



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DEL'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

Mémoire

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité: Chimie Analytique

Par:

M^{elles} AMARA Nour El Houda & SARI Rania

Sur le thème

Sur pilote: extraction par osmose inverse de Cu(II) en milieu acétate. Optimisation du procédé.

Soutenu le Septembre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

| | | | |
|-----------------------|------------|------------------------|------------|
| Oukebdane Khalil | MCA | Université ABB Tlemcen | Président |
| Abderrahim Omar | Professeur | Université ABB Tlemcen | Examineur |
| Belhouche Nasr Eddine | Professeur | Université ABB Tlemcen | Examineur |
| DIDI Mohammed Amine | Professeur | Université ABB Tlemcen | Rapporteur |

Laboratoire des technologies de séparation et de purification (LTSP)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie

Dédicace

A Ma très chère mère

A Mon très cher papa Abderrahmane

Leurs amours, leurs encouragements, leurs affections et leurs tendresses dont ils n'avaient cessé de m'entourer tout au long de mes études.

Ils étaient les principaux stimulants dans ma réussite.

Que Dieu leur préserve la santé et leur accorde longue vie.

A Mes très chers frère: Ayoub , houssame et abdessamed

Que Dieu leur procure santé, joie et succès.

*Au membres de ma belle famille ' **Bouchenak kheladi** ' .*

Que Dieu leur préserve la santé, le bonheur et le succès.

A toute ma famille et tous mes ami(e)s.

AMARA Nour el Houda



Dédicace

A Ma très chère mère

A Mon très cher père

Leurs amours, leurs encouragements, leurs affections et leurs tendresses dont ils n'avaient cessé de m'entourer tout au long de mes études.

Ils étaient les principaux stimulants dans ma réussite.

Que Dieu leur préserve la santé et leur accorde longue vie.

A Mon très chers frère

Que Dieu lui procure santé, joie et succès.

A toute ma famille et tous mes ami(e)s.

Je tiens à remercier chaleureusement toutes les personnes qui, de près ou de loin ont contribué à l'accomplissement de ce manuscrit

SARI Rania

Remerciements

Nous tenons à rendre grâce à DIEU qui nous a donné la force et les capacités pour réaliser ce travail, et à exprimer notre profonde et sincère gratitude à tous ceux qui, de près ou de loin, ont œuvré pour la réalisation de ce manuscrit.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification « **L.T.S.P** » de l'Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen, sous la direction de monsieur **Mohamed Amine DIDI**, Professeur à l'Université de Tlemcen. Que notre encadreur veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde gratitude pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire et la sollicitude constante qu'il nous a témoigné lors de l'accomplissement de ce travail. Nous le remercions d'avoir pris en charge avec efficacité et ténacité le suivi de ce travail. Nous lui exprimons notre profonde gratitude pour le soutien scientifique qu'il nous a accordé, mais surtout pour sa disponibilité toutes les fois que le besoin se faisait sentir, pour l'écoute consentie et la clarté de ces relations humaines.

J'adresse également mes remerciements à **Mr Oukebdane Khalil** maître de conférences A à l'Université de Tlemcen de nous avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Que nos examinateurs **Mr Abderrahim Omar et Mr Belkhouche Nasr Eddine** professeurs à l'Université de Tlemcen reçoivent par ces mots, nos remerciements pour avoir agréablement accepté de juger ce travail.

Nous remercions infiniment **Melle Aoufi Boutheyna** pour son soutien et son orientation, ainsi que pour tous ses conseils.

Un grand merci, tous les enseignants du laboratoire «LTSP», pour la sympathie qu'ils nous ont témoignée pendant ces deux années d'études de master. Je vous dois une grande considération pour votre franche collaboration et votre esprit de convivialité présent dans nos relations le long de ces études.

Résumé

Liste des figures

Table des matières

| | |
|---|---|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I | |
| I. Introduction | 3 |
| II. Historique sur les techniques membranaires..... | 3 |
| III. Définition | 3 |
| IV. Types de membranes | 3 |
| 1. Membrane organique..... | 3 |
| 2. Membrane inorganique | 3 |
| 3. Membrane poreuse..... | 3 |
| 4. Membrane dense..... | 4 |
| 5. Membrane asymétrique | 4 |
| 6. Membrane composite | 4 |
| V. Types de modules | 4 |
| 1. Les modules tubulaires | 4 |
| 2. Les modules fibres creuses | 5 |
| 3. Les modules plans..... | 5 |
| 4. Les modules spiraux..... | 6 |
| VI. Les techniques de filtration membranaires..... | 7 |
| 1. Microfiltration (MF)..... | 7 |
| 2. Ultrafiltration (UF)..... | 7 |
| 3. Nanofiltration (NF) | 7 |
| 4. Osmose inverse (OI)..... | 7 |
| VII. Principe de séparation membranaire | 8 |

| | |
|---|----|
| 1. Ecoulement frontal..... | 8 |
| 2. Ecoulement tangentiel..... | 9 |
| VIII. Grandeurs caractéristiques des membranes..... | 9 |
| A. Caractéristiques physiques..... | 9 |
| B. Caractéristiques chimiques..... | 10 |
| IX. Principe de colmatage..... | 10 |
| X. Nettoyage des membranes..... | 11 |
| 1. Nettoyage par contre-pression..... | 11 |
| 2. Nettoyage chimique..... | 11 |
| Références..... | 12 |

Chapitre II

| | |
|---|----|
| I. Historique..... | 14 |
| II. Généralités..... | 14 |
| III. Utilisations du cuivre..... | 16 |
| IV. Le cuivre II (Cu ²⁺)..... | 17 |
| V. Toxicité..... | 18 |
| Références..... | 19 |

Chapitre III

| | |
|------------------------------------|----|
| I. Introduction..... | 21 |
| II. Les réactifs chimiques..... | 21 |
| III. Appareillage..... | 21 |
| IV. Préparation des solutions..... | 21 |
| V. Méthodes d'analyse..... | 22 |
| VI. Etude sur le pilote..... | 24 |

Chapitre IV

| | |
|----------------------|----|
| I. Introduction..... | 26 |
|----------------------|----|

| | | |
|------|--|----|
| II. | Analyse par UV-visible | 26 |
| III. | Etude de la prédominance des espèces | 27 |
| IV. | Extraction de Cu (II) par Osmose inverse | 27 |

Conclusion générale

Résumé

La détermination du volume de la contamination métallique, à l'échelle de traces, des échantillons environnementaux est d'actualité. La filtration membranaire s'avère une technique très utile pour l'élimination des métaux lourds. La méthodologie appliquée se base sur l'utilisation d'une membrane semi-perméable dont la solution d'alimentation est pressée.

Ainsi, l'objectif de ce travail porte sur l'extraction par osmose inverse des ions Cu^{2+} en milieu acétate. L'étude expérimentale a permis d'illustrer l'influence de ces paramètres qui étaient : la concentration initiale de la solution d'alimentation, la pression et le pH ; et de déterminer les conditions optimales d'extraction des ions cuivrique. Les résultats ont montré que la rétention de Cu (II) est optimale dans les conditions suivantes : une concentration de 50 ppm et quelque soit la pression admise et $\text{pH} = 3,05$

Mot- clés : Extraction, osmose inverse, Cuivre (II), optimisation.

Abstract

The determination of metallic contamination extent at trace levels in environmental samples is topical. The reverse osmosis turns out a very useful technique for the removal of heavy metals. The methodology is based on the use of a semi permeable membrane in which an alimentation solution is pressed.

Thus, the objective of this work is based on the reverse osmosis extraction of Cu^{2+} ions in acetate medium. The experimental studies have allowed the determination of optimum cupric ions extraction conditions. The results showed that the retention of Cu (II) is realized in the following conditions: $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 50\text{ppm}$, $\text{pH} = 3,05$ and whatever the pressure allowed .

Keywords: Extraction, reverse osmosis, Cupric (II), optimization.

ملخص

أصبح تحديد مدى التلوث في مستويات ضئيلة جدا في العينات البيئية حديث اليوم. تعتبر تقنية الاستخلاص عن طريق التناضح العكسي تقنية جد واعدة للتخلص من المعادن الثقيلة. تقوم هذه المنهجية على استعمال غشاء شبه نفاذي حيث يضغط عبره المحلول الابتدائي.

و بالتالي فان الهدف من هذا العمل يتعلق باستخلاص ايونات النحاس. وقد أوضحت الدراسة التجريبية تأثير العوامل التالية على عملية الاستخلاص : التركيز، الضغط ودرجة الحموضة. كما بينت ان الحصول على احسن النتائج كان وفق الشروط التالية :

تركيز 50ppm ودرجة حموضة 3.05 مهما كان الضغط المطبق .

الكلمات المفتاحية : الاستخلاص ، التناضح العكسي ، ثنائي النحاس .

Liste des figures

Figure 1: Les modules tubulaires

Figure 2 : Les modules fibres creuses

Figure 3 : Les modules plans

Figure 4 : Les modules spiralés

Figure 5 : Schéma du principe d'osmose inverse

Figure 6 : Schéma de la filtration frontale

Figure 7: Schéma de la filtration tangentielle

Figure 8 : Utilisation du cuivre.

Figure 9 : Spectre Uv-Visible de PAN (1) et de son complexe avec Cu(II)

Figure 10 : Schéma de principe

Figure 11 : Courbe donnant l'Absorbance en fonction des concentrations de Cu (II)

Figure 12 : Fractions d'espèces du Cuivre en fonction du pH

Figure 13 : Variation du flux du perméat en fonction de la pression, pH=6,5.

Figure 14 : Variation de la rétention du cuivre en fonction du pH. $[Cu]_0 = 50$ ppm.

Figure 15 : Variation de la rétention du cuivre en fonction du pH. $[Cu]_0 = 75$ ppm

Figure 16 : Variation de la rétention du cuivre en fonction de la pression $pH_i=3,05$ $[Cu]_0=50$ ppm.

Figure 17 : Variation de la rétention du cuivre en fonction de la pression $pH_i=4,03$ $[Cu]_0=50$ ppm.

Figure 18 : Variation de la rétention du cuivre en fonction de la pression $pH_i=5,08$ $[Cu]_0=50$ ppm.

Figure 19 : Variation de la rétention du cuivre en fonction de la pression $pH_i=3,05$ $[Cu]_0=75$ ppm.

Figure 20 : Variation de la rétention du cuivre en fonction de la pression $pH_i=4,03$ $[Cu]_0=75$ ppm.

Figure 21 : Variation de la rétention du cuivre en fonction de la pression $pH_i=5,08$ $[Cu]_0=75$ ppm.

Figure 22 : Effet du pH sur la conductivité, $[Cu]_0=50$ ppm

Figure 23 : Effet du pH sur la conductivité, $[Cu]_0=75$ ppm

Figure 24 : Effet de la pression sur la température, $[Cu]_0=50$ ppm

Figure 25 : Effet de la pression sur la température, $[Cu]_0=50$ ppm

Introduction générale

Le cuivre est un métal de transition. C'est un oligo-élément. Il est indispensable à la vie en faible quantité, et toxique en quantité plus importante. On peut trouver le cuivre sous forme de métal.

