



Comparaison entre le transport facilité à travers une Membrane à Liquide Supporté (MLS) du phénol et de la vanilline extraits de milieux aqueux (Comparison between facilitated transport through a Supported Liquid Membrane (SLM) of phenol and vanillin extracted from aqueous solutions)

C. Zidi¹, R. Tayeb², M. Dhahbi³

¹ Department of Civil and Architectural Engineering, University of BURAIMI, Buraimi P.C. 512, Sultanate of Oman. E-mail: chiraz.z@uob.edu.om ; chirazidi@yahoo.fr

² College of Sciences – Dammam, Dammam University, Kingdom of Saudi Arabia. E-mail: rafik.tayeb@gmail.com

³ Laboratoire Eau et Technologies Membranaires, Technopôle de Borj-Cédria, BP 273, 8020 Soliman, Tunisie. E-mail: Dhahbi@yahoo.fr

Received 15 Nov 2013, Revised 23 Dec 2013, Accepted 23 Dec 2013

* Corresponding Author: mail: chiraz.z@uob.edu.om, Tel:

Summary

In the present work, the extraction of phenol or Vanillin by liquid-liquid extraction (ELL) procedure and by supported liquid membrane (SLM) system using tributyl phosphate (TBP) has been explored. The extraction of phenol from acidic solution with mixtures of TBP and some selected organic solvents was studied by solvent extraction method. The most efficient organic solvent, the equilibration extraction time and the optimal concentration of TBP were determined. Furthermore, the transport of phenol through a flat sheet supported liquid membrane (FSSLM) containing a mixture of TBP-kerosene as liquid membrane has been investigated. Complete stripping was achieved using aqueous NaOH solution. The stability of the membrane system used was also investigated in continuous run showing 5 days stability. This paper presents also an experimental study on the extraction of vanillin from aqueous solutions through a FSSLM system. Thereby, the best organic solvent and the operating conditions that would yield optimum performance of the developed SLM system have been identified. TBP is used as carrier. Among various solvents, tested for the above purpose, kerosene is found to be the best. The effects of operating conditions, viz. TBP concentration, pH of feed solution and stability of the membrane are investigated. Under optimum conditions 63% of the initial vanillin concentration can be extracted. The main feature is that the elaborated FSSLM system retained its stability and initial performance during the 5 days long experiment. The present study shows that, the developed SLM system can be auspiciously applied to extract vanillin from aqueous solutions.

Keywords: Phenol, Vanillin, liquid-liquid extraction, Tributyl phosphate (TBP), Flat-sheet supported liquid membrane (FSSLM), Stability.

Résumé

L'objectif de cette étude est d'élaborer un système à membrane liquide supporté (MLS) contenant un mélange d'extractant solvant (tributyl phosphate (TBP)) et de solvant organique adéquat (kérosène) pour le traitement de milieux liquides chargés en phénol ou en vanilline. Des études préalables de l'extraction liquide-liquide (ELL) ont été menées afin de définir la faisabilité d'un procédé d'extraction de phénol ou de la vanilline par un système à MLS. Les propriétés complexantes du TBP ont été étudiées en ELL et en transport à travers une MLS. D'autre part, le recours au mélange TBP-kérosène comme phase organique engendre une extraction quantitative du phénol et de la vanilline. Les résultats expérimentaux de l'étude du transport facilité du phénol à travers une MLS obtenus révèlent que le meilleur rendement de transport a été accompli avec une solution aqueuse source à pH 2 et une solution aqueuse réceptrice 0,2 M NaOH et que l'efficacité du transport diminue en fonction du temps durant 5 jours de fonctionnement continu. L'étude du transport facilité de la vanilline à travers une MLS contenant le mélange TBP-kérosène a été également décrite. L'extraction optimale de la vanilline a été accomplie en utilisant 20% TBP (v/v) dans le kérosène comme mélange organique membranaire, une solution aqueuse source à pH 1 et une solution aqueuse réceptrice 0,5 M NaOH. Une efficacité d'extraction de la vanilline stable aux alentours de 63% avec le système à MLS développé a été obtenue durant 5 jours d'expérimentation en continue.

Mots clés : Système à membrane liquide supporté (MLS), Extraction liquide-liquide (ELL), Tributyl phosphate (TBP), Phénol, Vanilline, Stabilité.

Introduction

La présence de phénol dans l'environnement provient des eaux résiduaires et des flux d'air rejetés lors de la production, de la transformation ou de l'utilisation du phénol [1]. Les échappements des moteurs thermiques, la dégradation photochimique du benzène, la décomposition de divers déchets organiques. Il en est de même pour les raffineries (6-500 mg/L), l'industrie de produits pétrochimiques (2,8-1220 mg/L), pharmaceutiques et plastiques (0,1-1600 mg/L), ainsi que pour les usines de cokéfaction (28-3900 mg/L) et de traitement du charbon (9-6800 mg/L) [2-6].

Selon les données publiées par des organismes spécialisés reconnus pour la qualité scientifique de leurs documents (ATSDR: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, OMS: Organisation Mondiale de la Santé...), les phénols sont des polluants à haut risque à cause de leur toxicité et la possibilité de leur accumulation dans l'environnement [7]. Par ailleurs, les phénols sont classés parmi les 129 polluants majeurs inscrits dans la liste de l'EPA (US Environmental Protection Agency) [8]. L'Union européenne (UE) considère aussi les phénols comme polluants prioritaires et la directive 80/778/EC règle les phénols totaux dans l'eau potable à une concentration inférieure à 0,0005 mg/L [9].

Les eaux de rejet comportant les phénols, bien également en présence d'autres composés toxiques, ont besoin de traitement soigneux avant d'être déversées dans l'environnement. Les diverses techniques disponibles pour le traitement des effluents chargés en phénol peuvent être subdivisées en deux principales catégories: les méthodes de destruction et les méthodes de récupération [8]. Parmi celles de destruction on cite: la dégradation biologique, l'incinération, l'ozonisation en présence de rayonnement UV, l'oxydation électrochimique [10] et à air humide [11]. Alors que, les méthodes de recouvrement ou récupération comprennent l'extraction liquide-liquide (ELL) [12-14], l'adsorption et l'électro-adsorption sur le charbon actif [15,16], l'échange ionique dans les résines [17], les procédés membranaires tels que la pervaporation [18], les membranes à liquides supportés [19] et les membranes à émulsion [20,21].

Le calcul de la fugacité niveau I, utilisant six modèles de compartiment global de référence, montre que la vanilline (polyphénol non nuisible à la santé et à l'environnement) est distribuée principalement dans l'eau (98,5%), des quantités mineures sont dans les solides terreux (1,41%), alors que de très négligeables quantités de vanilline existent dans d'autres compartiment sachant qu'il n'y a pas de tendance à la bioaccumulation. Ceci est aux termes d'une valeur de $\text{Log } P_{ow}$ égale à 1,23. En effet, les composés avec un $\text{Log } P_{ow}$ inférieur à 3 ne tendent pas à la bioaccumulation [22]. La dégradation abiotique de la vanilline a été étudiée comme étant la photodégradation dans l'air et la dégradation hydrolytique dans l'eau. La vanilline a été estimée être dégradée par les rayons solaires dans l'air avec une demi-vie de 4,7 heures. Les mesures d'hydrolyse à différents pH, indiquent des taux faibles de celle-ci et les résultats d'analyses n'ont pas atteint 10% dans tous les systèmes de pH investigués. Le composé est ainsi considéré stable dans l'eau stérilisée. La dégradation biotique de la vanilline a été étudiée dans la terre et dans l'eau après inoculation avec *Aspergillus Terrus*, la boue anaérobique ou les microorganismes benthiques du lac eutrophique [23]. Il a été conclu de ces études que la vanilline est volontairement biodégradable. La demande biochimique en oxygène (DBO5) et la demande chimique en oxygène (DCO) de la vanilline ont été retrouvées respectivement égales à 1,26 mg/mg et 1,76 mg/mg d'oxygène/vanilline, ce qui assure une dégradation aérobie durant 5 jours d'incubation à 20°C de $\text{DBO}/\text{DCO} = 72\%$. Cela qualifie la vanilline de produit facilement biodégradable. Il a été conclu aussi des expériences de dégradations, que la vanilline est susceptible à la photodégradation dans l'air, plutôt stable à l'hydrolyse dans l'eau, mais volontairement biodégradable sous conditions aérobiques. L'étude de la biodégradabilité sous conditions anaérobiques montre que la vanilline se dégrade rapidement. Des échantillons d'air pris 50 m des flammes d'arbres fruitiers, ont une concentration comprise entre 7 et 21 $\mu\text{g}/\text{L}$. Il a été présumé que l'émission de la vanilline est plus importante à proximité de la production des plantes. Les données d'émission ont été assemblées d'une plante de production annuelle de 2 000 tonnes par an d'environ.

