (°C)	Conductivité du permait ( $\mu\text{S/cm}$ )
6	300	250	15	5,5	26,9	38,79
8	350	350	25	7,8	30,3	37,00
10	430	400	30	9,8	30,7	34,30
12	500	450	40	11,8	31,4	31,00
14	650	600	45	13,0	32,0	29,00

✚ concentration de fer C=4ppm


pH = 3,8

La conductivité = 884  $\mu\text{S}$ .


$P_e$	$F_{11}$	$F_{12}$	$F_{13}$	$P_s$	T(°C)	Conductivité ( $\mu\text{S/cm}$ )	$C_p$ (ppm)	R(%)	$R_{moy}$ (%)
6	310	290	13	5,5	29,5	33,17	0,748	81,3	81,88
					30,7	38,51	0,726	81,85	
					31,4	39,30	0,718	82,05	
					32,0	40,54	0,707	82,32	
8	410	290	22	7,5	32,8	34,62	0,652	83,70	84,39
					33,4	36,00	0,553	86,17	
					34,1	37,46	0,687	82,82	
10	500	450	35	9,8	34,8	39,04	0,606	84,85	90,07
					35,3	34,11	0,577	85,57	
					35,9	35,91	0,546	86,35	
					36,6	37,92	0,214	94,65	
12	580	550	40	11,8	37,3	40,23	0,252	93,70	93,73125
					37,8	35,02	0,280	93,00	
					38,4	34,94	0,229	94,27	
					39,1	37,48	0,247	93,82	
13,5	640	580	43	13	39,8	41,09	0,282	92,95	93,145
					40,1	33,80	0,247	93,825	
					40,7	37,18	0,291	92,725	
					41,3	39,92	0,249	93,775	
					42,0	42,86	0,229	92,525	



## ANNEXES


 concentration de fer C=100ppm  
 pH= 3,3  
 La conductivité =1,98mS.

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>S</sub>	T(C°)	Conductivité (µS/Cm)	C <sub>P</sub> (ppm)	R(%)	R <sub>moy</sub> (%)
6	300	260	30	5,8	28,6	379,9	0,037	99,96	99,95
					29,1	381,9	0,063	99,94	
					29,7	382,5	0,042	99,96	
					30,3	383,9	0,061	99,94	
8	360	350	16	7,9	31,0	387,4	0,050	99,95	99,93
					31,5	387,5	0,051	99,95	
					32,1	387,9	0,170	99,83	
					32,6	338,2	0,000	100,00	
10	430	400	25	9,8	33,2	385,2	0,165	99,83	99,91
					33,7	385,4	0,132	99,87	
					34,2	385,4	0,077	99,92	
					34,8	358,5	0,002	99,99	
12	500	450	30	11,8	35,5	381,8	0,255	99,74	99,83
					36,1	382,0	0,118	99,88	
					36,6	382,2	0,225	99,77	
					37,2	382,6	0,072	99,93	
13.5	550	550	35	13,4	37,8	379,0	0,049	99,95	99,94
					38,3	378,7	0,084	99,92	
					38,8	378,6	0,107	99,89	
					39,4	378,6	0,014	99,97	


 concentration de fer C=300ppm  
 pH = 3,1  
 La conductivité =10050 µS.

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>S</sub>	T(C°)	Conductivité (µS/Cm)	C <sub>P</sub> (ppm)	R(%)	R <sub>moy</sub> (%)
6	350	300	30	5,5	31,6	893,3	0,162	99,95	99,98
					32,2	908,6	0,016	99,99	
					33,3	932,1	0,036	99,99	
					33,8	946,1	0,00	100,00	
8	440	400	45	7,8	34,4	950,1	0,07	99,97	99,98
					35,1	956,6	0,09	99,97	
					35,9	967,9	0,09	99,97	
					36,7	984,0	0,03	99,99	
10	500	450	50	9,9	37,5	981,1	0,01	99,99	99,99
					38,1	984,2	0,00	100,00	
					38,9	987,9	0,00	100,00	
					39,6	994,4	0,0	100,00	
12	550	500	57	11,9	40,0	991,3	0,11	99,96	99,97
					40,6	991,7	0,14	99,95	
					41,4	993,9	0,00	100,00	
					42,2	997,2	0,06	99,98	
13,5	600	540	60	13,2	42,6	994,5	0,11	99,96	99,97
					43,1	994,0	0,02	99,99	
					43,8	992,7	0,13	99,95	
					44,4	991,2	0,08	99,97	


## ANNEXES

 concentration de fer C=100ppm  
 pH= 3,5  
 La conductivité =4,20mS

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>s</sub>	T(C°)	Conductivité (μS/Cm)	C <sub>p</sub> (ppm)	R(%)	R <sub>moy</sub> (%)
6	400	350	75	5,5	34,5	312,4	1,02	98,98	99,01
					35,1	314,5	0,95	99,05	
					35,8	317,0	1,04	98,96	
					36,3	318,3	0,94	99,06	
8	450	410	45	7,5	37,0	314,8	0,92	99,07	98,96
					37,5	315,1	1,13	98,87	
					38,2	314,9	1,09	98,91	
					38,9	315,0	1,01	98,992	
10	550	480	45	9,7	39,3	311,9	1,08	98,924	98,92
					39,8	311,7	1,09	98,90	
					40,4	311,9	1,09	98,90	
					40,8	313,0	1,03	98,97	
12	600	550	45	11,8	41,6	308,7	0,09	99,91	99,25
					42,0	308,9	1,00	99,00	
					42,6	309,4	0,98	99,02	
					43,3	309,2	0,93	99,08	
13,5	650	600	50	13,2	43,6	306,1	0,94	99,06	99,11
					44,0	306,1	0,90	99,09	
					44,5	306,1	0,88	99,12	
					44,5	306,7	0,85	99,15	

 concentration de Cuivre C=4ppm  
 pH= 7,3  
 La conductivité =58,2μS.

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>s</sub>	T(C°)	Conductivité (μS/Cm)	C <sub>p</sub> (ppm)	R(%)	R <sub>moy</sub> (%)
6	600	560	12	5,2	30,6	53,70	0,45	88,82	91,92
					31,2	54,10	0,29	92,75	
					31,9	55,29	0,27	93,15	
					32,6	56,38	0,28	92,97	
8	710	690	20	7,2	33,4	49,51	0,28	93,10	93,44
					34,1	51,05	0,27	92,85	
					34,9	52,86	0,24	93,90	
					35,6	54,04	0,24	93,90	
10	800	790	26	9,2	36,3	48,32	0,22	94,40	94,07
					37,0	50,62	0,22	94,50	
					37,7	53,13	0,24	93,92	
					38,5	56,24	0,26	93,47	
12	800	800	35	11,3	39,1	46,96	0,26	93,47	93,94
					39,8	49,88	0,23	94,27	
					40,5	53,07	0,25	93,72	
					41,2	65,70	0,23	94,27	
13,5	450	430	40	13,5	41,7	47,88	0,36	91,00	91,85
					42,1	50,67	0,25	93,67	
					42,0	53,61	0,25	93,72	
					43,1	57,34	0,44	89,02	

