

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Badji Mokhtar Annaba University
Université Badji Mokhtar –
Annaba
Faculté de Technologie



جامعة باجي مختار – عنابة

كلية التكنولوجيا

Département Génie des Procédés

قسم هندسة الطرائق

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat Troisième Cycle

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés

Par :

Lecheheb Manel

Thème :

Elimination des contaminants émergents Furosémide, Ranitidine et Acide Diatrizoïque en solutions aqueuses par Procédés avancé d'Extraction

Thèse soutenue le 21 juillet 2025 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	BECHIRI Ouahiba	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Président
02	KHERRAT Rochdi	Prof	Université Badji Mokhtar Annaba	Rapporteur
03	MEROUANI Slimane	Prof	Université Constantine 3	Examineur
04	GUECHI EL-Khamssa	Prof	Université Badji Mokhtar -Annaba	Examineur
05	BOURANENE Saliha	Prof	Université Souk Ahras	Examineur

Remerciements

Merci d'aimer les autres sans aucune détresse psychologique et pour tout conseil qui vient de cœur à cœur au bon moment. Merci aux amis qui n'ont aucun intérêt, peu importe à quel point vous êtes contrarié, ils pardonnent et les cœurs avec du peu sont reconnaissants.

Merci pour les mots doux qui changent notre humeur. Merci pour les personnes dont leur présence a fait une énorme différence dans notre vie. Merci pour les intentions pures et les personnes qui tiennent toujours leurs promesses dans les moments d'adversité. Leur présence nous facilite les épreuves les plus difficiles.

Dédicaces

J'offre ce modeste travail à mes chers enfants

Amine, Amir et Amjed

Je dédie ce travail à toutes personnes précieuses dans ma vie, peu importe le temps et la façon dont elles sont passés à nos côtés

Table de Matière

Remerciements	I
Dédicaces.....	II
Introduction.....	1
Chapitre 1	4
Revue Bibliographique	4
1.1 Pollution aquatique engendré par les produits pharmaceutiques	3
1.2 Origine de contamination des milieux aquatiques par les micropolluants.....	5
1.2.1 Rejet urbain	5
1.2.2 Rejets de l'industrie pharmaceutique	6
1.2.3 Rejets des saltations d'épuration.....	6
1.3 Toxicité des micropolluants.....	7
1.4 Traitement avancé des eaux résiduaire contaminée par les substances pharmaceutiques ..	9
1.5 Membrane liquide (ML).....	11
1.5.1 Principe et théorie.....	11
1.5.2 Avantages des membrane liquide émulsionnée par rapport aux autres procédés	16
1.5.3 Inconvénient des membranes liquides émulsionnées (MLE).....	16
1.6 Procédés d'Extraction par membrane liquide émulsionnée.....	13
1.6.1 Membrane liquide émulsionnée	13
1.6.2 Mécanisme de transfert de matière dans la membrane liquide émulsionné	14
a. Transport non facilité (type I)	14
b. Transport facilité (type II)	15
1.6.3 Composition et la fabrication des membrane liquide émulsionnée	16
a. Emulsifiant.....	17
b. Extractant	18
c. Diluants :.....	19
d. Agent de piégeage	20
1.6.4 Extraction et séparation de l'émulsion	21
1.6.5 Procédé de Désémulsification	21
a. Procédés thermiques.....	22
b. Procédés à membranes	22
c. Procédés acoustiques	22
d. Procédés électriques	23
e. Procédés physicochimiques.....	23
1.7 Présentation des polluants émergents étudier.....	23