Contrairement à l'extraction liquide-liquide, les processus à membrane liquide combinent l'extraction et la réextraction en une seule étape et n'obéissent pas aux caractéristiques de l'équilibre de transfert massique où la séparation n'est pas limitée par les conditions d'équilibre. Parmi les procédés à membrane liquide, les membranes liquides à émulsion (MLE) et les membranes à liquides supportés (MLS) ont été largement étudiées depuis les années 1970. Une usine pilote à MLE pour la récupération du zinc à partir des eaux usées a d'abord été montée à la fin des années 1980. Cependant, l'industrialisation de la MLE a connu des difficultés à cause de la complexité du processus et de l'instabilité de la membrane (gonflement et détérioration de la membrane). Le processus à MLS élimine la majorité des problèmes rencontrés dans l'ELL conventionnelle, et la simplicité de ce processus a mené à une recherche active à la fin des années 1980 et au début des années 1990. Une usine pilote à MLS pour la récupération du cuivre a été mise en œuvre en 1998. Toutefois, la perméabilité du cuivre a baissé de 60% après une période de 500 h de fonctionnement en raison des problèmes de stabilité. L'industrialisation du processus utilisant la MLS est conditionnée à ce que celle-ci soit stable et ayant une longue durée de vie.

Le processus à MLS comporte un support membranaire microporeux imprégné par un liquide membranaire organique (complexant ou extractant ou aussi transporteur dissous ou dilué dans un solvant organique) pour séparer une phase aqueuse source (PS) d'une phase aqueuse réceptrice (PR). Cette conception de membrane liquide a été largement appliquée à l'étude du transport des espèces chimiques telles que les ions métalliques, les acides et bases faibles, les hydrocarbures, les composés biologiquement actifs et les mélanges gazeux. D'autre part, le processus à MLS offre de nombreux avantages tels que le faible coût d'investissement et d'exploitation, la faible consommation d'énergie, la faible quantité de liquide membranaire et la simplicité d'opération et d'utilisation à grande échelle. Le recours à de faibles quantités de liquide membranaire permet l'utilisation d'une liste très variée de solvants pour l'élaboration de la MLS. Toutefois, l'utilisation de solvants organiques simples, tels que le benzène, l'heptane, le toluène, la méthylisobutylcétone,

l'éther isopropylique, l'acétate d'isopropyle, etc., est maintenant limitée en raison de l'hydrophilie élevée et de la solubilité de ces solvants dans les phases aqueuses extramembranaires en plus de leur toxicité. Par contre, l'utilisation de divers réactifs (extractants) solvatants, y compris les différents alkylamines (par exemple Amberlite® LA-2 et Alamine® 336), le tributyl phosphate (TBP) et l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) est actuellement préférée. Ces extractants solvatants présentent une solubilité plus faible dans l'eau que les solvants organiques simples. Cette faible solubilité pourrait conduire à une MLS plus stable ayant une durée de vie plus longue.

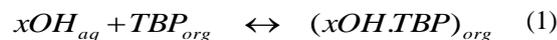
Cette étude se rapporte à l'ELL du phénol et sa récupération par un système à MLS contenant le mélange TBP-kérosène comme liquide membranaire organique, et l'étude de l'ELL de la vanilline par des mélanges TBP-solvants organiques ainsi qu'à l'étude du transport facilité de la vanilline à travers un système à MLS utilisant le mélange TBP-kérosène.

2. Matériels et méthodes

2.1. Théorie

Le phénol (PhOH) ou la vanilline (VanOH) peuvent être efficacement extraits par les différents extractants basiques et solvatants, y compris le tributyl phosphate (TBP) [24,25], les oxydes de trialkylphosphine (TOPO) [26,27], et le sulfure de trialkylphosphine [28].

La réaction de l'analyte (xOH) à extraire avec l'extractant (TBP) peut être décrite comme suit [28]:



et la constante d'équilibre, K_{ex} par [29]:

$$K_{ex} = \frac{[xOH.TBP]_{org}}{[xOH]_{aq}[TBP]_{org}} \quad (2)$$

Le transfert massique de l'analyte à travers la membrane est décrit seulement en considérant les paramètres diffusionnels. Le flux interfacial, a été négligé grâce à la réaction chimique, puisque celle-ci est très rapide intrinsèquement, à ce moment là, les concentrations à l'interface seront presque égales à celles de l'équilibre. Le flux membranaire global peut être retrouvé en appliquant la première loi diffusionnelle de Fick [30] à la couche de diffusion dans le compartiment source et à la membrane si:

(i) la composition de la phase réceptrice est telle que l'équilibre d'extraction est complètement déplacée vers la gauche à l'interface membrane-phase réceptrice,

(ii) la polarité de la membrane est suffisamment faible pour pouvoir négliger la concentration des espèces chargées aux dépens de celles non chargées.

A l'équilibre, les équations qui décrivent le flux de diffusion aqueux, J_{aq} , et le flux de la membrane, J_{org} , est:

$$J_{aq} = \Delta_{aq}^{-1} \left([xOH]_{tot} - [xOH]_{i,tot} \right) \quad (3)$$

$$J_{org} = \Delta_{org}^{-1} \left([xOH.TBP]_{i,s} - [xOH.TBP]_{i,r} \right) \quad (4)$$

Où Δ_{aq} et Δ_{org} sont respectivement la résistance diffusionnelle causée par la couche limite de la phase aqueuse source et celle causée par la diffusion à travers la membrane,

$[xOH]_{tot}$ est la concentration totale de l'analyte dans la solution source, $[xOH]_{i,tot}$ est la concentration de l'élément à extraire à l'interface solution source-membrane,

$[xOH.TBP]_{i,s}$ est la concentration du complexe organique aux interfaces solution source-membrane et $[xOH.TBP]_{i,r}$ est la concentration du complexe organique membrane-solution réceptrice.

Le coefficient de distribution de l'analyte entre la phase membranaire et la phase réceptrice est beaucoup moins important que celui entre la phase source et la membrane, ainsi, la concentration de l'analyte-complexe extrait dans la phase membranaire du côté du receveur pourrait être considérée comme négligeable comparée à celle du côté de la source. Dans ce cas, l'équation (4) peut être écrite comme suit:

$$J_{org} = \Delta_{org}^{-1} [xOH.TBP]_{i,s} \quad (5)$$

L'équilibre global peut être exprimé en utilisant le coefficient de distribution, D , pour l'élément à récupérer, comme montré dans l'équation (6):

$$D = \frac{[xOH]_{org}}{[xOH]_{aq}} = \frac{[xOH.TBP]_{org}}{[xOH]_{aq}} = K_{ex} [TBP]_{org} \quad (6)$$

Si la réaction chimique exprimée par l'équation (1) est supposée être rapide comparée à la vitesse de diffusion, l'équilibre local aux interfaces est atteint et les concentrations à l'interface sont reliées à travers l'équation (2). Ainsi, sous conditions d'équilibre, les flux sont égaux (autrement une accumulation pourrait avoir lieu) i.e. $J_{aq} = J_{org}$ et, en plus, sont égaux au flux global J . En combinant les équations (3), (5) et (6), l'expression suivante peut être obtenue:

$$J = \frac{K_{ex} [TBP]_{org}}{\Delta_{org} + \Delta_{aq} K_{ex} [TBP]_{org}} [xOH]_{tot} = \frac{1}{\frac{\Delta_{org}}{K_{ex} [TBP]_{org}} + \Delta_{aq}} [xOH]_{tot} \quad (7)$$

La récupération de l'analyte issu de la phase organique $(xOH.TBP)_{org}$ peut être efficacement assurée en utilisant une solution aqueuse de NaOH via sa conversion comme suit:



Cette réaction a été considérée par Zha *et al.* [31] comme étant irréversible et instantanée

La concentration du xOH dans la solution réceptrice n'est pas constante, plutôt, elle croît en fonction du temps comme le montre la Figure 1.

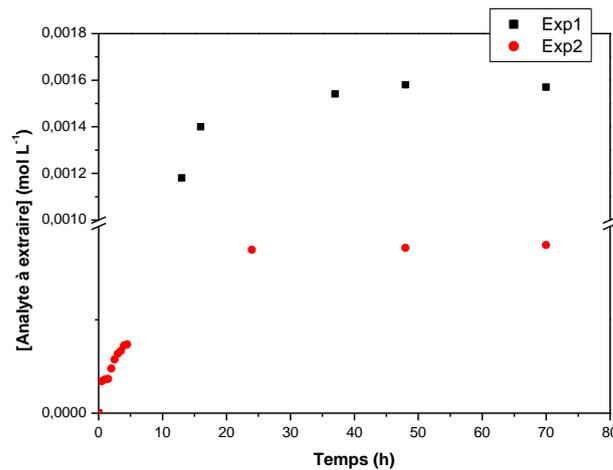


Figure 1. (Exp1) Variation de la concentration du phénol dans la phase réceptrice en fonction du temps pour une phase organique constituée de 20% TBP-80% kérosène.

(Exp2) Variation de la concentration de la vanilline dans la phase réceptrice en fonction du temps pour une phase organique constituée de 20% TBP-80% kérosène.

De la pente issue de la linéarité (au temps proche de zéro, le temps de latence diffusionnel est négligeable) obtenue lors du traçage de la concentration de l'analyte dans la phase réceptrice en fonction du temps, le flux initial, J , peut être estimé à partir de cette équation [30,32-35]:

$$J = \left(\frac{V}{S} \right) \left(\frac{d[xOH]_r}{dt} \right) \quad (9)$$

où V est le volume de la solution réceptrice aqueuse (L), S est la surface active exposée de la membrane (m²), et $[xOH]_r$ est la concentration du xOH dans la solution réceptrice (mol L⁻¹) pour le temps écoulé (s).