C'est un des rares métaux existant à l'état natif, cependant il est majoritairement présent sous la forme de minerais. La majorité du cuivre rejeté dans l'eau est sous forme particulaire et tend à se déposer, à précipiter ou à s'adsorber à la matière organique, au fer hydraté, aux oxydes de manganèse ou aux argiles. Les apports de cuivre anthropique ont principalement pour origine : les activités industrielles qui émettent majoritairement dans les eaux et les sols.

Différentes techniques permettent le traitement ou la récupération du cuivre présent dans les rejets industriels. Selon la teneur de cuivre en solution, il convient de concentrer le cuivre avant de procéder à sa récupération.

Depuis le début du dernier siècle, la population mondiale a triplé et la consommation d'eau a sextuplé, et ainsi les besoins en eau ont augmenté à une vitesse vertigineuse. Le constat est là, malheureusement, dans certaines régions de notre planète, les ressources en eau conventionnelle ont été épuisées depuis des décennies. Devant une telle situation, certains pouvoirs publics ont été obligés à recourir à l'exploitation des eaux non conventionnelles, pour pouvoir répondre à une demande en eau sans cesse croissante.

Les opérations de séparation par membranes sont bien placées pour aider à résoudre ces problèmes. En effet, comme les membranes jouent le rôle de barrière physique, elles produisent avec une grande fiabilité une eau de qualité pour la consommation humaine et l'industrie.

Ces techniques se différencient principalement par la taille des particules qu'elles arrêtent. Le cas extrême est l'osmose inverse qui arrête tous les solutés contenus dans l'eau mais laisse passer le solvant, permet de séparer les différents types de polluants dans l'eau usée à travers une membrane semi-perméable, sous l'effet de la pression.

Ce travail est articulé et présentée en quatre chapitres comme suit :

Premier chapitre est consacré aux généralités sur les membranes et les modules membranaires. Tout d'abord, nous présentons les principaux types de membranes et modules présents sur le marché, la classification des membranes ainsi leurs caractéristiques, et leur principe de séparation avec principe de colmatage et nettoyage.

Le deuxième chapitre est consacré sur les généralités sur le cuivre et son utilisation dans le monde actuel, et sa toxicité.

Le troisième chapitre se porte sur la pratique, étude sur le pilote avec son mode de fonctionnement, méthodes d'analyse et la préparation des solutions.

Le quatrième chapitre discute les résultats obtenus, en variant les 3 paramètres suivants : pH, concentration, et pressions et de conclure sur le travail.

Chapitre I

Les procédés membranaires

I. Introduction

La technologie membranaire est devenue une véritable technologie de séparation pendant cette dernière décennie, ce terme technologie membranaire est un terme générique pour différents procédés de séparations très caractéristiques, tels que les traitements d'eaux souterraines, usées ou de surface.

Actuellement les membranes sont en tête d'avancement avec les autres techniques conventionnelles pour ses principaux avantages tel que: nécessite moins de produits chimiques, et consomme moins d'énergie et la conduction facile et bien arrangé.

II. Historique sur les techniques membranaires

Les procédés membranaires, industrialisés au début des années soixante, se développent rapidement. Les membranes présentes sont adaptées à plusieurs procédés de séparations [1].

III. Définition

Une membrane est définie comme un mur sélective de diamètre variant de quelques centaines de nanomètres jusqu'à quelques centaines de millimètres. Elle sépare, concentre ou isole des particules; la séparation membranaire est très introduite dans l'adoucissement, le traitement des effluents et le dessalement [2].

IV. Types de membranes

1. **Membrane organique:** Se sont des membranes fabriquées à base de polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfone, polyamide...). La qualité est de leur confère une adaptabilité importante aux divers applications.

La membrane organique est très introduite pour la microfiltration et l'ultrafiltration.

2. **Membrane inorganique:** Ces membranes sont fabriquées à partir des métaux minéraux principalement les matières céramiques, métal fritté, et le verre.

Ces membranes ont une sélectivité élevée et sont perméables. Elles possèdent aussi une bonne résistance chimique, mécanique et thermique [3].

3. **Membrane poreuse:**

- ❖ Membrane microporeuse et mésoporeuse:
Leur structure est solide et contenant des pores, généralement le diamètre est compris entre 100 nm et 10 μm , utilisée pour la microfiltration [4].
 - ❖ Membrane macroporeuse:
Le diamètre des pores est supérieur à 100nm. Le mécanisme de transfert de masse pour le solvant est dans le sens de convection sous l'effet de pression, et pour les solutés qui ont des diamètres inférieurs à celles des pores qui passeront à travers la membrane [5].
4. **Membrane dense**: Toutes membranes denses n'ont pas de porosité libre, en présence du solvant les pores se gonflent, implique que le solvant traverse la membrane sans entraîner les solutés. La membrane dense perd ses propriétés osmotiques en passant par le séchage [6].
 5. **Membrane asymétrique**: Ce type de membrane est préparé en une seule étape avec le même matériau, qui contient une couche appelée « peau » d'épaisseur de 0,1 μm posée sur un support épais et poreux [4].
 6. **Membrane composite**: Ces membranes sont des membranes à structures asymétriques, formées par des verres inorganiques, elles fonctionnent différemment par rapport à l'osmose inverse ou à la perméation de gaz [7].

V. Types de modules

On a quatre types de modules:

1. Les modules tubulaires

Ils ont un grand avantage sur la facilité d'utilisation et de nettoyage assez simple, par contre ce sont de grands consommateurs d'énergie pour une très faible surface d'échange par unité de volume.

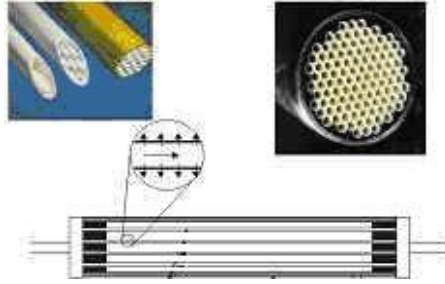


Figure 1. Les modules tubulaires

2. Les modules fibres creuses

Ces modules rassemblent un ensemble de fibres creuses de diamètre inférieur au micromètre, en un faisceau.

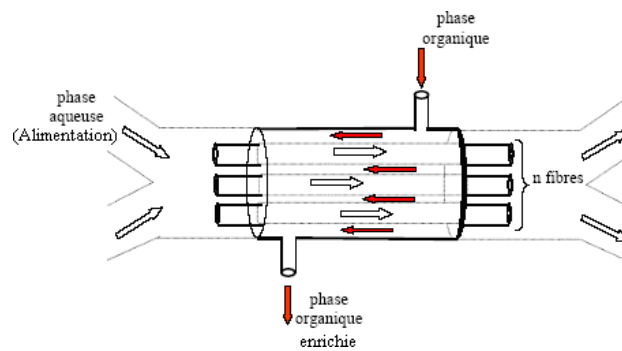


Figure 2. Les modules fibres creuses

3. Les modules plans

Les modules plans sont les plus anciens et les plus simples, les membranes sont classées en mille-feuilles séparées par des cadres intermédiaires qui assurent le passage des fluides.

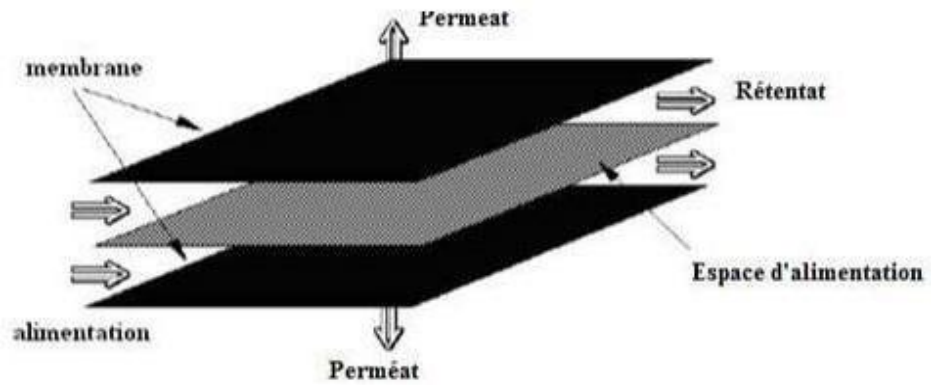


Figure 3. Les modules plans

4. Les modules spiraux

Les modules spiraux sont des membranes planes enroulées sur elles-mêmes formant un cylindre multicouches autour d'un tube poreux qui recueille le perméat, la solution d'alimentation circule dans le module suivant un chemin axiale, et le perméat sort du tube poreux en passant déjà par le chemin spiralé.

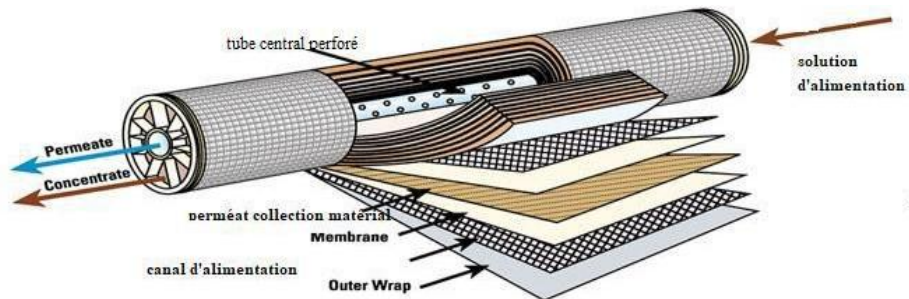


Figure 4. Les modules spiraux

VI. Les techniques de filtration membranaires

1. Microfiltration (MF)

La Microfiltration est un procédé à basse pression permettant de séparer des composés dont leur poids moléculaire est grand, la taille des particules est comprise entre 0,1 et 10 μm , cette technique joue le rôle de tamis [8].

2. Ultrafiltration (UF)

L'Ultrafiltration est un procédé de séparation sélective utilisé pour concentrer et purifier les composés de poids moléculaire moyen ou fort tels que les protéines de lait ou végétales, les glucides, la porosité de la membrane est située entre 1 et 100 nm, cette technique est située entre la nanofiltration et la microfiltration [9].

3. Nanofiltration (NF)

La nanofiltration (NF) est le dernier développement des applications des membranes, elle se situe entre l'Ultrafiltration et l'Osmose Inverse. Elle est conçue pour obtenir une séparation très spécifique de composés à faible poids moléculaire, utilisée dans la décoloration, purification d'eau, elle permet la séparation des composants en solution dont la taille est inférieure à 0,001 μm [10].

4. Osmose inverse (OI)

L'Osmose Inverse est un procédé haute pression, énergétiquement performant, utilisé pour l'élimination de l'eau par concentration de composés à faible poids moléculaire. L'osmose inverse est utilisée pour la production d'eau ultra-pure, le dessalement des eaux de mer et des eaux saumâtres. Ce procédé utilise des membranes denses qui laissent passer uniquement le solvant et qui retiennent les sels. La filtration se fait par un mécanisme de solubilisation-diffusion donnant un flux du perméat qui est résultant à la pression appliquée supérieure à la pression osmotique [11].