 concentration de Cuivre C=100ppm

## ANNEXES

pH= 5,5

La conductivité =154 µS

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>s</sub>	T(C°)	Conductivité (µS/Cm)	C <sub>p</sub> (ppm)	R(%)	R <sub>moy</sub> (%)
6	400	390	20	5.3	27,1	114,7	17,84	82,174	80,34
					27,9	115,4	20,04	79,957	
					28,8	116,6	19,08	80,917	
					29,4	118,0	21,68	78,319	
8	500	480	30	7.5	30,2	107,7	19,03	80,971	80,45
					30,9	109,6	18,71	81,292	
					31,7	111,6	20,40	79,597	
					32,5	114,0	20,04	79,96	
10	600	560	40	9.7	33,2	103,7	20,99	79,009	81,17
					33,9	105,6	18,46	81,541	
					34,6	107,7	17,23	82,765	
					35,3	110,3	18,62	81,382	
12	700	650	50	11,7	36,0	101,8	16,86	83,14	81,15
					36,8	104,6	17,89	82,111	
					37,6	108,1	19,93	80,07	
					38,2	111,3	20,7	79,3	
13,5	450	400	60	13,5	38,9	100,3	16,75	83,25	82,06
					39,4	101,8	18,33	81,67	
					39,9	103,4	17,58	82,42	
					40,4	105,0	19,12	80,88	

✚ concentration de Cuivre C=300ppm

pH= 5,2

La conductivité =370,0 µS

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>s</sub>	T(C°)	Conductivité (µS/Cm)	C <sub>p</sub> (ppm)	R(%)	R <sub>moy</sub> (%)
6	280	250	15	5,3	30,3	212,4	46,97	84,34	81,92
					31,1	213,0	54,87	81,71	
					31,8	214,0	57,53	80,82	
					32,4	214,3	57,53	80,82	
8	360	310	30	7,5	33,4	191,5	54,69	81,77	82,16
					34,1	194,6	51,80	82,73	
					34,8	197,7	55,28	81,57	
					35,4	201,3	52,28	82,57	
10	440	400	40	9,9	36,2	181,9	50,98	83,01	83,16
					36,8	187,3	49,97	83,34	
					37,7	193,7	49,61	83,46	
					38,3	199,7	51,56	82,81	
12	500	450	50	11,9	39,2	180,2	46,80	84,40	83,85
					39,4	181,9	47,33	84,22	
					40,1	187,7	49,29	83,57	
					40,8	193,9	50,36	83,21	
13,5	350	300	55	13,5	41,3	173,8	48,00	84,00	83,23
					41,7	176,7	47,61	84,13	
					42,2	178,5	50,18	83,27	
					42,6	180,4	55,4	81,53	

## ANNEXES

✚ concentration de Cuivre C=100ppm

pH= 6,6

La conductivité =138,9  $\mu$ S

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>s</sub>	T (C°)	Conductivité ( $\mu$ S/Cm)	C <sub>p</sub> (ppm)	R(%)	R <sub>moy</sub> (%)
6	400	390	22	5,2	28,7	112,2	91,5	8,5	22,1
					29,1	112,4	71,5	28,5	
					30,1	112,5	78,3	21,7	
					31,0	112,8	70,3	29,7	
8	500	490	35	7,3	32,3	109,8	69,8	30,2	18,7
					33,2	112,0	71,1	28,9	
					34,1	114,2	66,7	33,3	
					35,2	117,1	117,6	-17,6	
10	600	560	40	9,6	35,7	108,7	77,7	22,3	23,5
					36,5	111,1	72,6	27,4	
					37,4	113,9	76,9	23,1	
					38,3	116,9	78,8	21,2	
12	700	650	50	11,8	39,4	107,1	77,2	22,8	21,8
					40,1	109,6	79,2	20,8	
					41,0	112,6	79,4	20,6	
					41,5	108,7	77,0	23,0	
13,5	440	390	55	13,5	42,1	106,6	74,6	25,4	26,2
					42,6	108,7	74,7	25,3	
					43,1	111,4	72,0	28,0	
					43,6	114,4	73,9	26,1	

✚ concentration de mélange de fer et de Cuivre

Mélange de sel de Fe 50 %-sel de Cu 50% C= 4ppm.


pH= 6,8

La conductivité =126,9  $\mu$ S.


P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>s</sub>	T(C°)	Conductivité ( $\mu$ S/Cm)	C <sub>p</sub> (ppm)		R%		R <sub>moy</sub> %	
							Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu
6	250	210	12	5,5	32,3	112,6	0	2,70	100	32,37	100	63,99
					33,0	117,6	0	1,14	100	71,57		
					33,8	122,4	0	0,97	100	75,80		
					34,7	127,2	0	0,95	100	76,22		
8	340	300	21	7,7	35,5	109,6	0	0,99	100	75,17	100	75,54
					36,3	115,6	0	0,96	100	76,05		
					37,2	122,4	0	0,97	100	75,80		
					38,0	129,3	0	0,99	100	75,12		
10	400	360	30	9,8	38,5	109,2	0	1,01	100	74,80	100	74,37
					39,3	115,8	0	1,01	100	74,62		
					40,1	123,3	0	1,01	100	74,77		
					40,9	131,6	0	1,07	100	73,27		
12	450	400	40	11,9	41,3	109,8	0	1,00	100	75,00	100	74,96
					41,9	117,7	0	1,00	100	74,95		
					42,8	126,6	0	0,99	100	75,07		
					43,6	137,0	0	1,01	100	74,82		
					40,9	110,4	0	1,01	100	74,67	100	73,77

## ANNEXES

13,5	250	200	45	13,5	41,9	119,6	0	1,07	100	73,60		
					42,3	129,9	0	1,07	100	73,35		
					43,0	142,2	0	1,06	100	73,45		

-  concentration de mélange de fer et de Cuivre  
 Mélange de sel de Fe 80 %- sel de Cu 20% C= 4ppm.  
 pH= 7,5  
 La conductivité =78,1  $\mu$ S.

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>s</sub>	T(C°)	Conductivité ( $\mu$ s/Cm)	C <sub>p</sub> (ppm)		R%		R <sub>moy</sub> %	
							Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu
6	200	190	10	5,5	33,5	56,22	0	1,122	100	71,95	100	73,28
					34,2	58,30	0	1,042	100	73,95		
					34,9	60,68	0	1,044	100	73,90		
					35,6	63,20	0	1,067	100	73,32		
8	260	240	19	7,7	36,3	53,36	0	1,098	100	72,55	100	72,46
					36,9	65,07	0	1,101	100	72,47		
					37,6	58,97	0	1,099	100	72,52		
					38,3	62,08	0	1,108	100	72,30		
10	350	300	25	9,9	38,8	51,81	0	1,074	100	73,15	100	73,09
					39,4	54,96	0	1,068	100	73,30		
					40,0	58,65	0	1,068	100	73,30		
					40,7	62,63	0	1,096	100	72,60		
12	400	350	30	12	39,4	50,56	0	0,194	100	95,15	100	96,56
					40,3	54,54	0	0,145	100	96,37		
					41,3	59,11	0	0,124	100	96,90		
					42,3	64,37	0	0,087	100	97,82		
13,5	290	250	40	13,5	43,1	52,85	0	0,09	100	97,75	100	97,72
					43,5	56,52	0	0,1	100	97,50		
					40,0	60,67	0	0,073	100	98,17		
					44,5	65,33	0	0,102	100	97,45		

-  concentration de mélange de fer et de Cuivre  
 Mélange Fe 60 %- Cu 40% C= 4ppm.  
 pH= 7,4  
 La conductivité =73,00  $\mu$ S.