1.7.1	Furosémide.....	23
1.7.2	Ranitidine.....	25
1.7.3	Acide Diatrizoïque	26
Chapitre 2 : Transport non facilité		28
Application du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée au Furosémide		28
2.1	Matériel et méthode	29
2.1.1	Réactifs	29
2.1.2	Matériel	30
2.1.3	Méthodes expérimentales	31
a.	Formation de l'émulsion.....	31
b.	Etude de Stabilité.....	31
c.	Extraction.....	32
d.	Désémulsification	32
2.2	Résultats et discussion	33
2.2.1	Mécanisme d'extraction du FSM.....	33
2.2.2	Effet des paramètres physicochimiques sur l'efficacité d'extraction de FM par membrane liquide émulsionnée ainsi sur la stabilité de l'émulsion	34
2.2.3	Impact de la concentration du tensio-actif	35
2.2.4	Impact de la solution interne	37
2.2.5	Impact de diluant.....	39
2.2.6	Impact de pH de la phase externe.....	40
2.2.7	Impact du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique	43
2.2.8	Effet du temps et la vitesse d'émulsification	45
2.2.9	Effet de la vitesse d'agitation	47
2.2.10	Effet du rapport volumique de traitement.....	48
2.2.11	Efficacité du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée.....	49
2.2.12	Concentration initiale.....	50
2.2.13	Type des matrices naturelles.....	51
2.2.14	Désélection	52
Chapitre 3 : Transport facilité.....		54
Application du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée à la Ranitidine et à l'Acide Diatrizoïque		54
3.1	Matériel et méthode	56
3.1.1	Réactifs	56
3.1.2	Méthodes expérimentales	57
a.	Formation de l'émulsion.....	57

b. Extraction et déséxtraction.....	58
c. Stabilité.....	59
3.2 Résultats et discussion	59
3.2.1 Mécanisme d'extraction du Ranitidine (RAN)	59
3.2.2 Mécanisme d'extraction d'Acide Diatrizoïque	60
3.2.3 Effet des paramètres physicochimiques sur l'efficacité d'extraction de RAN et ADT en milieu aqueux par ELM.....	62
3.2.4 Emulsifiant.....	63
3.2.5 Type de diluant.....	66
3.2.6 Agent de transport	68
3.2.7 Phase interne.....	71
3.2.8 pH de la phase externe.....	77
3.2.9 Rapport volumique de la phase interne sur la membrane	79
3.2.10 Vitesse et temps d'émulsification	82
3.2.11 Vitesse d'agitation.....	88
3.2.12 Rapport de traitement.....	90
3.2.13 Concentration initiale d'alimentation	93
3.2.14 Matrices naturelles.....	95
3.2.15 Décapage	98
Conclusion	89
Conclusion	90
Références.....	Erreur ! Signet non défini.

Liste des figures

Figure 1: Résume les diverses voies possibles de contamination des eaux par les micropolluants organiques.	8
Figure 2: Principe des membranes liquides	12
Figure 3: Différents types de membrane liquide [3].....	13
Figure 4 : Composition de la double émulsion	14
Figure 5: Mécanisme du transport non facilité	15
Figure 6: Mécanisme du transport facilité.....	15
Figure 7: Homogénéiseur Roto-Stator	30
Figure 8: Schéma descriptif du mécanisme d'extraction du FSM.	35
Figure 9: impact de la concentration du tensio-actif sur l'extraction du FM.....	36
Figure 10: Effet de la concentration de la phase interne sur l'extraction de FSM.....	38
Figure 11: Effet de type de diluant sur l'extraction du FSM.	39
Figure 12: Effet de pH dans la phase externe sur l'extraction de FSM.	41
Figure 13: Effet de type d'acide dans la phase externe sur l'extraction de FSM.	42
Figure 14: Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique sur l'extraction de FSM.	44
Figure 15: Effet du temps d'émulsification sur l'extraction de FSM.....	46
Figure 16: Effet de la vitesse d'émulsification sur l'extraction de FSM.	46
Figure 17: Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction de FSM.	48
Figure 18: Effet du rapport volumique de traitement sur l'extraction de FSM.....	49
Figure 19: Effet de la concentration initial sur l'extraction de FSM.	50
Figure 20: Effet de type de matrice naturelle sur l'extraction de FSM.	51
Figure 21: effet de la concentration de la phase interne sur la dés-extraction de FSM.....	52
Figure 22: Schéma descriptif du Mécanisme de transport de RAN.	61
Figure 23: Schéma descriptif du mécanisme de transport de ADT.....	62
Figure 24: Effet de la concentration d'émulsifiant sur l'extraction du ADT.....	64
Figure 25: Effet de la concentration du tensio-actif sur l'extraction du RAN.	65
Figure 26: Effet de type de diluent sur l'extraction de ADT.	67
Figure 27: Effet de type de diluent sur l'extraction de RAN.....	68
Figure 28: Effet de la concentration de l'extractant (Aliquat 336) sur l'extraction de ADT.	69
Figure 29: Effet de la concentration de l'extractant (D2EHPA) sur l'extraction de RAN.	70
Figure 30: Effet de la concentration de la phase interne sur l'extraction de ADT.....	73
Figure 31: Effet de type de la phase interne sur l'extraction de ADT.	73
Figure 32: Effet de la concentration de la phase interne sur l'extraction de RAN.....	75
Figure 33: Effet de type de la phase interne sur l'extraction de RAN.	76
Figure 34: Effet du pH de la phase externe sur l'extraction de ADT.	77
Figure 35: Effet de type de la phase externe sur l'extraction de ADT.....	78