D'autre part, dans le cas où l'analyte à extraire est le phénol, ce dernier est un acide faible qui se dissocie en PhO^- et H^+ , avec une constante d'acidité, K_a , de $10^{-9,98}$ à 25°C définie comme:

$$K_a = \frac{[PhO^-][H^+]}{[PhOH]} \quad (10)$$

Pour un pH donné, la concentration du phénol sous forme moléculaire, $[PhOH]_{mol}$, peut être estimée:

$$[PhOH]_{mol} = \frac{[PhOH]_{tot}}{1 + 10^{-pK_a + pH}} \quad (11)$$

où $[PhOH]_{tot}$ est la concentration totale du phénol (moléculaire ou indissocié et dissocié).

2.2. Partie expérimentale

2.2.1. Le transporteur

Les transporteurs synthétiques doivent être peu solubles dans les deux phases aqueuses extramembranaires, au contraire, facilement solubles dans la phase membranaire organique. Il faut également qu'ils forment un complexe de stabilité modérée avec l'espèce à transporter, pour permettre une décomplexation facile du côté receveur. Le tributyl phosphate (TBP) a été utilisé, dans cette étude, comme agent extractant solvatant pour l'extraction du phénol ou la vanilline à partir d'une phase aqueuse. Le TBP utilisé est un produit Fluka de pureté supérieure à 97%.

2.2.2. Les solvants

Pour ce système, on a utilisé l'hexane, le décane, l'octan-2-ol et le kérosène comme solvants en raison de leurs caractéristiques qui favorisent une bonne efficacité du transport et une bonne stabilité des MLS ainsi conditionnées. Les solvants utilisés doivent avoir un point d'ébullition élevé lors de l'utilisation du système. De plus, ces solvants doivent être fortement hydrophobes pour éviter leur dissolution dans les solutions aqueuses extramembranaires [36].

Les viscosités et les constantes diélectriques des solvants organiques utilisés sont rassemblées dans le *Tableau 1* ci-dessous:

Tableau 1. Viscosité et constantes diélectriques des solvants organiques testés [37].

Solvant	Viscosité (cP, 20°C)	Constante diélectrique ϵ_r (20°C)
Hexane	0,32	1,89
Décane	0,92	2,00
Octan-2-ol	10,60	10,30
Kérosène	21,00	1,80

Hexane: C'est un produit Fisher Scientific de pureté supérieure à 99%.

Décane: C'est un hydrocarbure non miscible à l'eau. Il nous est fourni par Merck

Octan-2-ol: C'est un produit Fluka présentant une pureté de l'ordre de 98%.

Kérosène: C'est un produit Fluka composé d'un mélange d'hydrocarbures contenant des alcanes (C_nH_{2n+2}) de formule chimique allant de $C_{10}H_{22}$ à $C_{14}H_{30}$.

2.2.3. Procédure expérimentale de l'extraction liquide-liquide

2mL d'une solution aqueuse incorporant 200 mg L^{-1} de phénol (Fluka, Suisse) ajustée à pH = 2 à l'aide de quelques gouttes de H_2SO_4 , 1 mL de TBP et 1 mL de solvant organique ou 2 mL de TOPO ($5 \cdot 10^{-3}$ M) dissous dans l'un de solvants organiques étudiés ont été mélangés dans des tubes de verre bouchés puis agités à 30 rpm durant 24 h (temps suggéré comme suffisant pour atteindre l'équilibre) à $25 \pm 1^\circ C$.

2mL d'une solution aqueuse incorporant 50 mg L^{-1} de vanilline (pure à 99%, Sigma-Aldrich, USA) ajustée à pH = 1 à l'aide de quelques gouttes de H_2SO_4 , 1 mL de TBP et 1 mL de solvant organique ont été mélangés dans des tubes de verre bouchés puis agités à 50 rpm durant 24 h (temps suggéré comme suffisant pour atteindre l'équilibre) à $25 \pm 1^\circ C$.

Le mélange a été ensuite centrifugé et les deux phases ont été bien séparées. La concentration de l'analyte a été déterminée par la technique spectrométrique UV-Visible (Perkin-Elmer double beam spectrophotometer type Lambda 20).

Les longueurs d'onde de maximum d'absorption issues des courbes d'étalonnage du phénol et de la vanilline sont $\lambda = 270$ nm et $\lambda = 232$ nm respectivement et pour un domaine de concentration allant de 0 à 60 mg L^{-1} (domaine de linéarité).

Le pourcentage de l'extraction %E [36] a été calculé à partir de la concentration de l'élément à récupérer avant ($[xOH]_{aq,i}$) et après ($[xOH]_{aq}$) extraction:

$$\% E = \frac{[xOH]_{aq,i} - [xOH]_{aq}}{[xOH]_{aq,i}} \cdot 100 \quad (12)$$

La récupération de l'analyte extrait dans la phase organique (2 mL) a été effectuée en utilisant 2 mL d'une solution aqueuse de NaOH (0,2 mol L^{-1}). Le pourcentage de réextraction %R a été calculé à partir de la concentration de l'élément réextrait ($[xOH]_{aq,r}$) et la concentration initiale du xOH dans la phase aqueuse ($[xOH]_{aq,i}$):

$$\% R = \frac{[xOH]_{aq,r}}{[xOH]_{aq,i}} \cdot 100 \quad (13)$$

L'eau utilisée a été désionisée à travers une MilliQ plus column (Millipore, USA).

2.2.4. Procédure expérimentale du transport facilité à travers une MLS

La MLS film plan (FSSLM) a été préparée en laissant tremper (par imprégnation) le support polymère inerte pendant au moins 24 h dans le mélange TBP-kérosène puis le support a été bien essuyé avec du papier filtre. La MLS obtenue a été placée dans une fenêtre circulaire (de 2 cm de diamètre) d'une cellule de mesure du flux de transport constituée de deux réservoirs en Téflon contenant respectivement [38]:

- ❖ une solution source aqueuse du phénol (200 mg L^{-1}) à pH ajusté ou une solution source aqueuse de vanilline (50 mg L^{-1}) à pH ajusté aussi.

- ❖ une solution réceptrice aqueuse de NaOH (0,2 mol L^{-1}).

Ces deux parties ont, sur l'une des faces, une ouverture circulaire dont le rayon peut varier selon les cellules. C'est face à cette ouverture que la MLS a été placée. Celle-ci est coincée entre les deux compartiments réservoirs des solutions aqueuses, ainsi elle présente, dans cette position, une surface de contact pour les deux solutions. Un système de serrage maintient la membrane de manière étanche entre les deux compartiments dont les contenus liquides ne peuvent pas se mélanger. La MLS se trouve bloquée entre les deux solutions aqueuses contenues dans un bloc de Téflon. Ce dernier est utilisé car il est facilement lavable par le mélange sulfochromique très inerte chimiquement.

Les deux réservoirs source et receveur sont agités par rotation d'un barreau magnétique dans chacune des phases (600 rpm à $25 \pm 1^\circ C$) pour éviter les conditions de polarisation de la concentration au niveau des interfaces de la membrane et au sein des

solutions. Les deux compartiments sont couverts avec du papier enduit de paraffine Parafilm[®] pour minimiser l'évaporation. Le transport est toujours effectué à une température de 25±1°C.

Les caractéristiques de la cellule sont:

- ❖ le volume de départ des solutions aqueuses est de 100 mL.
- ❖ les compartiments destinés aux solutions aqueuses ont une forme de parallélépipède.
- ❖ les joints plats qui sont placés entre les deux blocs, permettent de maintenir la MLS entre eux évitant ainsi les fuites.
- ❖ le système de serrage est constitué de quatre boulons qui vont permettre de serrer les deux blocs l'un contre l'autre.

Entre les écrous de serrage et la paroi de Téflon, nous avons placé une barre ou une plaque d'aluminium pour éviter d'abîmer le bloc de Téflon lors du serrage de la membrane.

La MLS a une surface de contact de 3,1 cm². Ainsi à partir du compartiment d'alimentation, les solutions aqueuses vont mouiller la surface de la membrane au niveau d'un cylindre d'accès de rayon 1 cm (voir Figure 2).

Le support polymère microporeux: utilisé dans ce système sont: un film de polypropylène (PP) de type Accurel[®] PP 2E-HF nous a été fourni par Membrana (Allemagne). Les paramètres physiques (l'épaisseur, la porosité et le diamètre moyen de pores) de ce dernier sont mentionnés dans le Tableau 2.

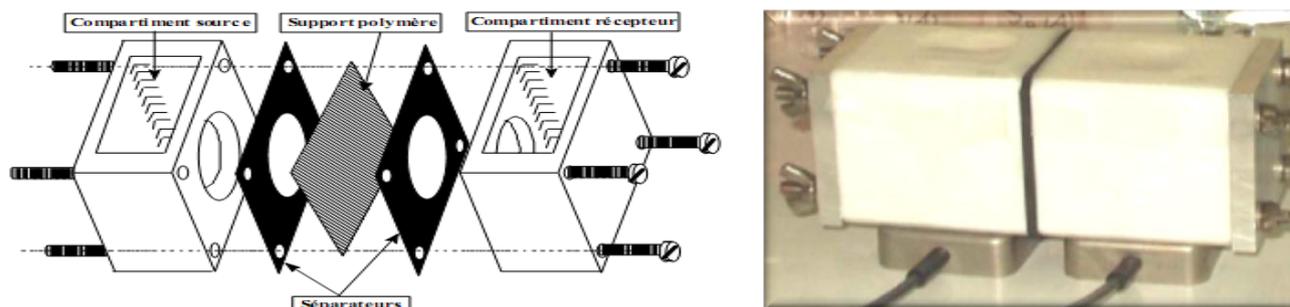


Figure 2. Schéma de la cellule de transport utilisée avec une membrane film plan [38].