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>s</sub>	T(C°)	Conductivité ( $\mu$ s/Cm)	C <sub>p</sub> (ppm)		R%		R <sub>moy</sub> %	
							Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu
6	200	240	20	5,5	26,2	32,88	0	0,141	100	96,47	100	97,31
					27,3	35,68	0	0,102	100	97,45		
					28,4	38,76	0	0,081	100	97,97		
					29,4	42,25	0	0,107	100	97,32		
8	300	260	35	7,7	30,6	33,35	0	0,044	100	98,90	100	98,69
					31,6	36,90	0	0,033	100	99,17		
					32,7	40,78	0	0,069	100	98,27		
					33,9	45,68	0	0,064	100	98,40		
					34,5	34,18	0	0,059	100	98,52		

## ANNEXES

10	360	300	45	9,9	35,5	38,34	0	0,056	100	98,60	100	98,54
					36,5	43,50	0	0,07	100	98,25		
					37,8	50,06	0	0,048	100	98,80		
12	400	360	55	11,9	38,3	35,43	0	0,024	100	99,40	100	99,09
					39,1	40,12	0	0,021	100	99,47		
					40,2	46,56	0	0,036	100	99,10		
					41,2	50,26	0	0,065	100	98,375		
13 , 5	250	160	63	13,5	41,9	39,09	0	0,057	100	98,575	100	98,86
					42,5	44,24	0	0,058	100	98,55		
					43,1	51,23	0	0,042	100	98,95		
					43,8	54,57	0	0,026	100	99,35		

✚ concentration de mélange de fer et de Cuivre

Mélange Fe 20 %- Cu 80% C= 4ppm.

pH= 6,4

La conductivité =128,30  $\mu$ S

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>S</sub>	T(C°)	Conductivité ( $\mu$ S/Cm)	C <sub>p</sub> (ppm)		R%		R <sub>moy</sub> %	
							Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu
6	450	400	15	5,2	27,6	109,6	0	0,208	100	94,8	100	95,09
					28,6	115,3	0	0,187	100	95,325		
					29,6	121,7	0	0,197	100	95,075		
					30,6	128,4	0	0,193	100	95,175		
8	550	500	25	7,2	31,9	109,3	0	0,217	100	94,575	100	92,1
					32,8	115,3	0	0,337	100	91,575		
					33,8	126,6	0	0,353	100	91,175		
					34,8	131,7	0	0,357	100	91,075		
10	650	610	34	9,6	35,6	109,0	0	0,36	100	91	100	90,96
					36,5	117,2	0	0,359	100	91,025		
					37,5	126,8	0	0,364	100	90,9		
					38,5	137,5	0	0,363	100	90,925		
12	740	700	40	11,6	39,2	111,5	0	0,347	100	91,325	100	90,21
					40,0	120,6	0	0,446	100	88,85		
					40,9	131,4	0	0,39	100	90,25		
					42,0	144,5	0	0,383	100	90,42		
13 , 5	350	300	50	13,5	42,2	120,2	0	0,394	100	90,15	100	89,53
					42,7	129,5	0	0,474	100	88,15		
					43,3	140,7	0	0,428	100	89,30		
					43,9	154,6	0	0,379	100	90,52		

✚ concentration de mélange de fer et de Cuivre

Mélange Fe 40 %- Cu 60% C= 4ppm.

pH= 5,8

La conductivité =80,0  $\mu$ S.

## ANNEXES

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>S</sub>	T(C°)	Conductivité (µs/Cm)	C <sub>p</sub> (ppm)		R%		R <sub>moy</sub> %	
							Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu
6	500	490	15	5,4	30,3	56,48	0	0,416	100	89,6	100	89,2
					31,0	59,41	0	0,398	100	90,05		
					31,8	62,55	0	0,438	100	89,05		
					32,6	66,11	0	0,476	100	88,1		
8	600	560	25	7,3	33,3	53,92	0	0,444	100	88,9	100	88,49
					34,0	57,49	0	0,464	100	88,4		
					34,8	61,33	0	0,475	100	88,12		
					35,6	65,84	0	0,459	100	88,52		
10	700	660	33	9,3	36,2	52,27	0	0,45	100	88,75	100	88,53
					36,9	56,54	0	0,457	100	88,57		
					37,6	61,63	0	0,45	100	88,75		
					38,5	67,46	0	0,478	100	88,05		
12	650	600	43	11,7	39,3	52,83	0	0,502	100	87,45	100	87,67
					39,9	57,87	0	0,493	100	87,67		
					40,6	64,10	0	0,478	100	88,05		
					41,3	71,99	0	0,502	100	87,45		
13,5	310	290	50	13,5	41,6	55,62	0	0,46	100	88,5	100	87,78
					42,0	61,27	0	0,48	100	88,00		
					42,6	68,27	0	0,492	100	87,7		
					43,2	77,11	0	0,523	100	86,92		

Mélange de sel Fe 50 %- sel de Cu 50% C= 4ppm.

pH= 4,5

La conductivité =113,1µS

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>S</sub>	T(C°)	Conductivité (µs/Cm)	C <sub>p</sub> (ppm)		R%		R <sub>moy</sub> %	
							Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
6	320	300	15	5,5	34,9	89,23	0,00	0	100	100	100	99,96
					35,6	92,64	0,00	0	100	100		
					36,2	95,95	0,00	0,01	100	99,85		
					36,9	99,39	0,00	0,00	100	100		
8	400	390	25	7,5	37,5	83,34	0,00	0,01	100	99,85	99,12	98,11
					38,1	87,21	0,00	0,00	100	100		
					38,7	91,36	0,14	0,10	96,55	97,47		
					39,3	96,24	0,00	0,19	100	95,12		
10	500	410	30	9,7	39,8	79,81	0,32	0,14	92,00	96,57	85,00	96,42
					40,3	84,72	0,55	0,13	86,22	96,75		
					41,0	90,38	0,73	0,18	81,70	95,50		
					41,6	96,92	0,76	0,13	80,87	96,85		
12	550	500	40	11,9	41,9	78,18	0,92	0,16	77,07	96,02	79,35	96,37
					42,4	84,02	0,78	0,15	80,72	96,15		

## ANNEXES

					42,9	90,41	0,84	0,13	78,97	96,82		
					43,6	98,02	0,77	0,14	80,62	96,50		
13 , 5	250	200	45	13,5	41,6	78,55	0,90	0,14	77,57	96,37	78,10	96,31
					42,3	85,03	0,92	0,14	76,97	96,40		
					43,0	92,91	0,85	0,14	78,77	96,37		
					43,6	102,3	0,84	0,16	79,07	96,10		