Figure 36: Effet du rapport volumique phase interne sur la membrane sur l'extraction de ADT.....	79
Figure 37: Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase externe sur l'extraction de RAN.....	80
Figure 38: Effet de la vitesse d'émulsification sur l'extraction d'ADT.....	82
Figure 39: Effet de la vitesse d'émulsification sur l'extraction de RAN.....	84
Figure 40: Effet de temps d'émulsification sur l'extraction de ADT.....	85
Figure 41: Effet de temps d'émulsification sur l'extraction de RAN.....	87
Figure 42: Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction d'ADT.....	88
Figure 43: Effet de la vitesse d'émulsification sur l'extraction de RAN.....	89
Figure 44: Effet de rapport de traitement sur l'extraction d'ADT.....	91
Figure 45: Effet de rapport de traitement sur l'extraction de RAN.....	92
Figure 46: Effet de la concentration d'ADT dans la phase externe.....	93
Figure 47: Effet de la concentration de RAN dans la phase externe.....	94
Figure 48: Effet de type de matrice sr l'extraction d'ADT.....	96
Figure 49: Effet de type de matrice sur l'extraction de RAN.....	97
Figure 50: Effet de concentration de la phase interne sur la dés extraction de RAN....	98
Figure 51: Effet de la concentration de la phase interne sur la dés extraction d'ADT..	89

Liste des tableaux

Tableau 1: Tableau illustrative des substance pharmaceutiques et ces micropolluants modèles.....	4
Tableau 2: illustre l'impact des substances chimiques sur la santé le système humain. ...	8
Tableau 3: Les propriétés physicochimique du Furosémide.....	24
Tableau 4: Propriétés physicochimiques du Ranitidine (RAN).....	25
Tableau 5: Propriétés physicochimiques d'Acide Diatrizoïque.....	26
Tableau 6: Effet de la concentration du tensio-actif sur la stabilité de l'émulsion.....	36
Tableau 7: Effet de la concentration de Na OH sur la stabilité de l'émulsion.	39
Tableau 8: Effet de type de diluent sur la stabilité de l'émulsion.....	40
Tableau 9: Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique sur la stabilité de l'émulsion.....	44
Tableau 10: Effet des paramètres d'émulsification.....	45
Tableau 11: Effet de la vitesse d'agitation sur la stabilité de l'émulsion.	48
Tableau 12: Effet de la concentration d'émulsifiant sur la stabilité de l'émulsion.....	66
Tableau 13: Effet de type de diluent sur la stabilité de l'émulsion.	67
Tableau 14: Effet de la concentration de l'extractant (D2EHPA) sur la stabilité de l'émulsion.....	71
Tableau 15: Effet de la phase interne sur la stabilité de l'émulsion.....	74
Tableau 16: Effet du rapport volumique sur la stabilité de l'émulsion.....	81
Tableau 17: Effet de temps et vitesse d'émulsification sur la stabilité de l'émulsion..	87
Tableau 18: Effet de la vitesse d'agitation sur la stabilité de l'émulsion.	89