Tableau 2. Caractéristiques physiques des supports polymères utilisés.

Support polymérique	Accurel [®] PP 2E-HF; Membrana, Allemagne
Matériaux	Polypropylène
Epaisseur (d ₀ ; μm)	160
Diamètre des pores (d; μm)	0,2
Porosité (ε; %)	75
Tortuosité (τ=1-lnε) [39]	1,29
ε/d ₀ τ (10 ⁻³ μm ⁻¹)	3,63
J _{exp} (10 ⁻⁵ mol m ⁻² s ⁻¹)	1,4
J _N (10 ⁻⁵ mol m ⁻² s ⁻¹)	1,4
% Phénol transporté (24 h)	74,3
% Vanilline transportée (24 h)	63

Phase source: Pour l'étude du transport du phénol et de l'un de ses dérivés à savoir la vanilline à travers une MLS, la phase source a été tamponnée à pH suffisamment acide. Cette solution est obtenue en dissolvant l'analyte dans l'eau ultra pure (MilliQ plus column, Millipore) pour une concentration bien définie (200 mg.L⁻¹ pour le phénol et 50 mg.L⁻¹ pour la vanilline), quelques gouttes d'acide sulfurique H₂SO₄ suffiront pour acidifier le milieu.

Phase réceptrice: La solution réceptrice doit être basique pour pouvoir dissocier le complexe formé entre l'analyte: phénol ou vanilline, le transporteur: TBP et le solvant: kérosène. En effet, le complexe analyte-transporteur-solvant formé à l'interface phase source-membrane est dissocié à l'interface membrane-phase réceptrice par formation de phénate de sodium ou vanillate de Sodium suite à l'utilisation de la soude 0,2 mol.L⁻¹. Le NaOH utilisé est un produit Carlo Erba.

Techniques d'imprégnation: Le support polymère est imprégné par adsorption. En effet, quelques gouttes de la solution membranaire organique sont déversées directement sur le support polymère microporeux. Puis, la solution diffuse dans la porosité du matériau (24 h serait un temps suffisant). La pénétration du liquide organique s'effectue ainsi très facilement car la tension superficielle du liquide d'imprégnation est inférieure à la tension critique du support polymère qui est de l'ordre de 30 mN.m⁻¹.

Avant de placer la membrane liquide ainsi obtenue entre les deux compartiments aqueux, les faces de la membrane sont lavées avec de l'eau désionisée et rapidement séchées par contact avec du papier absorbant pour se débarrasser de tout excès de solvant organique à la surface.

Techniques de prélèvement: Pour la cellule en Téflon PTFE utilisée, 1 mL de solution de chacune des deux phases aqueuses seront prélevés sans être remplacés. De ce fait, les propriétés de transport du système ne seront pas influencées. Ces

volumes prélevés sont récupérés dans des flacons en verre, puis dilués avec justesse pour permettre le dosage de phénol ou de la vanilline par UV-Visible, dans le domaine de linéarité et à la longueur d'onde précédemment prédéfinie. Toutes les expériences ont été doublement effectuées et les variations de mesures sont de l'ordre de $\pm 5\%$.

3. Résultats et discussion

3.1. Extraction liquide-liquide du phénol et de la vanilline

3.1.2. Rendement d'extraction

Quatre différents solvants mélangés avec du TBP (50% v/v) à savoir : le décane, l'hexane, l'octan-2-ol et le kérosène. L'efficacité d'extraction %E et le coefficient de distribution D, exprimé par $\log D$, sont résumés dans le *Tableau 3-1*. Il sera convenable de noter que tous les solvants testés garantissent une extraction quantitative du phénol supérieure à 88% et de la vanilline supérieure à 98%. Le meilleur rendement d'extraction a été obtenu pour le mélange TBP-octan-2-ol choisi comme phase organique dans le cas du phénol. De la même manière, Kujawski *et al.* [40] ont révélé que le méthyl-*tert*-butyl éther (MTBE) a été suggéré comme étant le meilleur solvant d'extraction du phénol dans une membrane basée sur un système d'extraction par solvant comparé au mélange d'hydrocarbures et de cumène. D'autre part, Jiang *et al.* [41] ont démontré que les alcools sont plus efficaces pour l'extraction du phénol que les amines et les acides carboxyliques. De plus, ces auteurs ont déclaré que les alcools ayant les chaînes carbonées les plus longues (C_8 , C_{11} and C_{12}) ont une meilleure efficacité d'extraction que ceux à plus courtes chaînes (C_5 , C_6 and C_7).

Tableau 3-1. Rendement d'extraction du phénol et de la vanilline pour un mélange de TBP et de quelques solvants organiques testés.

Phase organique: 50%TBP-50% solvant organique (v/v) ou 5×10^{-3} M TOPO dissous dans un solvant organique	Exp1	Exp2
Hexane	99,7	98,49
Décane	96,8	99,97
Octan-2-ol	99,9	99,96
Kérosène	99,2	99,93

(Exp1) Rendement d'extraction du phénol pour un mélange de TBP et de quelques solvants organiques testés

(Exp2) Rendement d'extraction de la vanilline pour un mélange de TBP et de quelques solvants organiques testés.

En comparant les coefficients de distribution du phénol énumérés dans le *Tableau 3-2* avec ceux mentionnés dans la littérature utilisant quelques solvants d'usage courant sans addition de TBP, il peut être conclu que l'ajout de TBP améliore l'efficacité d'extraction (effet synergique). En fait, $\log D$ change de 1,44 utilisant l'octan-2-ol pur [42] à 1,76 après dissolution de TOPO dans l'octan-2-ol et à 3,00 en présence du mélange TBP-octan-2-ol comme étant phase organique. En outre, Cichy and Szymanowski [27], ont montré que l'extraction du phénol par le kérosène aliphatique uniquement est faible ($D = 0,12$) contrairement au mélange TBP-kérosène ($D = 124,00$) testé dans cette étude.

Tableau 3-2. Coefficient de partage du phénol et de la vanilline, exprimé par $\log D$, pour un mélange de TBP et de quelques solvants organiques testés.

Phase organique: 50%TBP-50% solvant organique (v/v) ou 5×10^{-3} M TOPO dissous dans un solvant organique	Exp1	Exp2
Hexane	2,52	1,81
Décane	1,48	3,52
Octan-2-ol	3,00	3,40
Kérosène	2,05	3,15

(Exp1) Coefficient de partage du phénol, exprimé par $\log D$, pour un mélange de TBP et de quelques solvants organiques testés

(Exp2) Coefficient de partage de la vanilline exprimé en $\log D$ pour un mélange de TBP et de quelques solvants organiques testés.

Dans le cas de la vanilline, la meilleure efficacité d'extraction se produit avec le mélange TBP-décane comme phase organique, suivi par l'octan-2-ol, le kérosène et l'hexane. Le fait que l'hexane montre le plus faible rendement d'extraction comparé aux solvants testés est confirmé par Tarabanko *et al.* [43] qui ont prouvé que l'extraction de la vanilline par des systèmes basés sur l'octylamine diminue avec l'utilisation d'anti-solvants additionnels, par exemple, l'hexane, le toluène, le benzène, le dichloroéthane et le chloroforme.

Le coefficient de distribution de la vanilline, exprimé en $\log D$, s'améliore de -0,7 utilisant de l'hexane pur [44] à 1,81 en utilisant le mélange 50%TBP-50% hexane (v/v) comme phase organique. De même, $\log D$, varie de 1,19, déterminé par Noubigh *et al.* [45] faisant recours à l'octan-1-ol et à la méthode d'agitation lente ("slow-stirring method"), à 3,4 en utilisant le mélange TBP-octan-2-ol. L'addition de TBP améliore l'efficacité d'extraction de la vanilline ce qui permet

de le considérer comme agent complexant approprié pour la récupération de la vanilline issue de solutions aqueuses [27]. Les coefficients de distribution de la vanilline obtenus sont plus importants que ceux rencontrés dans la littérature utilisant d'autres systèmes [44,45,47]. En effet, Tarabanko *et al.* [44] ont démontré que les coefficients de distribution de la vanilline augmente avec la concentration de l'octylamine à un intervalle de pH entre 8 et 10 pour atteindre des valeurs ne dépassant pas 2,78. Fries *et al.* [44] ont étudié l'extraction de la vanilline dissoute dans l'eau avec du toluène comme phase organique adéquate à l'aide des microcanaux rectangulaires faites de polydiméthylsiloxane (PDMS), un coefficient de distribution de 0,62 a été atteint. D'autre part, Claudio *et al.* [46] ont déterminé des coefficients de distribution de la vanilline en employant des systèmes biphasiques aqueux améliorés basés sur un liquide ionique ("ionic-liquid-based aqueous two-phase systems" (ATPS)). Trois paramètres principaux ont été évalués lors du processus de répartition de la vanilline: la structure anionique et cationique du liquide ionique (LI), la température d'équilibre et la concentration disponible de la vanilline dans le système global. Dans tous les systèmes et les conditions testées, la vanilline migre préférentiellement vers la phase riche en LI avec des coefficients de distribution allant de 2,7 à 98,7 alors que ces coefficients sont au-delà de 1000 dans notre cas d'étude pour tous les mélanges TBP-solvants organiques testés à l'exception de l'hexane.