Mélange de sel Fe 50 %- sel de Cu 50% C= 4ppm.

pH= 3,5

La conductivité =164,0μS

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>S</sub>	T(C°)	Conductivité (μs/Cm)	C <sub>p</sub> (ppm)		R%		R <sub>moy</sub> %	
							Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu
6	310	300	15	5,4	33,1	138,0	0,89	0,38	77,72	90,57	78,80	88,96
					33,8	138,3	0,82	0,44	79,40	88,95		
					34,5	139,1	0,89	0,46	77,62	88,37		
					35,2	139,6	0,78	0,48	80,42	87,92		
8	400	360	25	7,5	35,8	122,9	0,79	0,48	80,27	87,95	79,02	89,06
					36,4	125,1	0,90	0,421	77,52	89,47		
					37,1	127,9	0,83	0,423	79,25	89,42		
					37,7	130,9	0,84	0,42	79,05	89,37		
10	480	450	30	9,9	38,2	112,6	0,86	0,43	78,55	89,35	77,04	89,79
					38,8	115,5	0,93	0,40	76,77	89,87		
					39,4	118,6	0,94	0,40	76,55	90,10		
					39,9	122,2	0,95	0,41	76,30	89,85		
12	550	500	40	11,9	40,5	105,1	0,92	0,37	76,87	90,82	77,45	90,77
					41,0	110,1	0,83	0,40	79,25	90,00		
					41,7	116,9	1,00	0,35	74,92	91,15		
					42,3	124,5	0,87	0,36	78,20	91,10		
13 , 5	300	250	60	13,5	40,5	91,33	0,86	0,31	78,57	92,27	77,70	92,11
					41,1	100,1	0,86	0,27	78,50	93,12		
					41,7	111,5	0,91	0,34	77,27	91,42		
					42,3	113,4	0,94	0,34	76,45	91,6		

Mélange de sel Fe 50 %- sel de Cu 50% C= 4ppm.

pH= 5,5

La conductivité =134,0μS.

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>S</sub>	T(C°)	Conductivité (μs/Cm)	C <sub>p</sub> (ppm)		R%		R <sub>moy</sub> %	
							Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu
6	400	360	20	5,2	28,2	83,79	0,96	0,26	75,95	93,45	77,06	93,14
					28,9	88,90	0,90	0,27	77,40	93,175		
					29,8	94,18	0,90	0,29	77,50	92,75		
					30,7	100,4	0,90	0,27	77,37	93,17		
8	500	450	30	7,5	31,4	79,04	0,96	0,31	76,10	92,30	76,86	92,24
					32,2	85,26	0,90	0,30	77,40	92,45		
					33,0	92,65	0,96	0,33	76,02	91,70		
					33,9	101,1	0,88	0,30	77,90	92,50		
					34,5	77,46	1,04	0,31	73,97	92,17	75,30	92,46



## ANNEXES

10	600	550	40	9,8	35,2	85,00	1,04	0,33	74,10	91,67		
					36,0	94,21	0,94	0,27	76,57	93,30		
					37,0	105,7	0,94	0,29	76,55	92,67		
12	650	600	50	11,8	37,4	76,76	0,84	0,30	78,97	92,40	76,07	92,36
					38,1	85,87	1,03	0,31	74,15	92,35		
					38,9	97,80	0,93	0,31	76,85	92,32		
					39,7	100,3	1,03	0,30	74,32	92,37		
13 , 5	300	250	60	13,5	40,0	81,94	0,89	0,35	77,67	91,30	77,07	91,97
					40,6	91,65	0,95	0,30	76,17	92,57		
					41,2	105,2	0,92	0,28	77,00	93,00		
					41,5	102,9	0,90	0,36	77,42	91,02		

Mélange de sel Fe 80 %- sel de Cu 20% C= 4ppm.

pH= 3,3

La conductivité =195 $\mu$ S.

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>s</sub>	T(C°)	Conductivité ( $\mu$ s/Cm)	C <sub>p</sub> (ppm)		R%		R <sub>moy</sub> %	
							Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu
6	200	180	16	5,5	28,8	167,4	0,00	0,00	100	100	100	100
					29,4	169,6	0,00	0,00	100	100		
					30,1	171,7	0,00	0,00	100	100		
					30,8	173,6	0,00	0,00	100	100		
8	300	260	25	7,7	31,5	155,5	0,00	0,00	100	100	100	100
					32,2	160,0	0,00	0,00	100	100		
					32,8	164,0	0,00	0,00	100	100		
					33,6	169,0	0,00	0,00	100	100		
10	350	300	35	9,9	34,1	148,2	0,00	0,00	100	100	100	100
					34,8	153,0	0,00	0,00	100	100		
					35,4	159,6	0,00	0,00	100	100		
					36,1	166,5	0,00	0,00	100	100		
12	410	390	45	12	36,6	142,7	0,00	0,00	100	100	100	100
					37,1	149,3	0,00	0,00	100	100		
					37,8	156,9	0,00	0,00	100	100		
					38,5	166,0	0,00	0,00	100	100		
13 , 5	310	300	50	13,5	38,8	140,2	0,00	0,00	100	100	100	100
					39,3	147,5	0,00	0,00	100	100		
					39,9	156,0	0,00	0,00	100	100		
					40,7	166,3	0,00	0,00	100	100		

Mélange de sel Fe 80 %- sel de Cu 20% C= 4ppm.

pH= 4,5

La conductivité =138,0 $\mu$ S.

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>s</sub>	T(C°)	Conductivité ( $\mu$ s/Cm)	C <sub>p</sub> (ppm)		R%		R <sub>moy</sub> %	
							Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu
6	260	250	19	5,5	38,3	112,7	0,00	0,00	100	100	100	100
					39,0	116,1	0,00	0,00	100	100		

## ANNEXES

					39,6	119,8	0,00	0,00	100	100		
					40,3	123,9	0,00	0,00	100	100		
8	350	300	25	7,5	37,7	99,97	0,00	0,00	100	100	100	100
					39,1	104,9	0,00	0,00	100	100		
					40,2	111,5	0,00	0,00	100	100		
					41,3	118,2	0,00	0,00	100	100		
10	400	300	30	9,9	35,8	86,88	0,00	0,00	100	100	100	100
					37,3	92,69	0,00	0,00	100	100		
					38,4	100,5	0,00	0,00	100	100		
					39,6	110,0	0,00	0,00	100	100		
12	500	490	43	11,9	40,0	85,67	0,00	0,00	100	100	100	100
					40,9	94,38	0,00	0,00	100	100		
					42,0	104,8	0,00	0,00	100	100		
					42,9	115,2	0,00	0,00	100	100		
13,5	250	200	50	13,5	43,1	90,06	0,00	0,00	100	100	100	100
					43,6	98,27	0,00	0,00	100	100		
					44,1	108,5	0,00	0,00	100	100		
					44,6	116,0	0,00	0,00	100	100		

Mélange de sel Fe 80 %- sel de Cu 20% C= 4ppm.

pH= 5,5

La conductivité =143,3µS.