Nomenclature

MLE : Membrane Liquide Emulsionnée

PT : produit de transformation

POA : procédé d'oxydation avancé

FM/FSM : Furosémide

ADT/ADTZ/ Acide Diatrizoïque

RAN : Ranitidine

ML : Membrane Liquide

STEP : Station de Traitement des Eaux Polluées

MES : Matière En Suspension

Introduction

Introduction

Ces dernières années, les contaminants émergents préoccupent une large population de scientifiques de différents horizons quant à leurs effets écologiques et sanitaires. En termes de quantités et diversités, ceci est particulièrement le cas des substances pharmaceutiques présentes dans les matrices environnementales, et émanant de différentes activités industrielles, tels que les rejets produits accidentellement suite aux fuites au cours des processus de fabrication, mais aussi dus à la mauvaise qualité d'épuration au niveau des industries et à l'apport anthropique (c'est-à-dire les activités d'origine humaine) [1].

Les médicaments sont des substances chimiques indiqués pour leurs effets thérapeutiques bénéfiques à la santé dans l'organisme animal ou humain. A l'origine, l'usage continu de ses molécules a conduit à une contamination importante des milieux aquatiques. Les résidus de médicaments d'origines urbaine, industrielle ou hospitalière dans l'eau ont progressivement évolués, présentant un grand risque pour les espèces animales et végétales exposées dans l'environnement aquatique à ces résidus. Plus grave encore est le risque d'exposition de l'homme consommant l'eau de robinet issue des stations de traitement des eaux potables, pouvant contenir des résidus de ces espèces [2], [3], [4].

Les eaux résiduaires sont soumises à une chaîne de traitement primaire, secondaire et exceptionnellement tertiaire avant d'être évacuer dans le milieu aquatique. Pour éliminer les polluants organiques solubles dans ces eaux, on utilise généralement des techniques de traitement avancées telles que l'adsorption sur charbon actif, extraction membranaire (nanofiltration, l'osmose inverse), dégradation par oxydation chimique ou biologique et les procédés d'oxydation avancées. Certaines de ces techniques ont une aptitude d'élimination relativement faible, tandis que d'autres ont des coûts d'investissement très élevés, ce qui les rend inappropriées [5].

D'une manière générale, le bouleversement de l'écosystème durant ces dernières années à cause de la contamination des eaux par des polluants émergents, fait appel à l'urgence

de protéger cette ressource précieuse. Pour cela, notre étude vise à mettre en œuvre une technique adéquate de dépollution des eaux contaminées par certains polluants organiques. Plus particulièrement, notre étude se penche sur l'élimination et la récupération de certains produits pharmaceutiques, à savoir le Furosémide (FM), la Ranitidine (RAN), et l'Acide Diatrizoïque (ADT), en employant la technique d'extraction par membrane liquide émulsionnée.

L'extraction par membrane liquide émulsionnée est une opération avancée de séparation. C'est un procédé très efficace pour l'élimination, la récupération et la concentration de Furosémide, Ranitidine et Acide diatrizoïque. Ainsi sa cinétique rapide, sa simplicité de conception et sa facilité d'emploi ainsi que la possibilité de recycler la membrane pour d'autre élimination, font d'elle une technique de séparation vigoureuse et robuste.

Le Manuscrit se compose de trois chapitres. Le premier chapitre aborde, primitivement, une revue générale portant sur la pollution aquatique engendrée par les substances pharmaceutiques, leur classement selon leurs effets sur l'environnement, leurs origines de contamination puis leurs toxicités sur la faune et la flore. Le début de ce premier chapitre offre ainsi une description générale des traitements avancés des eaux résiduaires contaminées par des substances pharmaceutiques. En second lieu, nous présentons des explications générales relatives aux membranes liquides (ML), leurs hypothèses et leurs applications, ainsi que les avantages et les inconvénients des membranes liquides émulsionnées (ELM) par rapport aux autres procédés. Par la suite, nous abordons une description détaillée du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée, dans laquelle les types de transport sont évoqués. Les étapes du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée, à savoir la composition et la formation de l'émulsion, l'extraction et la désémulsification, sont détaillées. En troisième lieu, nous évoquons les polluants émergents étudiés, le Furosémide (FM), la Ranitidine (RAN), et l'Acide Diatrizoïque (ADT). Leurs propriétés physicochimiques, leurs classes chimiques, leurs usages ainsi que leurs toxicités sont indiqués.