3.1.2. Cinétique d'extraction

La cinétique d'extraction du phénol et de la vanilline utilisant le TPB comme extractant dissous dans divers solvants organiques a été étudiée suivant le protocole expérimental précédemment détaillé. Des phases aqueuses et organiques ont été mélangées à différents temps de contact (0-24 h). La variation de l'efficacité d'extraction en fonction du temps est représentée sur la Figure 3.1. et la Figure 3.2.

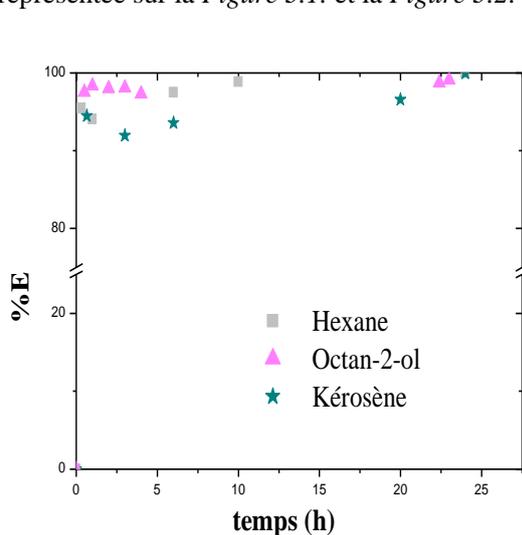


Figure 3-1. Variation du rendement d'extraction en fonction du temps (0-24 h). Phase aqueuse: 2mL de phénol (200 mg L^{-1}) à pH=2. Phase organique: mélange de 1mL de TBP et 1mL de solvant organique.

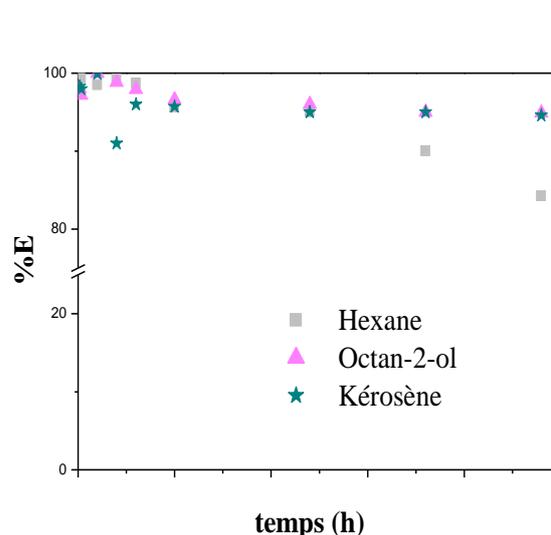


Figure 3-2. Variation du rendement d'extraction en fonction du temps (0-24 h). Phase aqueuse: 2mL de vanilline (50 mg L^{-1}) à pH=1. Phase organique: mélange de 1mL de TBP et 1mL de solvant organique.

De cette variation, il a été observé que le pourcentage d'extraction est plus au moins constant après 5 minutes de temps de contact. Dans les différents cas et après seulement 5 minutes d'équilibre de phases, l'extraction du phénol atteint plus de 90% et celle de la vanilline 96%. La prolongation du temps de contact au-delà de 5 minutes a seulement un léger effet sur le pourcentage d'extraction des analytes. Ces résultats montrent que le temps suggéré comme étant suffisant pour atteindre l'équilibre apparent est de l'ordre de 5 minutes.

Le kérosène a été utilisé afin d'étudier le transport facilité du phénol et de la vanilline à travers le système à Membrane Liquide Supporté (SLM) à feuille plane contenant le TBP comme extractant [34]. De plus, le kérosène est généralement et largement utilisé pour l'élaboration des systèmes MLS.

3.2. Transport facilité du phénol et de la vanilline

3.2.1. Effet de la concentration de TBP dans la phase membranaire

L'effet de la concentration de TBP dans la phase membranaire liquide sur le flux initial de transport a été étudié pour un intervalle de 0-100% (v/v). Les flux initiaux ont été estimés à partir de l'équation (9) basée sur la linéarité initialement obtenue entre la concentration du phénol ou de la vanilline dans la solution réceptrice et le temps de transport. La variation du flux initial de l'analyte transporté en fonction de la concentration du TBP est représentée sur la Figure 4-1 et la Figure 4-2.

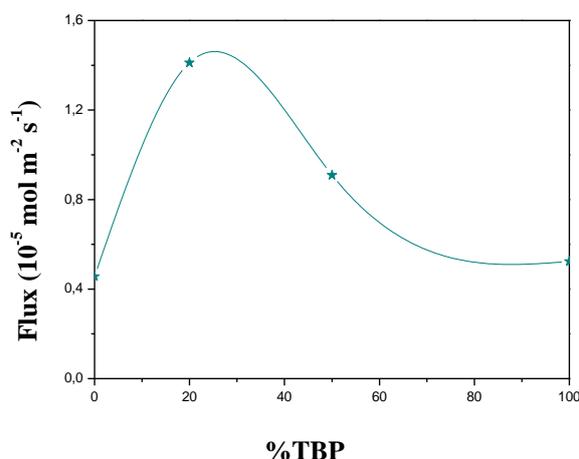


Figure 4-1. Effet de la concentration de TBP sur l'évolution du flux initial de phénol. Phase source: solution aqueuse de phénol (200 mg L^{-1}) à $\text{pH} = 2$; Support: Accurel® PP; Phase organique: différentes concentrations de TBP dans le kérosène; Phase réceptrice: solution aqueuse de NaOH (0,2 M).

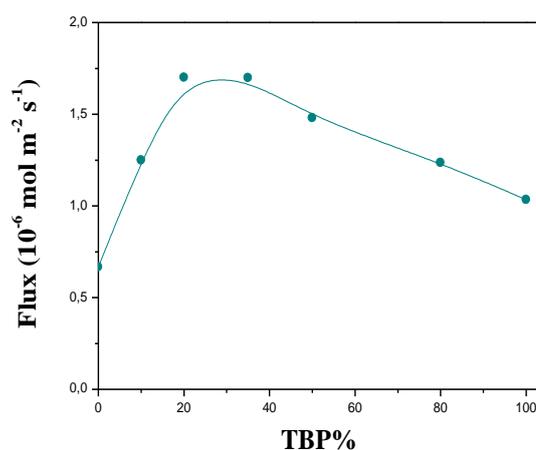


Figure 4-2. Effet de la concentration de TBP sur l'évolution du flux initial de la vanilline. Phase source: solution aqueuse de vanilline (50 mg L^{-1}) à $\text{pH}=1$; Support: Accurel® PP; Phase organique: différentes concentrations du TBP dans le kérosène; Phase réceptrice: solution aqueuse de NaOH (0,2 M).

De celle-ci, il peut être perçu que le flux initial est dépendant de la concentration du TBP dans la phase membranaire. Ce flux initial croît avec l'accroissement de la concentration du TBP jusqu'à une valeur optimale de 20%. Cette concentration a été sélectionnée pour la suite de cette étude. L'accroissement du flux peut être expliqué en prenant en considération l'augmentation de la disponibilité et de la formation des complexes phénoliques ou vanillés et leurs extractions dans la phase organique membranaire. En fait, à faible concentration du TBP, la diffusion du complexe à travers le liquide membranaire est l'étape déterminante du taux d'extraction de l'analyte. L'augmentation de la concentration du TBP dans la phase membranaire est prévue pour augmenter l'extraction de chacun des substances à récupérer et donc de le transporter avec une grande vitesse comme le montre l'équation (7). Au-delà de la valeur optimale, le flux de transport diminue probablement à cause de l'augmentation de la viscosité de la solution organique résultante à des fortes concentrations du TBP comme révélé dans le *Tableau 4*. La viscosité de différentes concentrations d'un mélange TBP-kérosène a été mesurée par le moyen d'un viscosimètre capillaire de Schott thermostaté avec bain d'eau et équipé d'un minuteur électronique (ViscoClock, Schott).

L'augmentation du flux peut être expliquée sans perdre de vue la disponibilité croissante et la formation de complexes de l'analyte extractibles. En fait, la formation d'espèces complexées de vanilline $(\text{VanOH.TBP})_{\text{org}}$ et de phénol $(\text{PhOH.TBP})_{\text{org}}$ est favorisée par l'augmentation de la concentration du TBP comme révélé par l'équilibre de la réaction (1). L'accroissement de la concentration du TBP dans la phase membranaire est prévu d'augmenter l'extraction de la vanilline ou du phénol et donc de transporter les espèces complexées avec une plus grande vitesse. Au delà de 35% du TBP, le flux de transport de la vanilline diminue, également, au delà de 20% TBP le flux d'extraction du phénol diminue probablement à cause de l'élévation de la viscosité de la solution organique résultante à de fortes concentrations du TBP comme révélé dans le *Tableau 4*. La viscosité du liquide membranaire s'élève avec l'augmentation de la concentration du transporteur (TBP) dans la solution membranaire organique [47]. Etant donné que la diffusivité est inversement proportionnelle à la viscosité, une augmentation de celle-ci dans le liquide membranaire entraîne une réduction de la diffusivité des espèces complexées de vanilline ou de phénol qui éventuellement diminue le flux initial de l'analyte [25,48]. Cela signifie que la diffusivité effective de ces espèces diminue sensiblement alors que la vitesse de leur formation croît lentement pour des concentrations du TBP au-dessus des concentrations optimale. Dans ce cas, l'augmentation de la concentration du TBP ne compense plus l'élévation de la viscosité de la solution.