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>s</sub>	T(C°)	Conductivité (µs/Cm)	C <sub>p</sub> (ppm)		R%		R <sub>moy</sub> %	
							Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu
6	250	230	15	5,5	27,9	89,51	0,00	0,00	100	100	100	100
					28,6	93,71	0,00	0,00	100	100		
					29,2	98,90	0,00	0,00	100	100		
					30,0	104,0	0,00	0,00	100	100		
8	340	300	25	7,9	30,7	82,50	0,00	0,00	100	100	100	100
					31,3	88,16	0,00	0,00	100	100		
					32,1	94,78	0,00	0,00	100	100		
					32,8	102,1	0,00	0,00	100	100		
10	400	390	34	9,9	33,6	81,78	0,00	0,00	100	100	100	100
					34,1	87,23	0,00	0,00	100	100		
					34,8	95,31	0,00	0,00	100	100		
					35,5	105,3	0,00	0,00	100	100		
12	450	400	40	12	36,1	79,19	0,00	0,00	100	100	100	100
					36,7	87,39	0,00	0,00	100	100		
					37,4	97,15	0,00	0,00	100	100		
					38,1	109,5	0,00	0,00	100	100		
13,5	400	390	50	13,5	38,6	80,84	0,00	0,00	100	100	100	100
					39,2	90,91	0,00	0,00	100	100		
					39,8	101,2	0,00	0,00	100	100		
					40,5	115,3	0,00	0,00	100	100		

Mélange de sel Fe 60 %- sel de Cu 40% C= 4ppm.

## ANNEXES

pH= 6,5

La conductivité =94,3µS.

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>S</sub>	T(C°)	Conductivité (µs/Cm)	C <sub>p</sub> (ppm)		R%		R <sub>moy</sub> %	
							Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu
6	200	150	20	5,5	28,0	38,90	0,00	0,00	100	100	100	100
					28,8	41,72	0,00	0,00	100	100		
					29,4	44,97	0,00	0,00	100	100		
					30,1	50,46	0,00	0,00	100	100		
8	250	210	30	7,7	30,9	37,69	0,00	0,00	100	100	100	100
					31,6	41,43	0,00	0,00	100	100		
					32,3	45,83	0,00	0,00	100	100		
					33,1	51,19	0,00	0,00	100	100		
10	390	300	49	9,9	33,8	37,94	0,00	0,00	100	100	100	100
					34,4	42,56	0,00	0,00	100	100		
					35,1	48,28	0,00	0,00	100	100		
					35,9	55,97	0,00	0,00	100	100		
12	390	300	47	12	36,4	38,99	0,00	0,00	100	100	100	100
					37,0	44,80	0,00	0,00	100	100		
					37,7	52,30	0,00	0,00	100	100		
					38,7	62,59	0,00	0,00	100	100		
13,5	400	350	55	13,5	38,7	41,13	0,00	0,00	100	100	100	100
					39,4	48,55	0,00	0,00	100	100		
					40,0	56,68	0,00	0,00	100	100		
					40,7	63,47	0,00	0,00	100	100		

Mélange de sel Fe 60 %- sel de Cu 40% C= 4ppm.

pH= 4,5

La conductivité =118,0µS.

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>S</sub>	T(C°)	Conductivité (µs/Cm)	C <sub>p</sub> (ppm)		R%		R <sub>moy</sub> %	
							Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu
6	160	150	20	5,5	30,1	70,42	0,00	0,00	100	100	100	100
					30,9	74,03	0,00	0,00	100	100		
					31,7	77,60	0,00	0,00	100	100		
					32,4	81,61	0,00	0,00	100	100		
8	230	200	30	7,8	33,1	64,45	0,00	0,00	100	100	100	100
					33,8	68,85	0,00	0,00	100	100		
					34,5	74,17	0,00	0,00	100	100		
					35,3	80,43	0,00	0,00	100	100		
10	300	240	40	9,9	35,7	61,58	0,00	0,00	100	100	100	100
					36,3	67,36	0,00	0,00	100	100		
					37,0	74,47	0,00	0,00	100	100		
					37,8	82,99	0,00	0,00	100	100		
12	340	300	50	12	38,2	60,07	0,00	0,00	100	100	100	100
					38,8	67,14	0,00	0,00	100	100		
					39,5	75,88	0,00	0,00	100	100		

## ANNEXES

					40,2	85,00	0,00	0,00	100	100		
13 , 5	350	300	65	13,5	40,5	60,42	0,00	0,00	100	100	100	100
					41,1	68,15	0,00	0,00	100	100		
					41,8	78,38	0,00	0,00	100	100		
					42,3	80,28	0,00	0,00	100	100		

Mélange de sel Fe 60 %- sel de Cu 40% C= 4ppm.

pH= 3,6

La conductivité =153,4 $\mu$ S.

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>S</sub>	T(C°)	Conductivité ( $\mu$ S/Cm)	C <sub>p</sub> (ppm)		R%		R <sub>moy</sub> %	
							Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu
6	400	360	20	5,2	36,8	127,5	0,00	0,00	100	100	100	100
					37,6	129,1	0,00	0,00	100	100		
					38,3	133,2	0,00	0,00	100	100		
					39,0	138,3	0,00	0,00	100	100		
8	500	450	30	7,5	39,4	119,0	0,00	0,00	100	100	100	100
					40,1	123,6	0,00	0,00	100	100		
					40,7	128,7	0,00	0,00	100	100		
					41,4	135,2	0,00	0,00	100	100		
10	600	550	40	9,8	41,6	112,8	0,00	0,00	100	100	100	100
					42,2	119,2	0,00	0,00	100	100		
					42,9	126,7	0,00	0,00	100	100		
					43,4	132,6	0,00	0,00	100	100		
12	650	600	50	11,9	41,2	116,2	0,00	0,00	100	100	100	100
					41,9	109,9	0,00	0,00	100	100		
					42,5	115,3	0,00	0,00	100	100		
					43,0	128,4	0,00	0,00	100	100		
13 , 5	500	430	55	13,5	43,3	98,61	0,00	0,00	100	100	100	100
					43,5	103,3	0,00	0,00	100	100		
					43,6	109,5	0,00	0,00	100	100		
					43,7	112,2	0,00	0,00	100	100		

Mélange de sel Fe 20 %- sel de Cu 80% C= 4ppm.

pH= 4,9

La conductivité =116,6 $\mu$ S.