Dans le deuxième chapitre, on explore l'extraction de Furosémide, en milieu aqueux par membrane liquide émulsionnée qui met en évidence un transfert de matière de type I.

Dans ce transport non facilité, l'extraction de furosémide par MLE est étudiée. En soulignant les réactifs, le matériel utilisé et la méthode expérimentale suivie, le mécanisme au cours de transfert de matière de l'alimentation vers le cœur de la phase interne est décelé à l'échelle moléculaire, et au final, les résultats de l'effet de chaque paramètre physicochimique sur l'élimination et la récupération de FM sont observés, analysés puis discutés.

Dans le troisième chapitre, l'extraction de la Ranitidine (RAN) et l'acide diatrizoïque (ADT) en milieux aqueux par membrane liquide émulsionnée avec un transfert facilité (type II) est étudié, en mettant en lumière le mécanisme de transfert de matière de chaque substance. Dans les deux processus expérimentaux, le protocole expérimental est exposé de manière détaillée (réactifs, matériel et méthodes). L'impact des paramètres physicochimiques sur l'extraction et le décapage de la Ranitidine et de l'acide diatrizoïque est démontré.

Le manuscrit relatif à ce modeste travail est finalisé par une conclusion générale résumant les résultats trouvés expérimentalement et les recommandations qui en découlent.

Chapitre 1
Revue Bibliographique

Depuis quelques années, des études révèlent la présence ubiquitaire de résidus de plusieurs médicaments dans l'environnement surtout dans les eaux de surfaces et les eaux souterraines. Des concentrations de l'ordre de quelques nanogrammes à quelques microgrammes[6].

La contamination des milieux aquatiques par des substances pharmaceutiques est issu de plusieurs sources de pollution. D'un côté, les eaux usées urbains, des substances chimiques issues du métabolisme humain en plus les médicament non utilisés et périmés jetés via les éviers et les toilettes et les photo-produits issu de la dégradation incomplète de quelque produit pharmaceutiques. D'autre part, les effluents hospitaliers sont, en termes de volume, beaucoup moins importants que les effluents urbains. Les établissements de santé sont des sources importantes de substances pharmaceutiques dans les eaux usées. Par ailleurs, la contamination des sols due aux décharges, à l'épandage de boues et à l'utilisation pour l'irrigation d'eau traitée provenant des STEP peuvent entrainer une contamination des milieux aquatiques via le ruissellement et l'infiltration de l'eau qui transporte les substances pharmaceutiques en solution. Au final, la source ponctuelle de contamination de l'environnement aquatique est les résidus des industries pharmaceutiques [7][8]. Les polluants pharmaceutiques les plus instances dans les eaux usée ce sont notamment : d'antibiotiques, d'anticancéreux, des produits diurétiques et de produits de contraste (particulièrement persistants dans l'environnement)[9].

La pollution de l'eau par des résidus médicinaux est un risque majeur, cette catastrophe écologique peut entrainer divers types de nuisances : augmenter la mortalité de certain espèces animales ou végétales ou même des micro-organismes, toxicité pour la reproduction [10] et aussi provoquer des risques biologiques caractéristiques.

1.1 Pollution aquatique engendré par les produits pharmaceutiques

Les substances pharmaceutiques présentes dans les milieux aquatiques sont généralement considérées comme des polluants émergents dont la persistance et la dangerosité dans l'environnement ne sont pas connues[8]. Compte tenu du récent intérêt dont elles font l'objet, et sont souvent classées dans une catégorie que l'on qualifie de « micropolluants » puisque les concentrations détectées dans l'écosystème aquatique est de l'ordre du

nanogramme ou microgramme par litre (Roig ;2008) sont en mesure d'entraîner des dommages graves dans le milieu aquatique et indirectement un risque vital sur la santé humaine. [8], [7].