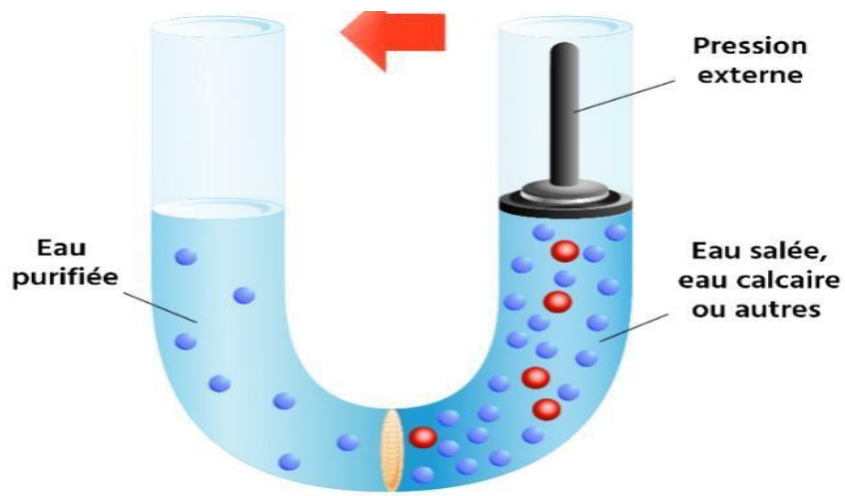


Figure 5. Schéma du principe d'osmose inverse

VII. Principe de séparation membranaire

1. Ecoulement frontal

Ce type de filtration colmate rapidement et entièrement la membrane à cause de la solution à filtrer qui circule perpendiculairement à la membrane, implique une diminution du flux [12].

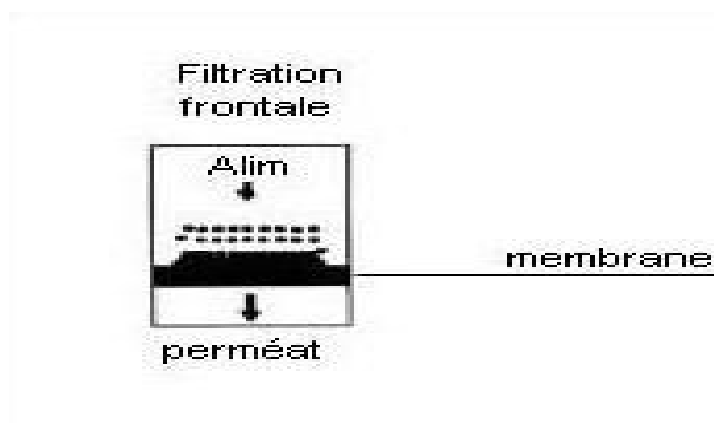


Figure 6. Schéma de la filtration frontale

2. Ecoulement tangentiel

Ce type de filtration est moins important du point de vue accumulation des particules à la surface de la membrane par rapport à la filtration frontale, cela est dû à l'écoulement qui circule parallèlement à la membrane [12].

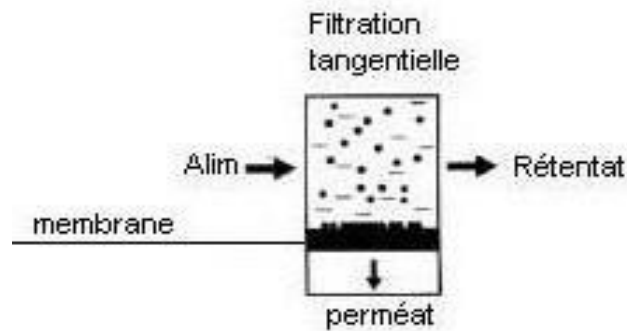


Figure 7. Schéma de la filtration tangentielle

VIII. Grandeurs caractéristiques des membranes

A. Caractéristiques physiques

- Sélectivité d'une membrane: définie par le taux de rejet de l'espèce, afin que ce dernier soit retenu par la membrane.

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

- Seuil de coupure: définie par la masse molaire du plus petit composé modèle retenu à 95% par la membrane [13].
- Perméabilité d'une membrane: est une caractéristique intrinsèque de la membrane dépendante de sa structure.
- La résistance: définie par R_m

$$Rm = \frac{S\Delta Pm}{Qp} \quad (2)$$

- La durée de vie: la durée maximale où la membrane ne sera plus performante
- Taux de conversion:

$$Y = \frac{Qp}{Qf} \quad (3)$$

B. Caractéristiques chimiques:

- Hydrophobie et hydrophilie: l'hydrophobie concerne les membranes organiques et l'hydrophilie concerne les membranes polaires ou portant des groupements ionisés [14].
- Charge électrique de surface:
 - ❖ Les membranes organiques peuvent être chargées négativement ou positivement selon le groupement porté (basiques ou acides).
 - ❖ Les membranes inorganiques dépendent du pH grâce à leurs surfaces amphotères [15].

IX. Principe de colmatage

Le colmatage est un problème déjà rencontré sur les installations de production ou de traitement des eaux et qui limite les performances des membranes. Le colmatage résulte de l'accumulation de matières à la surface de la membrane ce qui implique la diminution du flux d'eau à traiter et/ou l'augmentation des pressions à appliquer [16].

On distingue alors deux types de colmatages: colmatage réversible qui se fait par un nettoyage hydraulique, par contre le colmatage irréversible se fait par un lavage chimique.

De nombreux mécanismes sont la cause du colmatage:

- ✓ Le phénomène de polarisation de concentration: c'est l'accumulation de solutés à la surface de la membrane sous l'effet du flux de solvant, cela crée le gradient de concentration qui génère le flux de diffusion par opposition au flux de convection [17].

- ✓ L'adsorption: cela résulte de la présence d'affinité entre la surface de la membrane et l'espèce, ceci s'explique par des interactions physico-chimiques à la surface de la membrane [18].
- ✓ 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 [19].
- ✓ Blocage des pores: blocage de quelques pores et d'autres non, dans un mode dynamique [20].

X. Nettoyage des membranes

- 1. Nettoyage par contre-pression:** en faisant passer un volume qui circule inversement du sens de filtration, dans de nombreux cas, élimine une partie des dépôts, pour cela sa consiste à employer une pression orientée du circuit du perméat vers le circuit du retentât.

- 2. Nettoyage chimique:** dans la plupart des cas, on constate un colmatage progressif des membranes avec le temps, même avec des conditions opératoires adéquates et un prétraitement bien conçu, le nettoyage chimique est important pour chaque procédé d'extraction pour garder les performances nominales de la membrane [21].

Références

1. M. Baghdad , M.A Didi, D. Villemin. « Factorial design in optimization of extraction procedure for copper (II) using Aliquat 336 and Tri-n-butylphosphate based supported liquid membrane ». *Desalination and Water Treatment* 2014. 52 (16&18): 3237–3245.
2. L. Jens, B. Adams, M. Okazaki, A. Sharpe. « Concept de pointe pour le traitement de l'eau: la technologie de séparation mixte osmose inverse et échange d'ions ». *L'Eau, l'industrie, les nuisances* 2013. n° 358: 69–72.
3. L. Cot, « Les membranes inorganiques: une nouvelle classe de matériaux céramiques ». *Journal de chimie physique* 1991. 88: 2083–2095.
4. Roy, Arup, J. Bhattacharya. « A binary and ternary adsorption study of wastewater Cd (II), Ni (II) and Co (II) by γ -Fe₂O₃ nanotubes ». *Separation and Purification Technology* 2013. 115: 172–179.
5. M. Abdul Wahab, Y. H. Teow, W. L. Ang, Y. T. Chung, D. L. O. Radcliffe, N. Hilal. « Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects ». *Desalination* 2015. 356: 226–254.
6. Gh. Cristina-Veronica, P. Mikulášek. « Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration ». *Desalination* 2014. 343: 67–74.
7. Robeson, Loyd M. « Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes ». *Journal of membrane science* 1991. 62 (2): 165–185.
8. A.R. Ben. « Microfiltration tangentielle ». *La Houille Blanche*, 1986. n° 7&8: 547–558.
9. N. Belkhouche, M. A. Didi, S. Taha, N. BenFarès. «Zinc rejection from leachate solutions of industrial solid waste—effects of pressure and concentration on nanofiltration membrane performance». *Desalination* 2009. 239 (1&3): 58–65.
10. M. Courtie, T. Nharingo. «Competitive adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ ions onto *Eichhorniacrassipes* in binary and ternary systems ». *Bioresource technology* 2010. 101 (3): 859–864.
11. Gaid, Kader, Yvan Treal. «Le dessalement des eaux par osmose inverse: l'expérience de Véolia Water ». *Desalination* 2007. 203 (1&3): 1–14.
12. M. Gonthier, Y. Gonthier, P. Boldo, A. Bernis, J. Vendel. « Filtration tangentielle des gaz étude de la formation du dépôt ». *Powder technology* 1992. 71 (3): 263–272.
13. S. Chemla , M. Sghyar, M. Rafiq, A. Larbot, L. Cot. «Elaboration de membranes de spinelle de cobalt CoAl₂O₄ et de spinelle de manganèse MnAl₂O₄ pour l'ultrafiltration». *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 2000. 25: 577–582. Elsevier.

14. F.Linhua, J.L. Harris, F.A. Roddick, N. A. Booker. «Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes». *Water Research* 2001. 35 (18): 4455–4463.
15. F, P, A.Szymczyk. « Caractérisation des propriétés électriques des parois de pores d'une membrane ». *Comptes Rendus Chimie* 2002. 5 (6&7): 493–505.
16. A. Massé. « Bioréacteur à membranes immergées pour le traitement des eaux résiduaires urbaines: spécificités physico-chimiques du milieu biologique et colmatage ». PhD Thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse. 2004. (61-83)
17. Cooke, B. A. « Concentration polarization in electro dialysis—II. Systems with natural convection ». *ElectrochimicaActa* 1961. 4 (2&4): 179–193.
18. Saravia, F., F. H. Frimmel. «Role of NOM in the performance of adsorption-membrane hybrid systems applied for the removal of pharmaceuticals ». *Desalination* 2008. 224 (1&3): 168–171.
19. Madaio, Michael P., David J. Salant, Stephen Adler, Christine Darby, William G. Couser. « Effect of antibody charge and concentration on deposition of antibody to glomerular basement membrane ». *Kidney international*. 1984. 26 (4): 397–403.
20. Le, M. S, J. A. Howell. «Alternative model for ultrafiltration». *Chemical engineering research & design*.1984. 62 (6): 373–380.
21. K.Kecili, H. Habarou, H.Suty, J.PhCroué, et M.Pontié. « Approche analytique intégrée du colmatage de membranes MF–UF par les matières organiques naturelles (MON). Partie 1: Caractérisations in situ et modèles de colmatage ». *Comptes Rendus Chimie* .2006. 9 (9): 1178–1191.
22. Levich, B. 1947. « The theory of concentration polarisation ». *Discussions of the Faraday Society*1:37–49.

Chapitre II

Le cuivre

I. Historique

Le cuivre est largement répandu depuis de nombreuses années à cause de ses multiples propriétés. Les premières applications du cuivre remontent à la production d'articles comme des pointes de flèches à la préhistoire, cela veut dire environ de 5000 ans avant Jésus-Christ. Puis l'âge de bronze (fer-blanc et le cupro-alliage) vers 3500 avant l'ère chrétienne avec plusieurs usages de cet assemblage à partir d'outils à des objets de fioriture [1].