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>S</sub>	T(C°)	Conductivité ( $\mu$ S/Cm)	C <sub>p</sub> (ppm)		R%		R <sub>moy</sub> %	
							Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu
6	210	200	10	5,5	26,9	85,37	0,00	0,00	100	100	100	100
					28,3	88,62	0,00	0,00	100	100		
					29,4	92,30	0,00	0,00	100	100		
					30,5	96,35	0,00	0,00	100	100		
8	300	260	20	7,8	31,7	79,12	0,00	0,00	100	100	100	100
					32,7	83,61	0,00	0,00	100	100		
					33,7	88,91	0,00	0,00	100	100		
					35,0	95,20	0,00	0,00	100	100		
					35,9	77,43	0,00	0,00	100	100	100	100

## ANNEXES

10	350	300	29	9,9	37,2	85,87	0,00	0,00	100	100		
					38,3	92,98	0,00	0,00	100	100		
					39,3	100,2	0,00	0,00	100	100		
12	400	390	35	12	39,9	77,95	0,00	0,00	100	100	100	100
					40,5	42,14	0,00	0,00	100	100		
					41,5	92,47	0,00	0,00	100	100		
					42,1	95,47	0,00	0,00	100	100		
13 , 5	400	390	35	13,5	42,5	76,92	0,00	0,00	100	100	100	100
					42,7	81,24	0,00	0,00	100	100		
					43,0	85,93	0,00	0,00	100	100		
					43,2	89,31	0,00	0,00	100	100		

Mélange de sel Fe 20 %- sel de Cu 80% C= 4ppm.

pH= 3,7

La conductivité =172,0 µS.

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>S</sub>	T(C°)	Conductivité (µs/Cm)	C <sub>p</sub> (ppm)		R%		R <sub>moy</sub> %	
							Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu
6	210	200	10	5,3	36,4	151,0	0,00	0,00	100	100	100	100
					37,0	152,7	0,00	0,00	100	100		
					37,4	154,8	0,00	0,00	100	100		
					37,7	153,9	0,00	0,00	100	100		
8	300	280	20	7,9	38,0	144,8	0,00	0,00	100	100	100	100
					38,2	144,8	0,00	0,00	100	100		
					38,4	146,9	0,00	0,00	100	100		
					38,6	148,6	0,00	0,00	100	100		
10	350	300	30	10	39,1	134,9	0,00	0,00	100	100	100	100
					39,3	136,3	0,00	0,00	100	100		
					39,6	138,7	0,00	0,00	100	100		
					39,8	140,4	0,00	0,00	100	100		
12	410	400	35	12	40,1	125,8	0,00	0,00	100	100	100	100
					40,3	128,3	0,00	0,00	100	100		
					40,6	132,4	0,00	0,00	100	100		
					40,8	134,7	0,00	0,00	100	100		
13 , 5	450	400	40	13,5	41,2	128,3	0,00	0,00	100	100	100	100
					41,7	134,8	0,00	0,00	100	100		
					42,1	141,9	0,00	0,00	100	100		
					42,6	150,4	0,00	0,00	100	100		

Mélange de sel Fe 20 %- sel de Cu 80% C= 4ppm.

pH= 5,4

La conductivité =195,0µS.

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>S</sub>	T(C°)	Conductivité (µs/Cm)	C <sub>p</sub> (ppm)		R%		R <sub>moy</sub> %	
							Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu
6	200	200	12	5,5	35,7	194,8	0,00	0,00	100	100	100	100
					36,2	195,5	0,00	0,00	100	100		
					36,7	196,7	0,00	0,00	100	100		

## ANNEXES

					37,3	198,5	0,00	0,00	100	100		
8	300	260	20	7,8	37,6	182,2	0,00	0,00	100	100	100	100
					38,1	185,6	0,00	0,00	100	100		
					38,6	187,6	0,00	0,00	100	100		
					39,2	191,8	0,00	0,00	100	100		
10	350	300	29	10	39,5	173,1	0,00	0,00	100	100	100	100
					39,9	177,9	0,00	0,00	100	100		
					40,3	181,6	0,00	0,00	100	100		
					40,8	187,4	0,00	0,00	100	100		
12	400	350	35	12	41,0	167,7	0,00	0,00	100	100	100	100
					41,4	173,3	0,00	0,00	100	100		
					41,8	179,9	0,00	0,00	100	100		
					42,3	186,3	0,00	0,00	100	100		
13 , 5	450	400	40	13,5	42,4	164,3	0,00	0,00	100	100	100	100
					42,8	171,6	0,00	0,00	100	100		
					43,2	179,4	0,00	0,00	100	100		
					43,7	188,2	0,00	0,00	100	100		

Mélange de sel Fe 40 %- sel de Cu 60% C= 4ppm.

pH= 6,8

La conductivité =136,8 $\mu$ S.

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>s</sub>	T(C°)	Conductivité ( $\mu$ S/Cm)	C <sub>p</sub> (ppm)		R%		R <sub>moy</sub> %	
							Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu
6	300	290	14	5,4	22,5	58,72	0,00	0,00	100	100	100	100
					23,7	64,30	0,00	0,00	100	100		
					24,9	69,98	0,00	0,00	100	100		
					26,2	76,94	0,00	0,00	100	100		
8	400	360	21	7,6	27,5	60,47	0,00	0,00	100	100	100	100
					28,7	67,39	0,00	0,00	100	100		
					29,8	75,43	0,00	0,00	100	100		
					31,0	83,99	0,00	0,00	100	100		
10	450	400	35	9,9	31,8	62,50	0,00	0,00	100	100	100	100
					32,6	69,68	0,00	0,00	100	100		
					33,4	78,33	0,00	0,00	100	100		
					34,1	87,27	0,00	0,00	100	100		
12	500	490	40	12	34,6	64,09	0,00	0,00	100	100	100	100
					35,3	71,85	0,00	0,00	100	100		
					36,1	82,50	0,00	0,00	100	100		
					36,9	93,86	0,00	0,00	100	100		
13 , 5	500	450	50	13,5	37,3	67,21	0,00	0,00	100	100	100	100
					37,8	76,38	0,00	0,00	100	100		
					38,5	88,55	0,00	0,00	100	100		
					39,2	103,9	0,00	0,00	100	100		

Mélange de sel Fe 40 %- sel de Cu 60% C= 4ppm.

## ANNEXES

pH= 4,5

La conductivité =158,8 $\mu$ S.

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>S</sub>	T(C°)	Conductivité ( $\mu$ S/Cm)	C <sub>p</sub> (ppm)		R%		R <sub>moy</sub> %	
							Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu
6	250	240	20	5,8	36,8	110,3	0,00	0,00	100	100	100	100
					37,4	114,2	0,00	0,00	100	100		
					37,9	118,3	0,00	0,00	100	100		
					38,5	127,1	0,00	0,00	100	100		
8	310	300	29	7,5	38,8	101,1	0,00	0,00	100	100	100	100
					39,3	106,1	0,00	0,00	100	100		
					39,7	113,1	0,00	0,00	100	100		
					40,1	119,3	0,00	0,00	100	100		
10	400	350	36	10	40,6	97,74	0,00	0,00	100	100	100	100
					41,0	105,0	0,00	0,00	100	100		
					41,5	113,1	0,00	0,00	100	100		
					41,9	120,7	0,00	0,00	100	100		
12	450	400	40	12	42,2	97,96	0,00	0,00	100	100	100	100
					42,4	101,6	0,00	0,00	100	100		
					42,6	106,4	0,00	0,00	100	100		
					42,9	112,4	0,00	0,00	100	100		
13, 5	500	450	50	13,5	43,2	93,21	0,00	0,00	100	100	100	100
					43,4	99,1	0,00	0,00	100	100		
					43,8	106,5	0,00	0,00	100	100		
					43,9	110,1	0,00	0,00	100	100		

Mélange de sel Fe 40 %- sel de Cu 60% C= 4ppm.


pH= 3,7

La conductivité =197,0 $\mu$ S.