Les substances pharmaceutiques sont des molécules possédant des propriétés curatives, préventives ou administrées en vue d'établir un diagnostic [9]. Elles sont classées selon :

- L'effet pour lequel elles sont conçues (antibiotiques, analgésiques...),
- Leur structure chimique (parmi les antibiotiques : quinolones, céphalosporine...),
- Leur mode d'action (antimétabolites ou agents alkylants) (Roig, 2008),
- Leurs propriétés physicochimiques leur confèrent des capacités de franchissement des membranes biologiques (Académie nationale de pharmacie, 2008).

Tableau 1: Les substances pharmaceutiques et ces micropolluants modèles.

Micropolluants émergents	Antibiotique	Érythromycine
	Analgésiques et anti-inflammatoires	Acétaminophène ibuprofène
	Substances Psychoactives	Carbamazépine lorazépam
	Bêtabloquants	Propranolol et Aténolol
	Agent de contraste	Acide diatrizoïque
	Diurétiques	Furosémide
	Hormones et stéroïdes	Œstradiol
	Hypolipémiants	Bézafibrate et fénofibrate
	Antiseptiques	Benzotriazole
	Additifs et agents industriels	Sulfonates aromatiques
	Insectifuge	N, N-diéthyltoluamide
	Additifs d'essence	Éthers dialkylés
	Pesticides et biocide	Chlorophène

	Substance Perturbateur Endocrinien	Bisphénol A
	Anti histaminique	Ranitidine

La diversité des substances et les concentrations sont plus remarquable dans les cours d'eau que dans les eaux souterraines qui bénéficient de la protection assurée par le sol et le sous-sol traversés et sont peu exposées aux rejets urbains. Ces eaux, lorsqu'elles sont destinées à la production d'eau potable vont subir un traitement en usine de potabilisation, dont les rendements d'élimination restent très variables d'une station à l'autre et dépendent fortement des propriétés physico-chimiques des composés. Un certain nombre de substances pharmaceutiques sont ainsi retrouvées dans les eaux traitées [9].

1.2 Origine de contamination des milieux aquatiques par les micropolluants

1.2.1 Rejet urbain

Les réseaux d'eau urbain sont contaminés par des molécules pharmaceutique parentes et/ou ses métabolites. En premier lieu, ces substances chimiques actives sont issue de la consommation humaine quel que soit la façon d'administration (ingestion ou injection) elles font ensuite l'objet d'une métabolisation plus ou moins importante puis d'une excrétion dans les urines ou les fèces [9]. Deuxième lieu, les établissements de soins sont spécifiques en raison du fait que les médicaments administrés aux patients diffèrent en partie des médicaments prescrite en médecine de ville. Les rejets des hôpitaux sont très concentrés en molécules de catégorie thérapeutiques hautement actives telles que : les anticancéreux, les produits de contraste ou les anesthésiques. Par conséquence, les hôpitaux sont considérés comme un point noir de contribution à la contamination des milieux aquatiques [7][9].

D'autre part, la diffusion de médicaments périmés ou non utilisé directement dans les eaux usées ou via les déchets ménagers. Ici, les molécules pharmaceutiques peuvent subir une dégradation par processus biotique ou abiotique (l'hydrolyse et la photolyse) produisant des substances plus toxique [11]. Enfin, les médicaments destinés aux animaux de compagnie représentent une source mineure de pollution. Ils sont très majoritairement

administrés lors de traitements individuels en milieu urbain ; on les retrouve alors dans les eaux usées [9].

D'une manière générale, Les produits pharmaceutiques destinés aux êtres humains et aux animaux, ainsi que leurs métabolites associés, finissent dans le milieu aquatique après utilisation.

1.2.2 Rejets de l'industrie pharmaceutique

Certaines étapes du procédé de fabrication telles que la formulation, la synthèse et le conditionnement du produit sont susceptibles de générer des pertes de résidus médicamenteux dans les eaux de process ou de lavage. Quelques usines possèdent leur propre station de traitement des eaux, mais la plupart des industries envoient leurs eaux usées directement dans le réseau d'eaux résiduaires urbaines. Dans ce cas une convention de raccordement doit définir les prétraitements éventuels pour éviter une contamination par des substances que la station de traitement ne pourrait traiter [9].