A l'époque, on peut détecter le cuivre dans plusieurs engins comme les boussoles, les balances et les montres. Comme décoration on trouve des métaux à l'état natif y compris le cuivre, l'Or et l'Argent [2].

Le cuivre natif était le seul utilisé, il est provenu de différents sites tels que Chypre (Cyprium, d'où le cuivre a pris son nom), le Kurdistan, au nord de l'Irak ou le Sinaï. Le façonnage et la réalisation des objets simples tels que des épingles, des clous, des pendentifs..., est possible grâce à la souplesse du cuivre, cela se fait par percussion [3].

La statue d'Hélios, érigé en 290 avant J.C, est l'une des sept merveilles du monde, fut effectuée en tambourinant des feuilles de cuivre sur des moules de bois [4].

On trouve le cuivre sous forme d'alliages puisque ses minerais contenaient nativement plusieurs impuretés. Parmi les alliages, on mentionne: le cuivre à l'arsenic ensuite le bronze (alliage cuivre-étain) qui était disponible chez les Sumériens, donc il revient à 3000 ans avant J.-C. Aussi des mélanges de cuivre au plomb et l'antimoine en Chaldée; des laitons moins ou plus complexes (bronze au zinc ou chrysocale); l'alliage cuivre-zinc composant les laitons évoquait vers l'ancien âge avant J.-C. Avec l'avancement technologique, des fabriques qui avaient besoin de nouveaux matériaux, de nombreux alliages de cuivre sont optimisés, comme les maillechorts (alliages Cu-Zn-Ni), les laitons spéciaux pour le doublage des navires, les cupro-aluminiums (bronze d'aluminium de Sainte-Claire Deville en 1855), les cupro-nickels (Monel) [3].

II. Généralités

Le Cuivre, de symbole Cu et de numéro atomique 29, est un élément de la 11^{ème} Colonne et de la période 4 du bloc d du tableau périodique. Sa masse molaire égale à 63,546 g/mol. C'est un métal de transition de couleur rose doré. Il est considéré stable [5].

Dans l'écorce terrestre, on trouve des quantités moyenne de cuivre naturel, environ 55 grammes /

une tonne de roche [6], ce cuivre est généralement sous forme de sulfures (CuFeS_2), (CuS), d'oxyde Cu_2O ou de carbonates $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ [7]. Comme on le trouve dans tout être vivant.

Il est peu rigide (3 sur l'échelle de Mohs), souple, peu oxydable, qualifié d'un très beau éclat, extensible, il peut être aplati en feuilles aussi étiré en fils très fins.

Des recherches montrent que le cuivre est présent dans des liaisons avec des composés organiques à un pourcentage de 25 à 75 %, pour 15 à 70 % sous forme de liaisons avec l'oxyde de manganèse aussi que celui du fer et enfin pour 1 à 10 % comme liaisons siliceuses [8].

La plupart de ces liaisons sont qualifiées par un attachement fort et une décomposition faible et difficile. La teneur de cuivre est de 2 à 40 mg/kg dans les sols non pollués et elle peut atteindre les 1000 mg/kg dans les terres pollués [8].

Le cuivre a d'intéressantes qualités mécaniques: à l'état non combiné, il peut être formé à froid, plié, allongé, (gouttières)...etc. puisqu'il est ductile. Quand il est allié, sa résistance mécanique augmente et permet d'autres utilisations tels que la tuyauterie [6].

Le cuivre est un élément vital, il est classé après l'argent comme un meilleur conducteur de chaleur et d'électricité, vu que sa résistivité électrique est négligeable [9,10]. Sa présence est importante à la formation de l'hémoglobine et même c'est un transporteur (remplaçant du Fer) de l'oxygène chez des espèces dont le sang est bleu (d'arthropode, crabe des Moluques) [11].

Il se présente sous 4 états d'oxydation 0, +1, +2, +3, et la stabilité relative de chaque degré est fortement sensible à l'environnement [10].

Ses propriétés physico-chimiques sont ordonnées dans le tableau 1 [9].

Tableau 1: Caractéristiques physico-chimiques du cuivre.

| | |
|---|--------------------------------------|
| Métal | Cu |
| Etat ordinaire | Solide |
| Nombre atomique | 29 |
| Configuration électronique | [Ar] 3d ⁹ 4s ² |
| Masse atomique (g/mole) | 63,546 |
| Point de fusion (°C) | 1083 |
| Point d'ébullition à 1 atm (°C) | 2595 |
| Electronégativité (v) | 1,9 |
| Potentiel normal M ⁿ⁺ / M (v) | 0, 522 / 0, 345 |
| Rayon atomique (Å) | 1 ,57 |
| Rayon ionique (Å) | 0,96/0,72 |
| Masse volumique à 20°C (g. cm ⁻³) | 8,96 |
| Energie de 1 ^{ère} ionisation (KJ .mol ⁻¹) | 178 |
| Energie de 2 ^{ème} ionisation (KJ .mol ⁻¹) | 646 |
| Energie de fusion KJ /mol | 13,05 |
| Energie de vaporisation KJ/mol | 300,3 |
| Volume molaire m ³ /mol | 7,11.10 ⁻⁶ |
| Pression de vapeur | 0,0505 Pa (1084,4 °C) |
| Vitesse du son | 3570 m/s (20°C) |

III. Utilisations du cuivre

Le cuivre est considéré comme un métal très utile compte tenu de ses propriétés physiques particulièrement, sa conductibilité électrique et thermique. Il est employé presque partout.

– Dans le domaine électrique, pour la fabrication de matériels (fils, enroulements dynamos, transformateurs).

- Dans le domaine de plomberie, les équipements industriels.
- Dans l'automobile et en chaudronnerie.



(a)



(b)



(c)

Figure 8 : utilisation du cuivre

I. Le cuivre II (Cu^{2+})

Le cuivre expose quatre états d'oxydation, les plus fréquents sont: le cuivre I (ion cuivreux) et le cuivre II (ion cuivrique), comme il existe le cuivre (III), le cuivre (IV).

L'ion cuivrique (Cu^{2+}) est disponible fréquemment dans notre vie quotidienne.

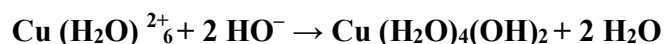
Le carbonate de cuivre (II) est l'élément essentiel des toits et coupoles cuivriques des anciens bâtiments.

Le sulfate de cuivre (II) existe sous la forme anhydride aussi que la forme hydratée avec une couleur blanche, bleu respectivement. Il est formé d'un pentahydrate de couleur bleu, cristallin. Il est utile pour tester la présence d'eau.

En faisant réagir le Cu^{2+} avec l'hydroxyde de sodium aqueux, on obtient l'hydroxyde de cuivre (II) sous forme d'un précipité, bleu. Selon la réaction de précipitation suivante:



La déprotonation du composé de cuivre (II) 6-hydraté, en présence de deux ions hydroxyde, donne l'équation plus complexe suivante:



Le même précipité précédent est formé par une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium (NH_4^+ , HO^-). Il se dissout, pour former un composé d'ammoniaque bleu foncé, le cuivre (II) tétraamine:



Anciennement, le cuivre (II) tétraamine était important dans le traitement de la cellulose.

Parmi les méthodes pour révéler la présence des ions cuivre, celle qui est à base de ferrocyanure de potassium, le dernier produit un précipité brun aussi que le cuivre sous forme de sels [12].

L'ion cuivrique participe aux transports de réactions biologiques grâce à son potentiel redox positif. C'est un ion actif et nécessaire [13].

Les complexes de cuivre (II) sont très utilisés en biologie. Ils sont considérés très efficaces comme antiviraux, anti-inflammatoires et anti-tumoraux [14].

II. Toxicité

Le cuivre est indispensable et toxique pour plusieurs systèmes biologiques. Il contribue aux études environnementales et de santé. Il est nécessaire pour la croissance de la flore et la faune. Chez les êtres humains, il participe à la production d'hémoglobine de sang à des concentrations inférieures à 1,0mg/L, il peut être toxique pour l'environnement aquatique [15].

Références

- [1] Cécile G ; Thèse de master, Université de Lausanne 2008.
- [2] Barthomeuf Denise, 2004. La place de l'Anatolie dans les débuts de la métallurgie du cuivre et du bronze (du VII^e au III^e millénaire av.J.C. MOM Editions 39 (1) : 149-186.
- [3] Arnaud Dominique, Jean Barbry, Roser Biais, Bernard Fargette, Pierre Naudot. 1985. Propriétés du cuivre et de ses alliages. Techniques de l'Ingénieur. Matériaux métalliques, N°. M430, M430-1.
- [4] Hauteceur Louis . 1921. Le soleil et la lune dans les crucifixions. Revue archéologique 14 : 13-32.
- [5] Muller Rémy, Tableau-periodique.fr/element-cuivre.php. 2016-2012.
- [6] Cécile G ; thèse de master, université de Lausanne 2008.
- [7] I. Aït Khaldoun, Optimisation du transport des cations Cu(II), Zn(II) et Cd(II) par le tri-n-butylphosphate (TBP) à travers les membranes d'affinité, Mémoire de magister, Université MOULOUD MAMMERI, TIZI OUZOU, Algérie, 2011, p 6-12.
- [8] Lundsgaard K, S.I.V.C.B.D.
- [9] Elias A., Thèse de doctorat, Université de Tlemcen – Algérie, Ed, 2003.
- [10] Prunet R., Bourdin D., PrévotEAU D., Structure de la matière (Chimie inorganique) Sciences et technologies de laboratoire, Ed, 1996.
- [11] Moudam O., Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse 2007.
- [12] F. Touri, Synthèse de nouveaux matériaux moléculaires par phosphorylation des dérivés aminés et étude de leurs propriétés électrochimiques et complexantes, Mémoire de magister, Université de FERHAT ABBAS, SETIF. Algérie, 2012. p 17-19.
- [13] H. Hakim, Extraction liquide-liquide de Pb (II) et de Cu (II) par amine quaternaire, Mémoire de master, Université ABOU BEKR BELKAID, TLEMEN. Algérie, 2014, p 6-7.
- [14] Kerry K. Karukstis, Daniel A. Savin, Christine T. Loftus, Noel D. D'Angelo, Spectroscopic Studies of the Interaction of Methyl Orange with Cationic Alkyltrimethylammonium Bromide Surfactants. Journal of Colloid and Interface Science Volume 203, Issue 1, 1998, p 157–163.

- [15] M. Shahab, Golshekanb Shariati, Optimization of cloud point extraction of copper with neocuproine from aqueous solutions using Taguchi fractional factorial design *Journal of Analytical Chemistry*. 2014, 69 (3), 248-254.

Chapitre III :

Matériels et Méthode

I. Introduction

Ce chapitre est descriptif de toutes les expériences réalisées ainsi que la technique d'analyse employée, notre intérêt est d'extraire le cuivre (II).

Cette étude touche les effets des divers facteurs suivants:

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

II. Les réactifs chimiques

- Acétate de cuivre monohydraté ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), fourni par CARLO ERBA M=199,54 g/mol.
- Acide chlorhydrique (HCl) (38%), fourni par Sigma Aldrich.
- 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol (PAN) ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$) fourni par Sigma Aldrich M=249,27g/mol.
- Solution tampon synthétique du pH = 4.0 fourni par VWR CHEMICALS.