P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>S</sub>	T(C°)	Conductivité ( $\mu$ S/Cm)	C <sub>p</sub> (ppm)		R%		R <sub>moy</sub> %	
							Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu
6	250	240	12	5,7	29,0	172,1	0,00	0,00	100	100	100	100
					29,7	175,9	0,00	0,00	100	100		
					30,4	176,2	0,00	0,00	100	100		
					31,2	180,2	0,00	0,00	100	100		
8	310	300	20	7,8	31,8	157,3	0,00	0,00	100	100	100	100
					32,4	160,5	0,00	0,00	100	100		
					33,1	166,6	0,00	0,00	100	100		
					33,8	174,3	0,00	0,00	100	100		
10	390	350	30	10	34,4	152,2	0,00	0,00	100	100	100	100
					35,0	161,5	0,00	0,00	100	100		
					35,7	169,2	0,00	0,00	100	100		
					36,3	177,2	0,00	0,00	100	100		
12	450	400	35	12	36,7	151,4	0,00	0,00	100	100	100	100
					37,3	159,3	0,00	0,00	100	100		

## ANNEXES

					37,9	167,9	0,00	0,00	100	100		
					38,6	177,7	0,00	0,00	100	100		
13,5	500	450	40	13,5	39,0	148,7	0,00	0,00	100	100	100	100
					39,6	158,3	0,00	0,00	100	100		
					40,2	167,9	0,00	0,00	100	100		
					40,9	179,2	0,00	0,00	100	100		

 concentration de Cuivre C=100ppm  
 pH= 4,4  
 La conductivité =279µS.

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>s</sub>	T	Conductivité (µS/cm)	C <sub>p</sub> (ppm)	R(%)	R <sub>moy</sub> (%)
6	300	290	12	5,4	24,4	262,8	10,69	89,31	82,32
					25,3	262,9	20,74	79,26	
					26,2	265,8	19,54	80,45	
					27,2	268,8	19,75	80,25	
8	400	350	20	7,6	28,0	257,1	21,92	78,08	78,60
					28,8	260,8	21,02	78,98	
					29,5	265,4	21,40	78,59	
					30,3	268,9	21,30	78,70	
10	450	400	30	9,8	31,0	258,3	20,92	79,09	79,65
					31,7	264,0	20,04	79,96	
					32,5	270,1	18,94	81,06	
					33,3	276,4	21,49	78,51	
12	500	480	40	12	33,9	255,3	22,09	77,91	79,63
					34,7	262,6	19,45	80,55	
					35,5	270,2	19,34	80,66	
					36,3	278,9	20,59	79,41	
13,5	550	500	45	13,5	36,5	253,3	24,70	75,30	79,75
					37,1	260,3	19,11	80,89	
					37,8	268,5	18,77	81,23	
					38,5	278,2	18,40	81,60	


 concentration de Cuivre C=100ppm  
 pH= 4,0  
 La conductivité =279µS.

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>s</sub>	T	Conductivité (µS/cm)	C <sub>p</sub> (ppm)	R(%)	R <sub>moy</sub> (%)
6	300	290	12	5,4	24,4	262,8	10,69	89,31	82,32
					25,3	262,9	20,74	79,26	
					26,2	265,8	19,54	80,45	
					27,2	268,8	19,75	80,25	
8	400	350	20	7,6	28,0	257,1	21,92	78,08	78,60
					28,8	260,8	21,02	78,98	
					29,5	265,4	21,40	78,59	
					30,3	268,9	21,30	78,70	
10	450	400	30	9,8	31,0	258,3	20,92	79,09	79,65
					31,7	264,0	20,04	79,96	
					32,5	270,1	18,94	81,06	
					33,3	276,4	21,49	78,51	




## ANNEXES

12	500	480	40	12	33,9	255,3	22,09	77,91	79,63
					34,7	262,6	19,45	80,55	
					35,5	270,2	19,34	80,66	
					36,3	278,9	20,59	79,41	
13,5	550	500	45	13,5	36,5	253,3	24,70	75,30	79,75
					37,1	260,3	19,11	80,89	
					37,8	268,5	18,77	81,23	
					38,5	278,2	18,40	81,60	

 concentration de Cuivre C=100ppm  
 pH= 3,5  
 La conductivité =279µS.


P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>s</sub>	T	Conductivité (µS/cm)	C <sub>p</sub> (ppm)	R(%)	R <sub>moy</sub> (%)
6	210	200	15	5,4	34,6	310,9	18,05	81,95	81,74
					35,3	311,9	17,86	82,13	
					35,9	321,3	19,30	80,70	
					36,1	325,4	17,81	82,19	
8	300	250	25	7,6	37,0	305,7	19,81	80,18	82,78
					37,6	308,5	15,70	84,30	
					38,2	308,7	17,23	82,77	
					38,8	311,7	16,14	83,86	
10	350	300	30	10	39,1	294,1	18,07	81,92	83,23
					39,6	298,9	14,77	85,23	
					40,1	303,4	18,20	81,80	
					40,8	310,3	16,04	83,96	
12	400	380	40	12	41,0	287,7	18,40	81,60	84,95
					41,5	298,1	14,34	85,66	
					42,0	305,2	14,16	85,84	
					42,6	314,0	13,30	86,70	
13,5	450	400	45	13,5	42,7	288,0	15,56	84,44	85,67
					43,1	295,9	14,28	85,72	
					43,6	304,3	12,88	87,11	
					44,1	314,7	14,59	85,41	

 concentration de Fer C=100ppm  
 pH= 4,6  
 La conductivité =218µS.

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>s</sub>	T	Conductivité (µS/cm)	C <sub>p</sub> (ppm)	R(%)	R <sub>moy</sub> (%)
6	200	200	9	5,5	29,6	204,7	0,00	100	100
					30,3	206,4	0,00	100	
					30,9	208,4	0,00	100	
					31,6	210,0	0,00	100	
8	300	250	19	7,8	32,2	191,2	0,00	100	100
					32,9	195,6	0,00	100	
					33,5	203,9	0,00	100	
					34,2	209,3	0,00	100	
10	350	300	25	10	34,9	186,5	0,00	100	100
					35,5	193,8	0,00	100	
					36,1	201,0	0,00	100	
					36,8	208,5	0,00	100	
12	400	350	30	12	37,3	184,3	0,00	100	100
					37,9	191,8	0,00	100	