1.2.3 Rejets des saltations d'épuration

Les résidus médicamenteux issues des eaux usées ménagères, hospitalières et industrielles se collectent dans les eaux résiduaires urbaines (ERU) à fin d'arriver dans les STEP subissent une chaîne de traitement traditionnelle :

- **Traitement primaire** : c'est un traitement physique consiste à éliminer les matières solides de grosse taille par un traitement de criblage et un tamisage. En suit, l'élimination des matières huileuses par le passage au bassin de dégraissage. A la fin, une décantation simple pour éliminer les matières en suspensions (MES). Pour les MES de faible taille et les matières colloïdales, un traitement chimique est imposé. C'est un traitement par floculation coagulation est utilisé pour éliminer les MES restantes et les colloïdes en utilisant des flocculants et des coagulants par exemple : sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3$, pour favoriser l'agglomération des colloïdes et les MES puis la décantation de ces derniers par gravité.
- **Traitement secondaire** : c'est un traitement biologique consiste à une biodégradation microbienne des composants organiques biodégradables dans un système aérobie et anaérobie.

Les stations d'épuration urbaines sont conçues pour éliminer seulement les matières en suspension, la matière organique et éventuellement l'azote et le phosphore. Cependant, un nombreux composé polaire et persistant sont retrouvés en sortie de station et à terme les eaux de surface [9]. Ces techniques n'assurent pas une bonne épuration des effluents chargé en produits pharmaceutiques récalcitrants, à cause de leur teneur intensive, de leur biodégradabilité médiocre et de leur toxicité entraînant la mort des micro-organismes.

Plusieurs études montrent que, La contamination des sols par les décharges, l'épandage de boues et l'utilisation des eaux traitées des STEP pour l'irrigation peuvent entraîner la contamination des milieux aquatiques par le ruissellement et l'infiltration d'eau transportant des substances pharmaceutiques, ces métabolites et ces photo produits [9][12]. D'autres chercheurs ont observé que les concentrations de résidus de médicaments peuvent atteindre plusieurs centaines de microgrammes par litre dans les effluents et les eaux usées, et se retrouvent à des concentrations de quelques nanogrammes dans les eaux de surface, les eaux souterraines et les eaux potables [8]. La figure 1 Résume les diverses voies possibles de contamination des eaux par les micropolluants organiques.

1.3 Toxicité des micropolluants

Compte tenu de diverse source scientifique [13][1] qui affirme l'impact de ces substances organiques sur le système endocrinien de l'homme. Ces molécules émergentes ont la capacité d'agir sur différents organes et tissu (organes producteurs, Néphrotoxicité, cerveau, foie, thyroïde et notamment par l'intermédiaire de récepteur hormonaux), ainsi que la variabilité de symptômes en fonction de l'âge des individus[14] [15].

Systeme affecté	Période fœtale	Enfant	Age adulte
Développement	Retard de croissance intra utérin		
Systeme respiratoire		Allergie respiratoires	
Systeme Cardio-vasculaire			Maladies cardio-vasculaires
Systeme immunitaire Systeme			Troubles de l'immunité
Métabolique Période			Perturbations du métabolisme (Diabète de type II, obésité)

Un potentiel mutagène est découvert pour le photo produit par rapport au composé parental, ce qui suggère que les sous-produits devraient être pris en compte dans l'évaluation environnementale des médicaments [16].

D'autre part, Les produits de transformation (PT) des produits pharmaceutiques formés au cours des processus d'oxydation avancés (POA) sont d'une grande importance, mais il existe encore des lacunes dans nos connaissances concernant la persistance de ces composés dans les matrices aqueuses et leur impact sur la santé humaine[17].