Tableau 4. Viscosité (η) d'un mélange binaire de TBP-kérosène (% , v/v) à $\theta = 25^\circ\text{C}$.

TBP (% , v/v)	η (cP)
0	1,82
10	1,86
20	1,91
35	1,97
50	2,31
80	3,04
100	3,32

3.2.2. Cinétique du transport

Au cours du temps, les variations des concentrations des espèces à extraire dans le compartiment source et receveur sont illustrés dans la Figure 5-1 et la Figure 5-2. Il est à noter que la concentration du phénol ou de la vanilline dans la phase source diminue pour les premières heures du processus de transport pour atteindre un plateau, tandis que la concentration de l'analyte dans la phase réceptrice augmente linéairement pour atteindre un palier [49]. Au delà de 67% d'espèces initialement présentes dans le réservoir d'alimentation a été transféré vers le réservoir receveur après 24 h de transport à travers le système MLS.

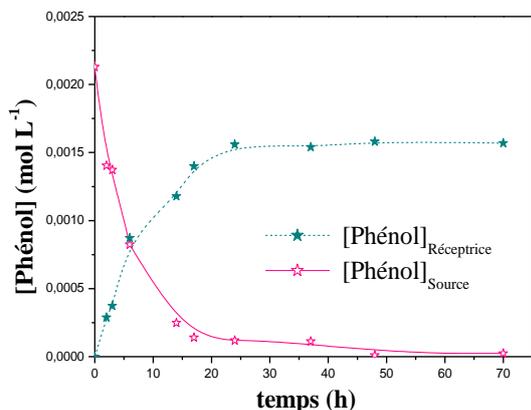


Figure 5-1. Variation des concentrations du phénol issues des compartiments source et receveur au cours du temps. Phase source: solution aqueuse de phénol (200 mg L^{-1}) à $\text{pH} = 2$; Support: Accurel® PP; Phase organique: TBP (20%, v/v) dans le kérosène; Phase réceptrice: solution aqueuse de NaOH (0,2 M).

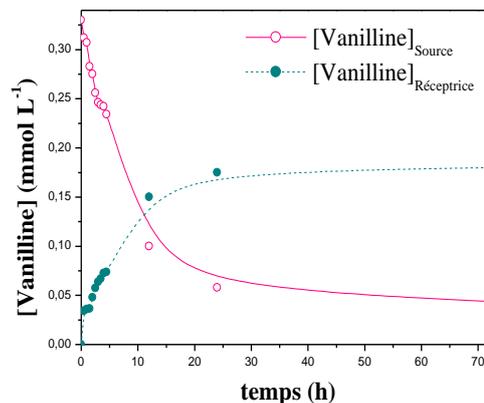


Figure 5-2. Variation des concentrations de la vanilline issues des compartiments source et receveur au cours du temps. Phase source: solution aqueuse de vanilline (50 mg L^{-1}) à $\text{pH} = 1$; Support: Accurel® PP; Phase organique: TBP (50%, v/v) dans le kérosène; Phase réceptrice: solution aqueuse de NaOH (0,2 M).

En outre, l'augmentation de la surface active membranaire pourrait augmenter l'efficacité du transport de ce système. Il peut être également observé qu'il y a plus d'espèce extraite de la phase source que celle réextraite dans la phase réceptrice, ceci s'explique par le fait que les expériences ne sont pas effectuées dans des conditions optimales de fonctionnement (concentrations optimales de NaOH et du TBP) ce qui provoque l'accumulation d'une certaine quantité d'espèces complexées $(x\text{OH.TBP})_{\text{org}}$ dans la phase organique membranaire.

Comme le montre les figures ci-dessus, une image typique du transport facilité à partir de la phase source vers la phase réceptrice est observée. La force motrice de ce transport est le gradient de concentration des espèces complexées formées dans la phase membranaire entre l'analyte et le transporteur dissout dans le kérosène $(x\text{OH.TBP})_{\text{org}}$. Effectivement, les complexes des espèces formés à l'interface phase source-membrane, diffusent à travers la membrane pour se dissocier à l'interface membrane-phase réceptrice via la formation du phénate de sodium ou vanillate de sodium qui est insolubles dans la phase organique. En conséquence, le phénate ou la vanillate de sodium ne rétrodiffuse pas dans la membrane et la force motrice du transport est maintenue (gradient de concentration des espèces complexées) [50,51].

3.2.3. Effet du pH de la phase source

Le Tableau 5 fournit les variations du pourcentage de phénol ou de la vanilline transporté au bout de 24 h de temps d'opération en fonction du pH de la solution source.

Tableau 5. Viscosité (η) d'un mélange binaire de TBP-kérosène (% v/v) à $\theta = 25^\circ\text{C}$.

pH de la phase source	Exp1	Exp2
1	66,4	62,1
2	74,3	28,3
3	73,0	-
4	68,3	26,5
5	60,8	23,9
8	33,4	-
9	9,6	15,6

(Exp1) Effet du pH de la solution source sur le pourcentage de phénol transporté. Phase source: solution aqueuse de phénol (200 mg L^{-1}) à différents pH; Support: Accurel® PP; Phase organique: TBP (20%, v/v) dans le kérosène; Phase réceptrice: solution aqueuse de NaOH (0,2 M).

(Exp2) Effet du pH de la solution source sur la variation du pourcentage de vanilline transportée. Phase source: solution aqueuse de vanilline (50 mg L^{-1}) à $\text{pH} = 1$; Support: Accurel® PP; Phase organique: TBP (20%, v/v) dans le kérosène; Phase réceptrice: solution aqueuse de NaOH (0,5 M).

Il est clair que le pH de la solution source influence significativement l'efficacité du processus de transport du phénol ou de la vanilline. Cette efficacité diminue en augmentant le pH de la solution source riche en phénol au-delà de 2,0 et celle riche en vanilline au-delà de 1,0. Dans ce cas, le pH de la phase source est maintenu à pH = 2,0 [52] pour la solution phénolique et pH=1 pour la solution vanillée afin d'assurer l'existence de l'analyte sous sa forme moléculaire qui est indispensable pour son transport. Il est intéressant de noter que seulement l'espèce à extraire sous sa forme moléculaire présente dans la solution aqueuse source est soluble dans la phase membranaire liquide. L'efficacité du transport diminue en augmentant le pH de la phase source au-delà de pH optimal est en accord avec l'équation (11). Il est évident en considérant cette équation que la concentration du phénol ou de la vanilline moléculaire; et par conséquent l'efficacité du transport; diminue quand le pH de la solution source augmente. Un pH de la solution aqueuse source de 2,0 a été aussi suggéré par Venkateswaran et Palanivelu [53] comme pH optimal de la phase source pour le transport de phénol à travers le système MLS utilisant les huiles végétales comme liquide membranaire. Trivunac *et al.* [54], suite à leur étude concernant la quantité du phénol moléculaire, dissociée à différentes valeurs du pH, ont recommandé d'ajuster le pH initial à un $\text{pH} \leq 4,0$ avec l'intention de garder le phénol sous sa forme moléculaire pour aboutir à une élimination efficace du phénol. Correia et de Carvalho [55] ont signalé que la récupération du phénol issu d'effluent d'une usine de résines phénoliques par membrane liquide à émulsion (MLE) se fait à pH = 4,6. De ces résultats, le pH de la phase source doit être acide et un pH = 2,0 est considéré comme optimal. Le même comportement a été observé dans nos travaux antérieurs concernant le transport du phénol [25] et de l'acide salicylique [56] à travers le système MLS à feuille plane contenant respectivement le mélange TBP-kérosène et un liquide ionique à base d'imidazolium.

3.2.4. Effet de la concentration initiale de l'espèce à extraire dans la phase source

Le flux initial en fonction de la concentration du phénol ou de la vanilline dans la phase source variant de 3,5 à 1000 mg L^{-1} est représenté dans la Figure 6.

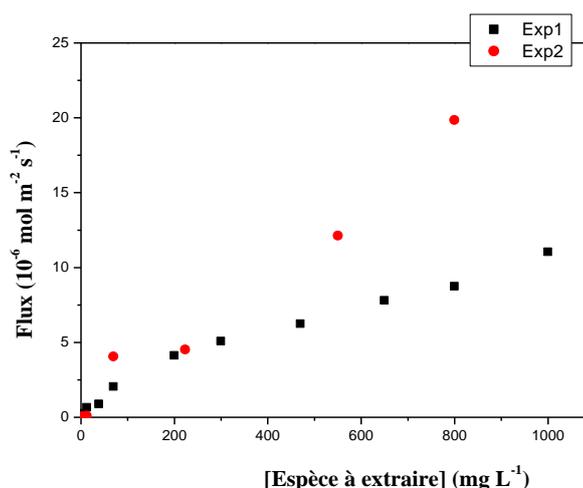


Figure 6. (Exp1) Effet de la concentration initiale du phénol sur l'évolution de 10^{-1} le flux initial. Phase source: différentes concentrations de phénol à pH = 2; Support: Accurel® PP; Phase organique: TBP (20%, v/v) dans le kérosène; Phase réceptrice: solution aqueuse de NaOH (0,2 M).
(Exp2) Effet de la concentration initiale de la vanilline sur la variation du flux initial. Phase source: différentes concentrations de vanilline à pH = 1; Support: Accurel® PP; Phase organique: TBP (20%, v/v) dans le kérosène; Phase réceptrice: solution aqueuse de NaOH (0,5 M).