III. Appareillage

- Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique type OHAUS.
- Le dosage du cuivre a été effectué sur un spectrophotomètre Uv-visible type (SPECORD 210/plus).
- Pour les mesures du pH, on a travaillé avec un pH-mètre (Adwa) muni d'une électrode en verre combinée.
- On a utilisé un conductimètre (Adwa) muni d'une électrode, pour les mesures de la conductivité.
- Afin d'extraire le cuivre, on a utilisé le pilote MP72 muni d'une membrane d'osmose inverse.

IV. Préparation des solutions

IV-1-Préparation d'une solution de PAN à 10^{-3} mol/L

Dans une fiole jaugée de 200 mL; 0,0498 g du PAN (III) (M=249,27g /mol) sont dissous dans l'éthanol.

IV-2-Préparation d'une solution de cuivre à 50 ppm

Dans une fiole jaugée de 5 L, on introduit une masse d'acétate de cuivre $m = 6,280 \text{ g}$ ($M=199,546\text{g/mol}$) que l'on dissout dans un minimum d'eau, et on a complété jusqu'au trait de jauge. On verse la solution dans la cuve d'alimentation, puis on a ajouté l'eau pour compléter un volume total de 40L.

- Pour ajuster le pH à 3, 4 et 5, on ajoute quelques millilitres d'acide chlorhydrique.

IV-3-Préparation d'une solution de cuivre à 75 ppm

Dans une fiole jaugée de 5 L, on introduit une masse d'acétate de cuivre $m = 9,420\text{g}$ ($M=199,546\text{g/mol}$) que l'on dissout dans un minimum d'eau, et on complète jusqu'au trait de jauge. On verse La solution dans la cuve d'alimentation, puis on a ajouté l'eau pour compléter un volume total de 40L.

- Pour ajuster le pH à 3, 4 et 5, on ajoute quelques millilitres d'acide chlorhydrique.

IV-4-Préparation d'une solution de cuivre à 100 ppm

Dans une fiole jaugée de 5 L, on introduit une masse d'acétate de cuivre $m = 12,560\text{g}$ ($M=199,546\text{g/mol}$) que l'on dissout dans un minimum d'eau, et on a complété jusqu'au trait de jauge. On verse La solution dans la cuve d'alimentation, puis on a ajouté l'eau pour compléter un volume total de 40L.

- Pour ajuster le pH à 3, 4 et 5, on ajoute quelques millilitres d'acide chlorhydrique.

V. Méthodes d'analyse

V-1-1 Étalonnage

Pour le dosage de cuivre, on a trié un intervalle de concentrations d'étalon, préparé à partir d'une solution mère de 100 ppm. Les volumes pris lors la dilution sont ordonnés dans le tableau 2:

Tableau 2: solutions étalons.

| Solution mère | λ (nm) | Les solutions étalons | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|----------------|-----------------------|----|-----|----|----|-----|----|-----|----|-----|----|
| | | C(ppm) | 60 | 55 | 50 | 40 | 35 | 30 | 25 | 20 | 15 | 10 |
| Acétate de cuivre 100ppm | 552 | V(mL) | 6 | 5,5 | 5 | 4 | 3,5 | 3 | 2,5 | 2 | 1,5 | 1 |

V-1-2 Spectrophotomètre UV-Visible

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

$$A = \epsilon l C$$

Avec:

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

Pour l'analyse des échantillons qui contiennent le cuivre on prépare:

Le blanc (référence) : 4mL de la solution tampon, on ajoute 200 μL d'eau distillée et enfin 200 μL du PAN.

L'échantillon: on ajoute sur 2 mL de la solution tampon, 100 μL d'échantillon et 100 μL du PAN.

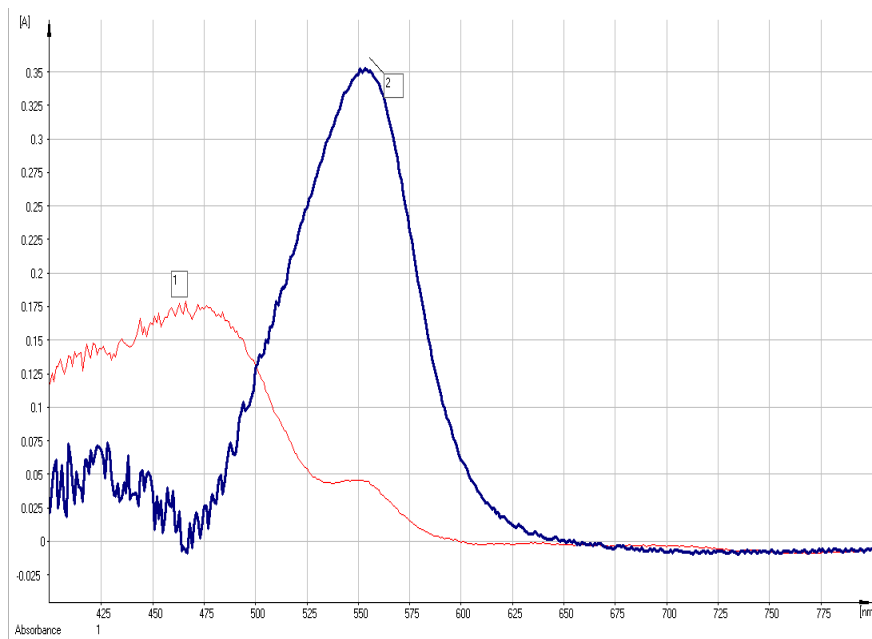


Figure 9: Spectre Uv-Visible de PAN (1) et de son complexe avec Cu(II) (2).

VI. Etude sur le pilote

VI-1- Description de l'appareil pilote

- **Pompe:** Electropompe centrifuge multicellulaire verticale LOWARA 3SV19F022M
- **Membrane d'osmose inverse:** Membrane SNTE XLE-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

- On vérifie que toutes les vannes du circuit produit sont fermées.
- On ouvre la vanne **V2** pour mettre en ligne la cuve B1, puis la mise en route de la pompe.
- On ouvre **V3** pour permettre le retour de la solution à la cuve B1 sans passer par la membrane
- On ouvre **V6, V8, V9** pour le module d'osmose inverse.
- On ouvre respectivement la vanne **V5** et **V15** afin de lire les pressions et **V4** pour fixer la pression.

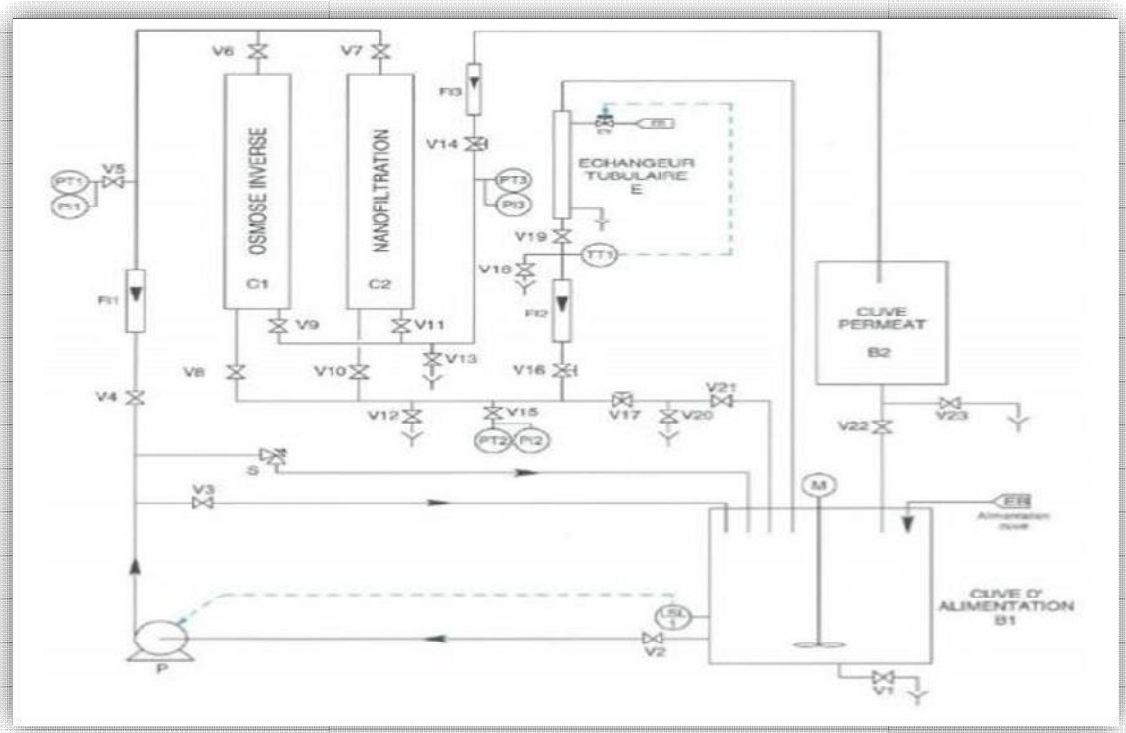


Figure 10: Schéma de principe

VI.3. Mise en arrêt

- On ferme V2, puis arrête la pompe.
- On ouvre V1, et on ferme toutes les vannes.

VI.4. Procédure d'extraction

Toutes les expériences ont été réalisées au Laboratoire des technologies de séparation et purification (LTSP). Ces expériences ont été effectuées en mode discontinu (recyclage total); le perméat et le retentât ont été renvoyés dans la cuve d'alimentation afin de maintenir une concentration constante. Les essais relatifs à l'influence de la pression ont été effectués dans la plage de **6 à 13,5 bars**. Après chaque manipulation, la membrane est nettoyée durant **10 à 15 mn** par l'eau de robinet pour la rincer et s'assurer que la solution n'y est plus dans la tuyauterie puis elle est nettoyée par une solution d'acide chlorhydrique (HCl) pendant **20 mn**. Cette membrane est ensuite rincée à l'eau distillée environ **15 mn**.

Chapitre IV :

Résultats et discussion

I. Introduction

Notre travail porte sur l'extraction de Cu (II) à partir d'une solution acétate en utilisant le pilote d'osmose inverse. Nous avons adopté la Spectrophotométrie UV/Visible en utilisant le PAN comme complexant pour le cuivre. Différents paramètres ont été étudiés tels que le pH, effet de concentration, et effet de pression.

II. Analyse par UV-visible

La réaction entre le PAN et Cu (II) est très rapide pour former un complexe de couleur rose violet, qui absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\max} = 554 \text{ nm}$). Des concentrations de Cu (II) variantes de 15 ppm à 60 ppm ont été préparées pour tracer la courbe d'étalonnage.

Courbe d'étalonnage

La courbe de la figure 1 ci-dessus est linéaire sur l'intervalle de concentration choisi.