## ANNEXES

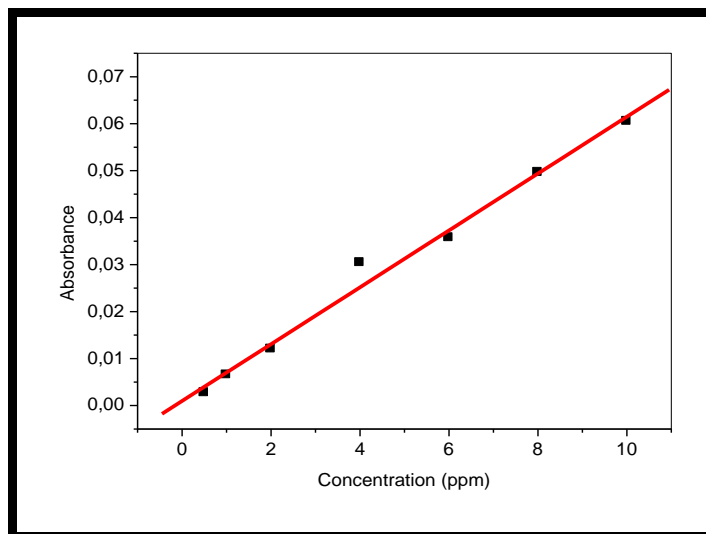
					38,5	200,5	0,00	100	
					39,1	209,2	0,00	100	
13,5	410	400	25	13,5	39,5	183,3	0,00	100	100
					40,0	191,4	0,00	100	
					40,6	200,6	0,00	100	
					41,2	211,8	0,00	100	

 concentration de Fer C=100ppm  
 pH= 6,0  
 La conductivité =218µS.

P <sub>e</sub>	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	P <sub>s</sub>	T (°C)	Conductivité (µS/cm)	C <sub>P</sub> (ppm)	R(%)	R <sub>moy</sub> (%)
6	200	200	10	5,5	35,6	211,6	0,00	100	100
					36,3	215,2	0,00	100	
					36,8	218,7	0,00	100	
					37,4	222,5	0,00	100	
8	300	250	20	7,9	37,9	200,6	0,00	100	100
					38,4	205,1	0,00	100	
					38,9	210,4	0,00	100	
					39,4	215,7	0,00	100	
10	350	300	25	10	39,8	194,4	0,00	100	100
					40,4	201,1	0,00	100	
					40,8	207,4	0,00	100	
					41,4	214,8	0,00	100	
12	400	350	30	12	41,7	190,6	0,00	100	100
					42,1	197,8	0,00	100	
					42,7	206,2	0,00	100	
					43,2	214,7	0,00	100	
13,5	410	400	35	13,5	43,4	189,6	0,00	100	100
					43,8	197,6	0,00	100	
					44,3	207,6	0,00	100	
					44,5	209,8	0,00	100	

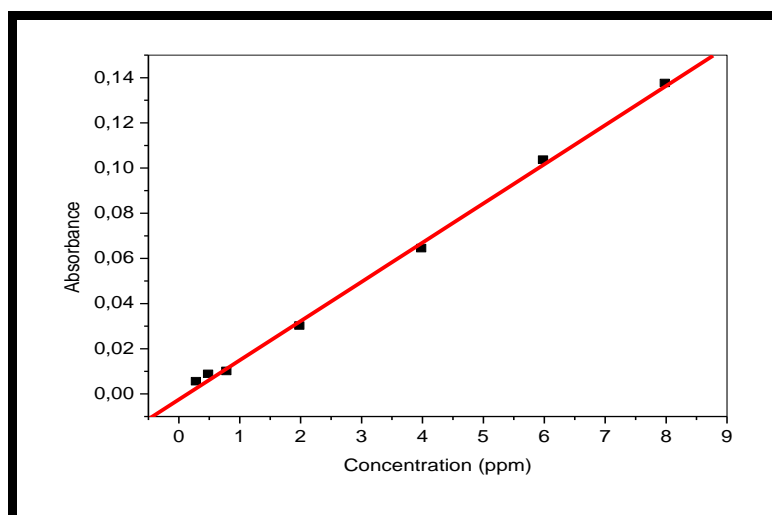
## ANNEXES

- ❖ Les courbes d'étalonnage du fer et du cuivre.



La Courbe d'étalonnage pour le Fer

$$R^2 = 0,99$$



La Courbe d'étalonnage pour le Cuivre

$$R^2 = 0,99$$

## Résumé

La présente étude, à l'échelle pilote, a consisté à optimiser les paramètres influant sur l'extraction par nanofiltration du cuivre (II) et fer(III) ainsi que leurs mélanges. Ces paramètres expérimentaux qui affectent l'extraction étaient : la concentration initiale de la solution d'alimentation, la pression et le pH.

Les résultats obtenus ont montré que par un choix approprié des paramètres expérimentaux il est possible d'extraire la totalité du fer (III), du cuivre(II) et en même temps pour un mélange de sel de Fe 50% - sel de Cu 50% de concentration totale de 4 ppm, à pH=4,5 et pression = 6 bars, ainsi qu'à n'importe quel pH mesuré dans les autres mélanges et quelque soit la pression admise pour le fer (III), à une concentration de 100 ppm pour un pH=3,3.

Les meilleurs résultats pour le cuivre (II) sont obtenus pour les différents mélanges à pression de 6 bars à des pH variables.

**Mot- clés :** Extraction, Nanofiltration, Cuivre (II), Fer(III), Mélange.

## Abstract

The present study, pilot scale, has been to optimize the influencing parameters on extraction by nanofiltration of copper (II) and iron (III) and mixtures. The effects of experimental parameters affecting the extraction were the concentration of the solution, pressure and pH.

The results obtained show that by appropriate choice of experimental parameters it is possible to extract all of the iron (III) and copper (II) at the same time to a salt mixture of Fe 50% - salt Cu50% for concentration 4 ppm, pH = 4.5 and pressure = 6 bars. For any pH measurement in the other mixture whatever the pressure admitted to the iron (III) and a concentration of 100 ppm to pH = 3.3.

The best results for the copper (II) are obtained for the various mixtures in pressure of 6 bars at varying pH.

**Keyword:** Extraction, Nanofiltration, Copper (II), iron (III), Mixture

## ملخص

هذه الدراسة تهدف إلى تحسين العوامل المؤثرة على استخلاص ثنائي النحاس و ثلاثي الحديد و المزيج منها عن طريق تقنية الترشيح الدقيق جدا، تتمثل هذه العوامل في : تركيز المحلول، الضغط، ودرجة الحموضة.

وتظهر النتائج أنه من الممكن استخراج كافة الحديد والنحاس في نفس الوقت باستخدام 50 % من ثلاثي الحديد و 50 % من ثنائي النحاس بتركيز كلي قدر ب 4 جزء في المليون، ودرجة حموضة = 4,5 وضغط = 6 بار، وفي باقي الأمزجة مهما كانت درجة الحموضة و الضغط المفروضين وعند تركيز 100 جزء في المليون و درجة الحموضة = 3,3 بنسبة لثلاثي الحديد.

ويتم الحصول على أفضل النتائج بنسبة لثنائي النحاس في مختلف الأمزجة عند ضغط 6 بار ودرجات حموضة متفاوتة .

الكلمات المفتاحية : استخلاص- تقنية الترشيح الدقيق جدا- ثلاثي الحديد- ثنائي النحاس- المزيج.