On peut observer que sous les conditions expérimentales précédemment mentionnées, le flux initial croît avec l'accroissement de la concentration initiale de l'espèce à extraire dans le compartiment d'alimentation et que le phénomène de la saturation membranaire n'est pas perçu. Cette augmentation du flux est en accord avec l'équation (7). En d'autres termes, il est prévu que le flux doit augmenter puisque J est proportionnel à la concentration totale (initiale) du phénol ou de la vanilline dans la solution source [57]. Dans notre cas, le flux augmente quasi linéairement sur toute la gamme de concentration étudiée prouvant ainsi que les membranes liquides n'ont pas atteint la saturation. Un comportement similaire a été révélé dans un travail ultérieur concernant l'extraction binaire du Pd(II) et de l'Au(III) par le système MLS contenant comme ionophore un dérivé thiacalix[4]arénique [58]. De la même manière, Cichy et Szymanowski [27] ont observé une relation approximativement linéaire entre la concentration du phénol dans la solution source (utilisant le trioctylamine (TOA), l'Amberlite LA-2, et le Cyanex 923 comme transporteurs dissous dans le kérosène aliphatique) et le flux initial, le flux maximal pénétrant respectivement dans la membrane et dans la phase réceptrice.

En considérant l'augmentation du flux dans l'intervalle de concentration étudié, le système MLS élaboré s'avère applicable d'une façon prometteuse pour extraire le phénol issu d'échantillons aqueux dilués ou concentrés. En plus, ce système s'appuie sur un capital d'investissement et un prix de fonctionnement bas ainsi qu'une faible consommation d'énergie comparé aux autres processus. Le processus d'électrocoagulation, à titre d'exemple, n'est pas approprié à l'élimination du phénol issu d'échantillons aqueux concentrés comme démontré par Abdelwahab *et al.* [59]. Ces auteurs ont signalé qu'en augmentant la concentration de cet analyte de 30 à 250 mg L⁻¹, le pourcentage de phénol transporté a progressivement diminué de 99 à 34%. Néanmoins, la consommation d'énergie a baissé de 0,52 à 0,18 kWh g⁻¹, pendant que la consommation d'électrode augmente légèrement de 0,02 à 0,07 g Al g⁻¹.

3.2.5. Stabilité de la MLS

Pour étudier la stabilité membranaire à long terme, l'efficacité du transport de phénol ; pour une période de 5 jours de fonctionnement continu sous conditions optimales sans ré-imprégnation de la membrane ; a été examinée. Le pourcentage de phénol transporté a été mesuré chaque 24 h. De même, L'efficacité du transport de la vanilline pour une période de 5 jours de fonctionnement en continu dans les conditions optimales et sans ré-imprégnation de la membrane a été examinée.

La phase source appauvrie et la phase réceptrice enrichie ont été remplacées par des solutions fraîches au bout de chaque 24h de fonctionnement continu. Des informations mentionnées sur la *Figure 7*. En effet, après 3 jours de fonctionnement continu, un déclin de 52% de l'efficacité du transport du phénol a été observé en utilisant l'Accurel[®] comme support polymérique. Ce déclin de l'efficacité du transport peut être dû à la perte du liquide organique membranaire des pores du support [60,61]. Jaber *et al.* [62] ont étudié l'efficacité du transport de phénol sur une période de temps de 2 semaines à travers une MLS contenant les polyorganosiloxanes fonctionnalisés. Les concentrations du phénol transporté à l'équilibre est de l'ordre de 100, 80 et 70% de la concentration initiale du phénol pour une membrane fraîchement préparée et à des intervalles de stockage d'une semaine, respectivement.

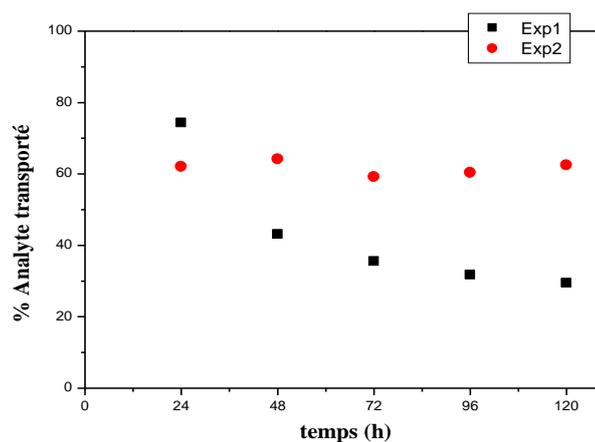


Figure 7. (Exp1) Stabilité du système MLS: pourcentage de phénol transporté en fonction du temps. Phase source: solution aqueuse de phénol (200 mg L⁻¹) à pH = 2; Support: Accurel[®]; Phase organique: TBP (20%, v/v) dans le kérosène; Phase réceptrice: solution aqueuse de NaOH (0,2 M).

(Exp2) Stabilité du système MLS: pourcentage de la vanilline transportée en fonction du temps. Phase source: solution aqueuse de vanilline (50 mg L⁻¹) à pH = 1; Support: Accurel[®] PP; Phase organique: TBP (20%, v/v) dans le kérosène; Phase réceptrice: solution aqueuse de NaOH (0,5 M).

L'efficacité du transport de la vanilline pour une période de 5 jours de fonctionnement en continu dans les conditions optimales et sans ré-imprégnation de la membrane a été examinée. Le pourcentage de la vanilline transportée a été mesuré durant 24 heures, ensuite, les solutions source appauvrie et réceptrice enrichie en vanilline ont été remplacées par des solutions fraîchement préparées. D'après la *Figure 7*, le système MLS utilisé ne présente pas une tendance négative dépendante du temps. Il peut être conclu qu'après 5 jours la membrane retient sa performance initiale. Ceci suggère une bonne espérance de la durée de vie de la MLS élaborée qui est considérée comme étant une faiblesse critique des systèmes MLS [63,64]. Luque *et al.* [65] ont utilisé la même membrane à di-*n*-hexyl éther supporté pendant plus d'un mois de travail quotidien afin de déterminer la vanilline dans les échantillons alimentaires avec détection ampérométrique, mais entre les déterminations successives la membrane a été régénérée avec 4 gouttes de solvant organique. De plus, Avila *et al.* [66] ont développé un capteur piézoélectrique de débit ayant une membrane à liquide supporté modifiée avec un système polymère à empreinte moléculaire pour la détermination de la vanilline dans les échantillons alimentaires. La membrane a été aussi régénérée entre les analyses par l'addition de 0,5 mL de la solution organique en haut de la membrane pendant 5 minutes.

Conclusion

Des études préalables de l'extraction liquide-liquide ont été menées afin de définir la faisabilité d'un procédé d'extraction de phénol ou de la vanilline par un système à MLS. Les propriétés complexantes du TBP ont été étudiées en extraction liquide-liquide (ELL) et en transport à travers une MLS. Les résultats de l'ELL affirment que l'ajout de TBP à la phase organique améliore le rendement d'extraction. Un temps ne dépassant pas quelques minutes est nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre dans tous les systèmes bi-phasiques étudiés. D'autre part, le recours au mélange TBP-kérosène comme phase organique engendre une extraction quantitative du phénol et de la vanilline. De ce fait, ces mélanges ont été élus comme meilleurs liquides organiques membranaires pour l'extraction (transport facilité) du phénol et de la vanilline à travers un système à MLS. Les différents paramètres opérationnels qui affectent l'efficacité du transport à travers une MLS ont été détaillés. Les compositions des trois phases (source, réceptrice et membranaire) s'avèrent les principaux facteurs affectant l'efficacité du traitement par MLS de milieux aqueux chargés en molécules organiques.

L'étude du transport facilité du phénol à travers une MLS a été entamée en utilisant le mélange TBP-kérosène comme liquide organique membranaire. Les résultats expérimentaux obtenus révèlent que le meilleur rendement de transport a été accompli avec une solution aqueuse source à pH 2 et une solution aqueuse réceptrice 0.2 M NaOH. On a également observé que l'efficacité du transport à travers la MLS développée diminue en fonction du temps durant 5 jours de fonctionnement continu.

L'étude du transport facilité de la vanilline à travers une MLS contenant le même mélange TBP-kérosène comme liquide organique membranaire a été finalement décrite. L'extraction optimale de la vanilline a été accomplie en utilisant 20% TBP (v/v) dans le kérosène comme mélange organique membranaire, une solution aqueuse source à pH 1 et une solution aqueuse réceptrice 0,5 M NaOH. Une efficacité d'extraction de la vanilline stable aux alentours de 63% avec le système à MLS développé a été obtenue durant 5 jours d'expérimentation en continue. Cette constatation montre que la stabilité d'une MLS dépend aussi de la composition des deux solutions aqueuses extramembranaires.

L'ensemble de ces travaux ont permis de prévoir une application industrielle possible des systèmes à MLS décrits, spécialement quand la surface membranaire effective exposée peut être considérablement augmentée en utilisant un système à MLS en configuration fibres creuses.