La relation mathématique qui régit cette droite est de la forme:

$$\text{Abs} = 0,01333 [\text{Cu (II)}] + 0,00882 \quad (1)$$

D'où l'expression qui donne, directement, le rendement en cuivre pour n'importe quelle concentration située dans l'intervalle de concentration.

$$[\text{Cu (II)}] = (\text{Abs} - 0,00882) / 0,01333 \quad (2)$$

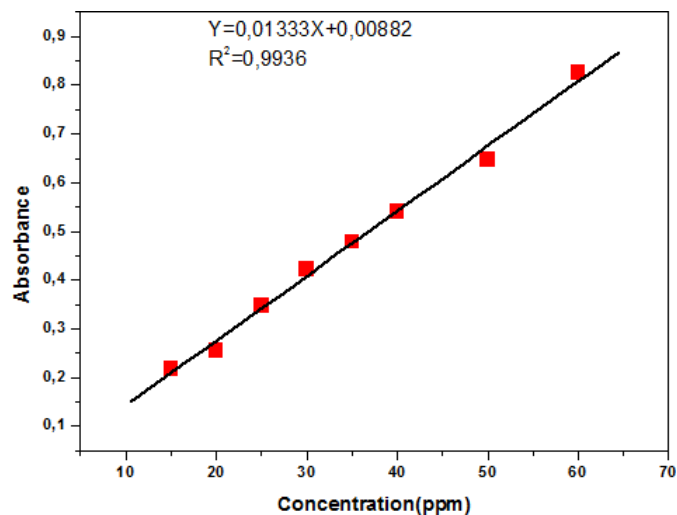


Figure 11: Courbe donnant l'Absorbance en fonction des concentrations de Cu (II)

III. Etude de la prédominance des espèces

Cette partie est consacrée à l'étude du comportement du cuivre (II) pour déterminer les espèces susceptibles d'être formées en milieu aqueux à différents pH.

Ce travail a été effectué à l'aide du logiciel Medusa [1].

L'ion métallique sous sa forme libre est majoritaire à des pH inférieur à 7 pour Cu (II).

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

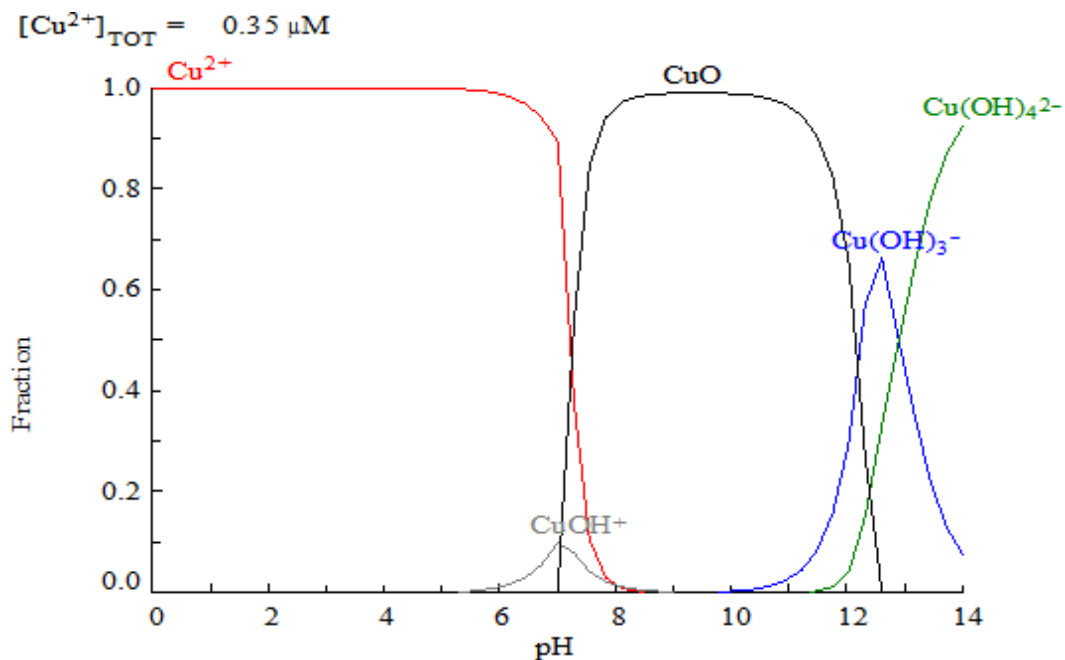


Figure12: Fractions d'espèces du Cuivre en fonction du pH [1]

IV. Extraction de Cu (II) par Osmose inverse

Dans cette partie, une membrane polyamide notée XLE-2540 a été utilisée dans une extraction membranaire, pour l'extraction du Cu (II), à partir d'une solution acétate.

IV.1. Mesure de la perméabilité hydraulique

Dans cette partie, une membrane polyamide noté XLE-2540 a été utilisée dans une extraction membranaire, pour l'extraction du Cu (II) à partir d'une solution acétate.

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

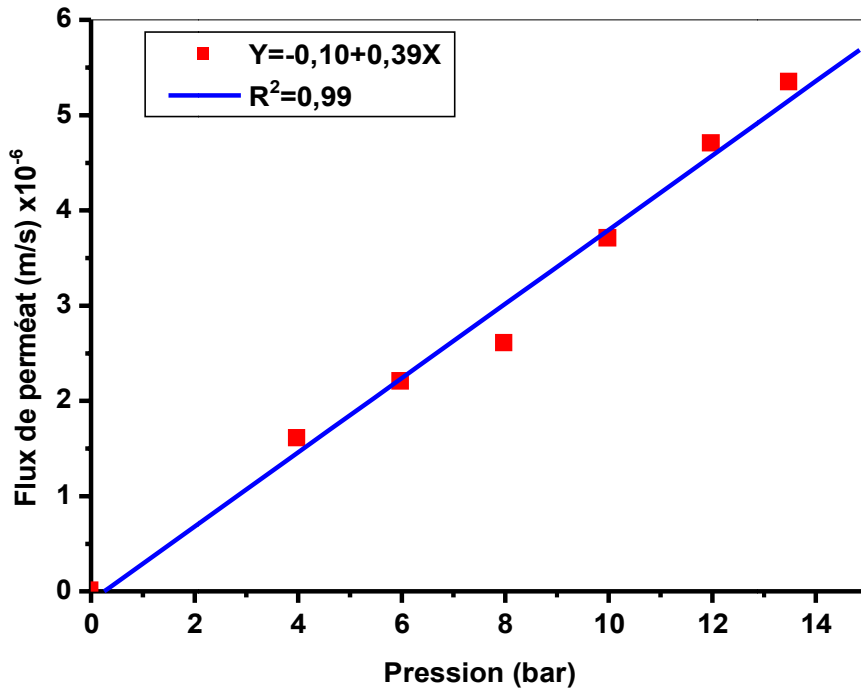


Figure 13: Variation du flux du perméat en fonction de la pression, pH=6,5.

La figure 13 représente la variation du flux du perméat en fonction de la pression. Les résultats obtenus montrent que le flux augmente linéairement avec l'augmentation de la pression. La droite de la figure suit l'équation (7) .

$$J_V = L_P \Delta P \quad (3)$$

La perméabilité de la membrane a été déterminée par la pente de la droite (Figure 13) qui est égale à : $L_p = 0,39 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, Cette valeur est inférieure à celles $L_p = 0,75 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ [32] e $0,58 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ [33].

D'après la figure 13, le flux de solvant (l'eau) augmente avec l'augmentation de la pression, donc il suit l'équation de Darcy (Eq 3).

IV.2- Effet de pH

Le changement du pH est très important, affectant la concentration et la procédure d'extraction du métal, il est bien connu que la taille des pores et la charge de la surface membranaire, peut être modifiée par le changement du pH de la solution [2, 3-7]. De la figure 14, la rétention des ions de Cu (II) diminue lorsque le pH de la solution d'alimentation augmente de 3 à 4, pour P=6 bars ; puis elle augmente jusqu'à pH = 5,08. La rétention est de 100 % pour pH=3 à 5 pour P =9,75 bars à P = 13,5 bars.

On observe lorsque le pH augmente, la rétention du métal augmente pour P = 9,75 bars et P = 13,5 bars, car la densité de charge positive de la membrane diminue [10].

Le meilleur rendement est obtenu pour une variation de pression de 6 bars pour une solution à pH compris entre 3 et 5. A P = 6 bars et pH_i = 3, ce sont les conditions optimales avec une rétention de 100%.

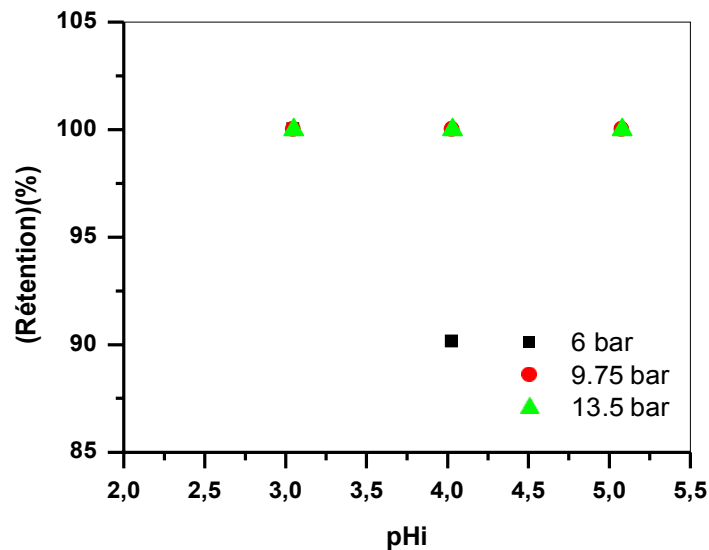


Figure14: Variation de la rétention du cuivre en fonction du pH. [Cu]₀ = 50 ppm.

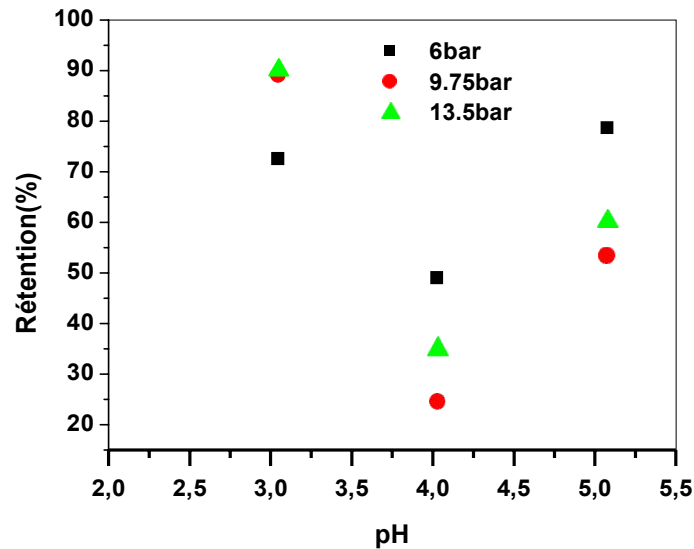


Figure15: Variation de la rétention du cuivre en fonction du pH. $[Cu]_0 = 75$ ppm.

De la figure 15, pour $P = 6$ bars, les résultats obtenus montrent qu les rendements d'extraction des ions de cuivre (II) diminuent avec la diminution de l'acidité de la solution d'alimentation jusqu'à $pH = 4$; puis augmentent avec la diminution de l'acidité de la solution d'alimentation jusqu'à $pH = 5$.

Pour $P = 9,75$ & $13,5$ bars, les résultats obtenus montrent que les rendements d'extraction des ions de cuivre (II) diminuent avec la diminution de l'acidité de la solution d'alimentation jusqu'à $pH = 4$; puis augmentent avec la diminution de l'acidité de la solution d'alimentation jusqu'à $pH = 5$.

La meilleure rétention du cuivre (90,15 %) a été observée pour $pH = 3$ et $P = 13,5$ bars.

IV.3. Effet de la pression sur le flux de perméat

L'étude de la pression admise est très importante pour estimer les conditions de fonctionnement optimales et le degré d'applicabilité de l'osmose inverse.

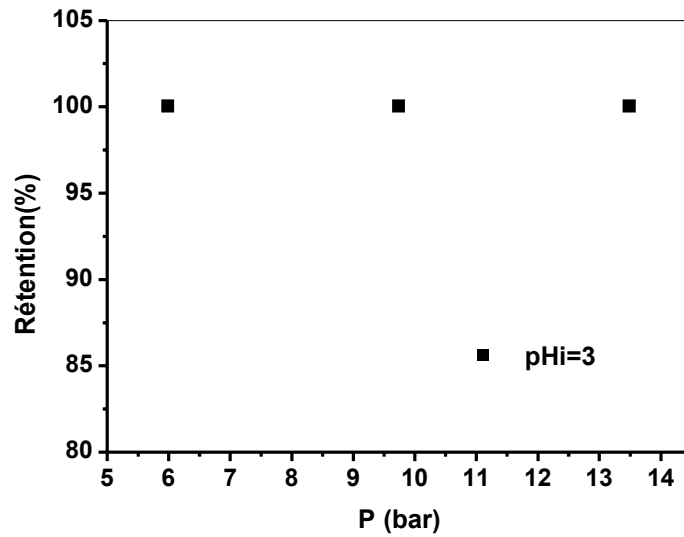


Figure 16: Variation de la rétention du cuivre en fonction de la pression $pH_i=3$.
 $[Cu]_0=50$ ppm.

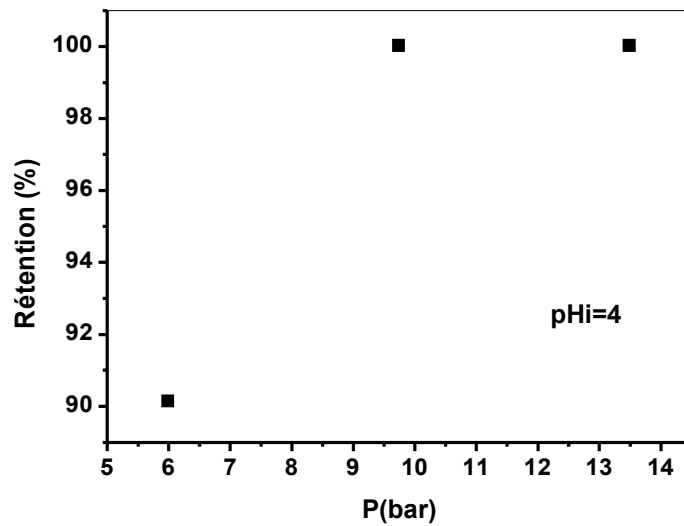


Figure 17: Variation de la rétention du cuivre en fonction de la pression $pH_i=4$.
 $[Cu]_0=50$ ppm.

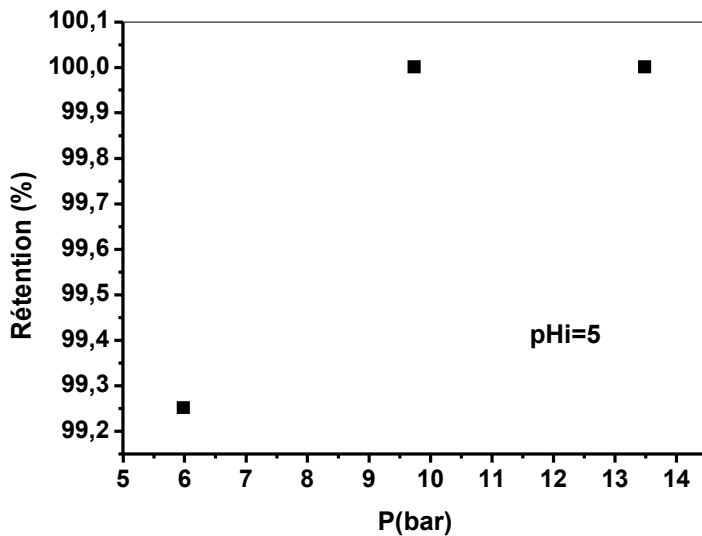


Figure 18: Variation de la rétention du cuivre en fonction de la pression $pH_i = 5$.
 $[Cu]_0 = 50$ ppm.

Le résultat obtenu dans la figure 16 montre que dans le domaine de pression étudié la rétention est constante (100%); et pour les figures 17 & 18 le résultat obtenu montre que pour les ions de Cu (II), la rétention augmente en fonction de l'augmentation de la pression. Cette augmentation de la rétention peut être expliquée par l'augmentation du débit d'eau due à la pression, et le transfert des ions à travers la membrane n'augmente pas de la même manière. Ainsi, l'ion sera partagé dans un volume important d'eau, ce qui signifie que la solution de perméat sera moins concentrée et donc la rétention augmente. On travaille en recyclage total où les deux solutions de perméat et le retentât ont été retournés au bac d'alimentation afin de garder une concentration constante. Ce phénomène a été observé par des travaux antérieurs [11, 12].

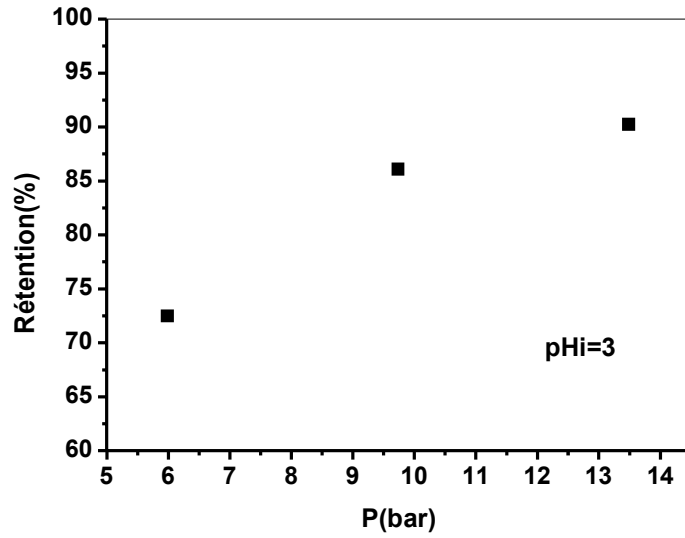


Figure 19: Variation de la rétention du cuivre en fonction de la pression $pH_i = 3$.
 $[Cu]_0 = 75$ ppm.

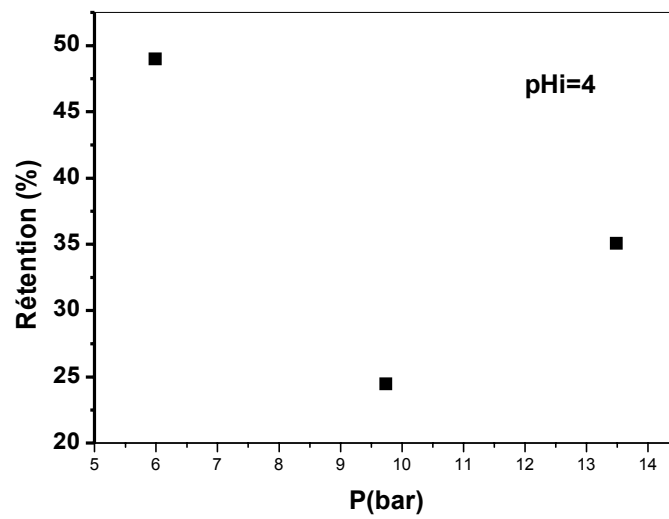


Figure 20: Variation de la rétention du cuivre en fonction de la pression $pH_i = 4$.
 $[Cu]_0 = 75$ ppm.

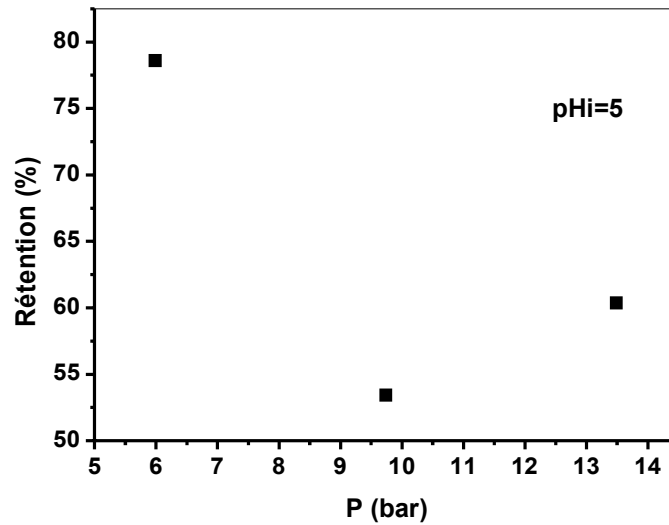


Figure 21: Variation de la rétention du cuivre en fonction de la pression $pH_i = 5$.
 $[Cu]_0 = 75$ ppm.

Les résultats obtenus dans la figure 19 montrent que la rétention a augmenté avec la pression de fonctionnement. En raison de la polarisation de la concentration [22], le flux de perméat augmente avec la pression, quelque soit la pression admise.

Les résultats obtenus dans les figures 20 & 21 montrent que la rétention diminue puis augmente à partir de $P = 9,75$ bars.

La meilleure condition est de travailler à $pH_i=3$ et $P= 6$ bars.