Références

1. Mulligan T.J., Fox R.D., In *Industrial Wastewater and Solid Waste Engineering*; V. Cavaseno, Ed.; McGraw-Hill Publications Co.: New York, 1980; pp. 173-190.
2. Huang J., Wang X., Jin Q., Liu Y., Wang Y., *Envir. Manage*, 84 (2007) 229-236.
3. Tepe. O., Dursun A.Y., *Hazard. Mat.* 151 (2008) 9-16.
4. Garea A., Urtiaga A.M., Ortiz M.I., Alonso A.I., Irabien J.A., *Chem. Eng. Commu*, 120 (1983) 85-97.
5. Wang M-L., Hu K-H., *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 914-921.
6. Jaber A.M.Y., Ali S.A., Yahaya G.O., *Membr. Sci*, 250 (2005) 85-94.
7. Venkateswaran P., Palanivelu K., *Hazard. Mat. B* 131 (2006) 146-152.
8. Palma M.S.A., Shibata C., Paiva J.L., Zilli M., A. Converti, *Chem. Eng. Technol*, 33 (2010) 39-43.
9. Yonger J., Cours de chimie analytique, Ed. Sedes CDU, Paris, 1979.
10. Mojovic Z., Milutinovic-Nikolic A., Mentus S., Jovanovic D., *Chem. Eng. Technol*, 32 (2009) 738-744.
11. Saxena S.C., Jotshi C.K., *Prog. Energ. Combust.* 22 (1996) 401-425.
12. Mackay D., Medir M., *Handbook of Solvent Extraction* (Eds: T.C. Lo, M.H.I. Baird, C. Hanson), 1st ed., Wiley, New York, 1983.
13. Jiang H., Fang Y., Fu Y., Guo Q-X., *Studies on, Hazard. Mat. B* 101 (2003) 179-190.
14. Jiang H., Tang Y., Guo Q-X., *Separ. Sci. Technol.* 38 (2003) 2579-2596.
15. Ayranci E., Conway B.E., *Electroanal. Chem.* 513 (2001) 100-110.
16. Jain A.K., Suhas, Bhatnagar A., *COLLOID INTEFACE SCI* 251 (2002) 39-45.
17. Palepu D.T., Chauhan S.P., Amanth K.P., in *Industrial Pollution Prevention Handbook* (Ed: H.M. Freeman), 1st ed., McGraw-Hill, New York 1995.
18. Pradhan N.C., Sarkar C.S., Niyogi S., Adhikari B., *Appl. Polym. SCI* 83 (2002) 822-829.
19. Kujawski W., Warszawski A., Ratajczak W., Porebski T., Capala W., Ostrowska I., *Desalination* 163 (2004) 287-296.
20. S.E. Kentish, G.W. Stevens, *Chem. Eng.* J 84 (2001) 149-159.
21. Sardare M. D., Admane S. V., Gadade P. R., Jawanjali V. P., Use Of Liquid Emulsion Membrane Technique For Extraction And Enrichment Of Phenol From Synthetic Waste Solution, *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, Vol. 1 Issue 10, December- 2012, ISSN: 2278-0181
22. Saito T., *Separ. Sci Technol*, 28 (1993) 1629-1640.
23. King C.J., Senetar J.J., in: *Ion Exchange and Solvent Extraction*, Marinsky J.A., Marcus Y. (Eds.), Marcel Dekker, New York, 1988, pp. 35-61.
24. Messikh N., Samar M.H., Messikh L., *Desalination* 208 (2007) 42-48.
25. Zidi C., Tayeb R., Ben Sik Ali M., Dhahbi M., *MEMBR SCI* 360 (2010) 334-340.
26. Urtiaga A.M., Ortiz I., *Separ. Sci. Technol*, 32 (1997) 1157-1162.

27. Cichy W., Szymanowski J., *Environ. Sci. Technol*, 36 (2002) 2088-2093.
28. Schlosser S., Rothova I., Frianova H., *Membr.Sci*, 80 (1993) 99-106.
29. Cardoso G. de B., Mourão T., Pereira F. M., Freire M. G., Fricks A. T., Soares C. M. F., Lima Á. Si., *Sep. Purif. Technol*, 104 (2013) 106–113
30. Ghosh U. K., Teen L., *Int. J. Chem. Biol. Eng*, 6 2012
31. Zha F.F., Fane A.G., Fell C.J.D., *Sep. Purif. Technol*, 29 (1994) 2317-2343.
32. Zaghbani A., Tayeb R., Bonnamour I., Felix C., Vocanson F., Lamartine R., Dhahbi M., Seta P., *Membr.Sci*, 258 (2005) 5-7.
33. Tayeb R., Zaghbani A., Tingry S., Seta P., Dhahbi M., *Desalination* 204 (2007) 234-240.
34. Zaghbani A., Fontas C., Hidalgo M., Tayeb R., Dhahbi M., Vocanson F., Lamartine R., Seta P., *Mater. Sci. Eng, C* 28 (2008) 985-989.
35. Aouad N., Miquel-Mercier G., Bienvenüe E., Tronel-Peyroz E., Jeminet G., Juillard J., Seta P., *Membr.Sci*, 139 (1998) 167.
36. Sardare M. D., Admane S. V., Gadade P. R., Jawanjali V. P., *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, Vol. 1 Issue 10, December- 2012, ISSN: 2278-0181
37. http://www.sigmadrich.com/area_of_interest/Research_Essential/Solvents.html
38. Parhi P. K., *Journal of Chemistry*, Volume 2013, Article ID 618236, 11 pages
39. Wolf J.R., Strieder W., *Membr.Sci*, 49 (1990) 103-115.
40. W. Kujawski, A. Warszawski, W. Ratajczak, T. Porebski, W. Capala, I. Ostrowska, *Desalination* 163 (2004) 287-296.
41. Jiang H., Fang Y., Fu Y., Guo Q-X., *Hazard. Mat*, B 101 (2003) 179-190.
42. Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M., Imboden D.M., *Environmental Organic Chemistry*, Wiley, New York, 2003.
43. Tarabanko V.E., Chelbina Yu.V., Sokolenko V.A., Tarabanko N.V., *Solvent Extr. Ion Exc*, 25 (2007) 99-107.
44. Fries D.M., Voitl T., von Rohr P.R., *Chem. Eng. Technol*, 31 (2008) 1182-1187.
45. Noubigh A., Mgaidi A., Abderraba M., *Chem. Eng. Data*, 55 (2010) 488-491.
46. Claudio A.F.M., Freire M.G., Freire C.S.R., Silvestre A.J.D., Coutinho J.A.P., *Sep. Purif. Technol*, 75 (2010) 39-47.
47. Chakrabarty K., Saha P., Ghoshal A.K., *Membr. Sci*, 346 (2010) 37-44.
48. Tayeb R., Fontas C., Dhahbi M., Tingy S., Seta P., *Sep. Purif. Technol*, 42 (2005) 189-193.
49. Hasanoğlu A., *Desalination* 309 (2013) 171–180
50. Yahaya G.O., Brisdon B.J., England R., *Membr.Sci*, (2000) 187-201.
51. Thunhorst K.L., Noble R.D., Bowman C.N., *Membr.Sci*, 128 (1997) 183-193.
52. Shadabi S., Ghiasvand A. R., Hashemi P., Selective separation of essential phenolic compounds from olive oil mill wastewater using a bulk liquid membrane, *Chemical Papers* 67 (7) (2013) 730–736, DOI: 10.2478/s11696-013-0373-1
53. Venkateswaran P., Palanivelu K., *Hazard. Mat. B* 131 (2006) 146-152.
54. Trivunac K., Stevanovic S., Mitrovic M., *Desalination* 162 (2004) 93-101.
55. Correia P.F.M.M., Carvalho J.M.R., *Membr.Sci*, 225 (2003) 41-49.
56. Kouki N., Tayeb R., Zarrougui R., Dhahbi M., *Sep. Purif. Technol*, 76 (2010) 8-14.
57. Van Straaten-Nijenhuis W.F., de Jong F., Reinhoudt D.N., Thummel R.P., Bell T.W., Liu J., *Membr.Sci*, 82 (1993) 277.
58. Zaghbani A., Tayeb R., Dhahbi M., Hidalgo M., Vocanson F., Bonnamour I., Seta P., Fontas C., *Select. Sep. Purif. Technol*, 57 (2007) 374-379.
59. Abdelwahab O., Amin N.K., El-Ashtoukhy E-S.Z., *Hazard. Mat.* 163 (2009) 711-716.
60. de Gyves J., de San Miguel E.R., *Ind. Eng. Chem. Res*, 38 (1999) 2182-2202.
61. Zha F.F., Fane A.G., Fell C.J.D., *Membr.Sci*, 107 (1995) 59-74.
62. Jaber A.M.Y., Ali S.A., Yahaya G.O., *Membr.Sci*, 250 (2005) 85-94.
63. Kemperman A.J.B., Bargeman D., Van den Boomgaard Th., Strathmann H., *Separ. Sci Technol*, 31 (1996) 2733-2762.
64. Teramoto M., Sakaida Y., Fu S.S., Ohnishi N., Matsuyama H., Maki T., Fukui T., Arai K., *Sep. Purif. Technol*, 21 (2000) 137-144.
65. Luque M., Luque-Perez E., Rios A., Valcarcel M., *Anal. Chim. Acta*, 140 (2000) 127-134.
66. Pradhan N.C., Sarkar C.S., Niyogi S., Adhikari B., *Appl. Polym, SCI* 83 (2002) 822-829.

(2014) <http://www.jmaterenvirosci.com>