IV.4 Effet de la concentration

Tableau 1 : Résultats expérimentaux pour $[Cu(II)]_0=50$ ppm et $pH = 3$

| Solution mère | | | | | | Conductivité = 891 μ s | | | | Rétention(%) |
|---------------|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|--------|----------------------------|------|-------------------------|------|--------------|
| Pe (bars) | Ps (bars) | Q _A (L/h) | Q _R (L/h) | Q _P (L/h) | T (°C) | pH | | Conductivité (μ s) | | |
| | | | | | | P | R | P | R | |
| 6 | 6 | 100 | 70 | 15 | 30 | 3,16 | 3,35 | 514 | 988 | 100 |
| 9,75 | 9,75 | 210 | 165 | 38 | 34,5 | 3,10 | 3,32 | 497 | 1122 | 100 |
| 13,5 | 13,5 | 260 | 240 | 13 | 36,8 | 2,99 | 3,29 | 522 | 1007 | 100 |

Tableau 2 : Résultats expérimentaux pour $[Cu(II)]_0=50$ ppm et $pH = 4$

| Solution mère | | | pH = 4 | | | Conductivité = 520 μs | | | | Rendement (%) |
|---------------|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|--------|----------------------------|------|--------------------------|-----|---------------|
| Pe (bars) | Ps (bars) | Q _A (L/h) | Q _R (L/h) | Q _P (L/h) | T (°C) | pH | | Conductivité (μs) | | |
| | | | | | | P | R | P | R | |
| 6 | 6 | 100 | 80 | 03 | 27 | 4,32 | 4,24 | 148,2 | 631 | 90,13 |
| 9,75 | 9,75 | 180 | 160 | 14 | 31 | 4,10 | 3,95 | 129,8 | 717 | 100 |
| 13,5 | 13,5 | 250 | 240 | 08 | 34,8 | 3,81 | 3,81 | 142 | 749 | 100 |

Tableau 3 : Résultats expérimentaux pour $[Cu(II)]_0=50$ ppm et $pH = 5$

| Solution mère | | | pH = 5 | | | Conductivité = 501 μs | | | | Rendement (%) |
|---------------|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|--------|----------------------------|------|--------------------------|-----|---------------|
| Pe (bars) | Ps (bars) | Q _A (L/h) | Q _R (L/h) | Q _P (L/h) | T (°C) | pH | | Conductivité (μs) | | |
| | | | | | | P | R | P | R | |
| 6 | 6 | 100 | 85 | 10 | 27,4 | 6,72 | 6,37 | 66,1 | 660 | 99,25 |
| 9,75 | 9,75 | 180 | 150 | 28 | 32,1 | 6,00 | 5,54 | 64,1 | 726 | 100 |
| 13,5 | 13,5 | 250 | 200 | 25 | 36,6 | 6,07 | 5,40 | 90 | 735 | 100 |

Tableau 4 : Résultats expérimentaux pour $[Cu(II)]_0=75$ ppm et $pH = 3$

| Solution mère | | | pH = 3 | | | Conductivité = 1321 μs | | | | Rendement (%) |
|---------------|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|--------|-----------------------------|------|--------------------------|------|---------------|
| Pe (bars) | Ps (bars) | Q _A (L/h) | Q _R (L/h) | Q _P (L/h) | T (°C) | pH | | Conductivité (μs) | | |
| | | | | | | P | R | P | R | |
| 6 | 6 | 105 | 73 | 18 | 32 | 3,10 | 3,79 | 600 | 1000 | 72,42 |
| 9,75 | 9,75 | 215 | 170 | 40 | 36 | 3,20 | 4,00 | 500 | 1130 | 86,00 |
| 13,5 | 13,5 | 265 | 245 | 15 | 39 | 3,00 | 3,65 | 550 | 1200 | 90,15 |

Tableau 5 : Résultats expérimentaux pour $[Cu(II)]_0=75$ ppm et $pH = 4$

| Solution mère | | | pH = 4 | | | Conductivité = 1135 μs | | | | Rendement (%) |
|---------------|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|--------|-----------------------------|------|--------------------------|-----|---------------|
| Pe (bars) | Ps (bars) | Q _A (L/h) | Q _R (L/h) | Q _P (L/h) | T (°C) | pH | | Conductivité (μs) | | |
| | | | | | | P | R | P | R | |
| 6 | 6 | 102 | 85 | 05 | 30 | 4,42 | 4,34 | 150 | 700 | 48,92 |
| 9,75 | 9,75 | 185 | 163 | 17 | 34 | 4,20 | 4,11 | 130 | 750 | 24,40 |
| 13,5 | 13,5 | 255 | 245 | 15 | 38 | 3,91 | 4,00 | 150 | 762 | 35,00 |

Tableau 6 : Résultats expérimentaux pour [Cu (II)]₀=75 ppm et pH = 5

| Solution mère | | pH = 5 | | | | Conductivité = 1085 µs | | | | |
|---------------|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|--------|------------------------|------|-------------------|-----|---------------|
| Pe (bars) | Ps (bars) | Q _A (L/h) | Q _R (L/h) | Q _P (L/h) | T (°C) | pH | | Conductivité (µs) | | Rendement (%) |
| | | | | | | P | R | P | R | |
| 6 | 6 | 102 | 87 | 12 | 28 | 6,82 | 6,37 | 66,1 | 660 | 78,55 |
| 9,75 | 9,75 | 185 | 153 | 30 | 35 | 6,20 | 5,54 | 64,1 | 726 | 53,38 |
| 13,5 | 13,5 | 270 | 205 | 35 | 41 | 6,27 | 5,40 | 90 | 735 | 60,32 |

Tableau 7: Rétention pour différents pH et différentes pressions

| [Cu] ₀ | 50 ppm | | | 75 ppm | | |
|-------------------|-------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Pe (bars) | 6/9,75/13,5 | 6/9,75/13,5 | 6/9,75/13,5 | 6/9,75/13,5 | 6/9,75/13,5 | 6/9,75/13,5 |
| pH | 3 | 4 | 5 | 3 | 4 | 5 |
| Rétention (%) | 100 100 100 | 90,13 100 100 | 99,25 100 100 | 72,42 86,00 90,15 | 48,92 24,40 35,00 | 78,55 53,38 60,32 |

Du tableau 7, on remarque que quelque soit la pression admise et quelque soit le pH, la rétention diminue lorsque la concentration en cuivre augmente. Ces résultats sont en accord avec la littérature [13].

La meilleure rétention (100%) est obtenue à une concentration de 50 ppm et quelque soit la pression admise et pH = 3.

La conductivité varie en fonction du pH pour chacune des concentrations voir figures(22,23).

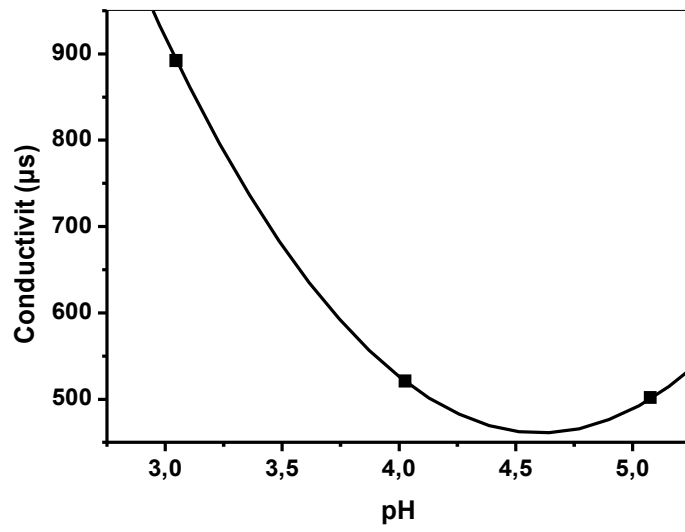


Figure 22 : Effet du pH sur la conductivité $[Cu]_0 = 50$ ppm.

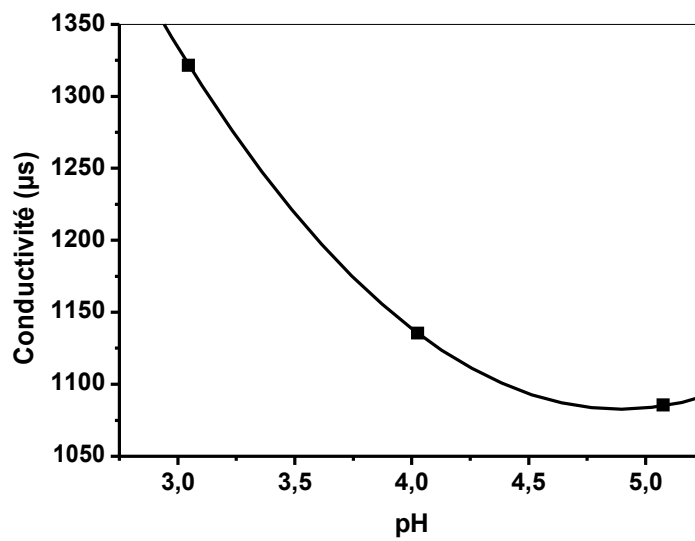


Figure 23: Effet du pH sur la conductivité $[Cu]_0 = 75$ ppm.

IV.5. Effet de la pression sur la température

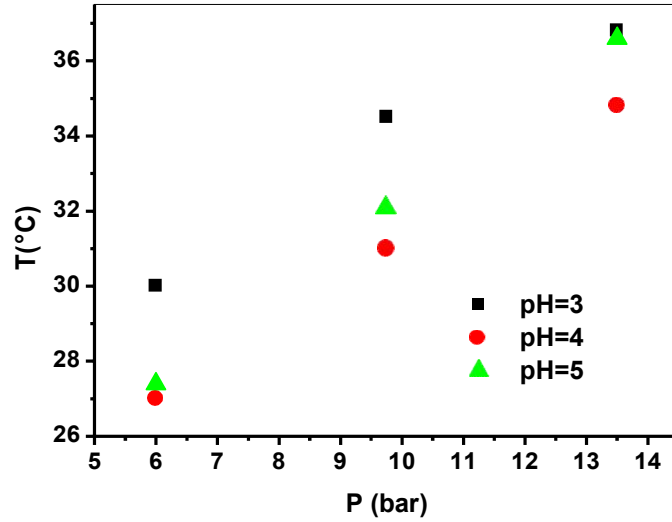


Figure 24 : Effet de la pression sur la température $[Cu]_0 = 50$ ppm.

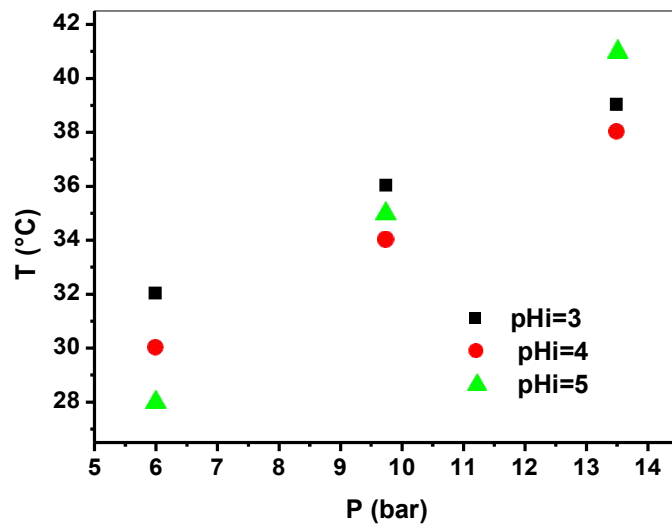


Figure 25 : Effet de la pression sur la température $[Cu]_0 = 75$ ppm.

Jusqu'à la pression de 13,5 bars, l'augmentation de la température n'affecte pas la membrane car on n'atteint pas la température critique qui est de 45°C.

Conclusion Générale

Le travail effectué dans ce mémoire concerne l'utilisation du pilote d'extraction par osmose inverse dans le laboratoire, et leurs utilisations dans les opérations d'extraction des ions de cuivre. Notre étude expérimentale est basée sur la méthode d'extraction par membrane polyamide, en utilisant la membrane XLE 2540 pour l'osmose inverse. Des études paramétriques ont été menées, en étudiant l'influence de différents facteurs tels que le pH, la pression et la concentration initiale du métal. Ceci afin de déterminer les performances de la membrane et déduire sa condition optimale d'extraction de cuivre (II) en milieu acétate.

La meilleure rétention (100%) est obtenue à une concentration de 50 ppm et une pression de 6bars et $\text{pH} = 3$.

Jusqu'à la pression de 13,5 bars, l'augmentation de la température n'affecte pas la membrane car on n'atteint pas la température critique qui est de 45°C .