1.4 Traitement avancé des eaux résiduaires contaminées par les substances pharmaceutiques

Certaines mesures de gestion du risque sont mises en place à l'étranger. Dans le but, d'éliminer la majorité des micropolluants dissoutes dans les eaux usées urbaines et d'améliorer la qualité des eaux de surface, quelques pays ont envisagés sérieusement de moderniser ses stations d'épuration[9]. De nos jours, l'élimination des molécules pharmaceutiques et leurs métabolites est relativement impossible avec les traitements de sorption et de biodégradation. Les techniques de dégradation complémentaires, les plus fameuses en traitement de potabilisation : l'ozonation (oxydation par O₃) et la photolyse causent le problème d'impact environnementale des produits de dégradation

et/ou de réaction [5]. Bien que l'élimination totale des micropolluant soit impossible, il y a des méthodes de traitement bien plus efficace que d'autres pour limiter la quantité d'un large éventail de micropolluants[18], telles que :

- ✓ **Adsorption** : c'est une technique de purification des liquides, elle est fortement appliquée dans plusieurs domaines. L'amélioration de l'adsorption des substances organiques est basée sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant utilisé. Ce dernier doit être caractérisé par une distribution de taille des pores parfaite, une large surface spécifique, et une résistance mécanique élevée [19].
- ✓ **Technique de séparation membranaire** : son fonctionnement est basé sur le passage de l'eau polluée à travers une membrane semi-perméable, organique ou minérales possédant une microstructure suffisamment fine, susceptible d'arrêter, en fonction du seuil de coupure (103 à 1 nm), les particules colloïdales en suspension ou en émulsion, les molécules organiques simples ou complexes en solution, ainsi que les éléments minéraux dissous à l'état ionique[20][21].
- ✓ **Procédés d'oxydations avancées (POA)** : ce procédé repose sur la dégradation ou la décomposition d'une molécule bio-durable en molécule biodégradable ou en composés minéraux (H_2O , CO_2 , NO_3) par le pouvoir énergétique des espèces radicalaires oxydantes réactivées et les radicaux hydroxyles [22] Les radicaux $\cdot OH$ sont générés par plusieurs techniques, il y en a qui sont basés sur l'ozone. D'autres procédés qui sont utilisés pour produire des radicaux OH telle que : $H_2O_2+UV254$, $H_2O_2+UV254+sels\ ferreux$ (réactifs de Fenton), cavitation électrohydraulique, ultrasons, plasma non thermique, décharge par effet corona pulsé, photocatalyse, radiolyse Gamma, oxydation catalytique et oxydation par vapeur supercritique [23].
- ✓ **Extraction liquide-liquide** : est une technique particulière, fortement utilisée à l'échelle industrielles tel que l'hydrométallurgie classique, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique ou encore l'industrie agroalimentaire[24]. Cette méthode possède un transfert d'un soluté ou plusieurs d'une phase liquide à l'autre phase liquide non miscible à la première. Ce transfert repose sur la différence d'affinité et la solubilité d'un soluté entre ces deux phases.

1.5 Membrane liquide (ML)

1.5.1 Principe et théorie

Vers la fin des années 60 au états Unis les technologies membranaires sont développée, elles sont appliquées dans différents domaine telles que[25][26]:

- Chromatographie liquide
- La séparation des hydrocarbures
- Traitement des eaux
- La séparation des gaz
- La récupération des ions métalliques
- En biotechnologie, extraction des acides aminés.
- En biomédicale, pour éliminer les toxines phénoliques à partir du sang au cours de l'insuffisance hépatique où le piégeage interne se compose d'une solution aqueuse d'enzymes[27].

L'extraction par ML est basée sur le passage sélectif d'une substance ou plusieurs de la phase liquide à l'autre, à travers une barrière semi-perméable non miscible dans les deux phases (la membrane liquide) sous l'effet du processus du gradient de concentration [28]. Un schéma descriptif du principe des membranes liquides est dessiné dans la figure 2.

Il existe plusieurs types de membrane liquide, elles sont divisées en deux formes : La première configuration, les membranes liquides avec supports connu par les membranes liquides immobilisés (MLI) : un liquide peut être imprégné dans les pores d'un solide poreux de support mécanique. L'inconvénient lié à l'usage de la membranes liquide immobilisée est :

- L'évaporation, la dissolution ou la grande différence de pression provoque la perte de quantité de solvant.
- Des dommages en quantité du transporteur à cause de l'apparence des réactions secondaires irréversibles ou la condensation du diluant sur un coté de la membrane [29].

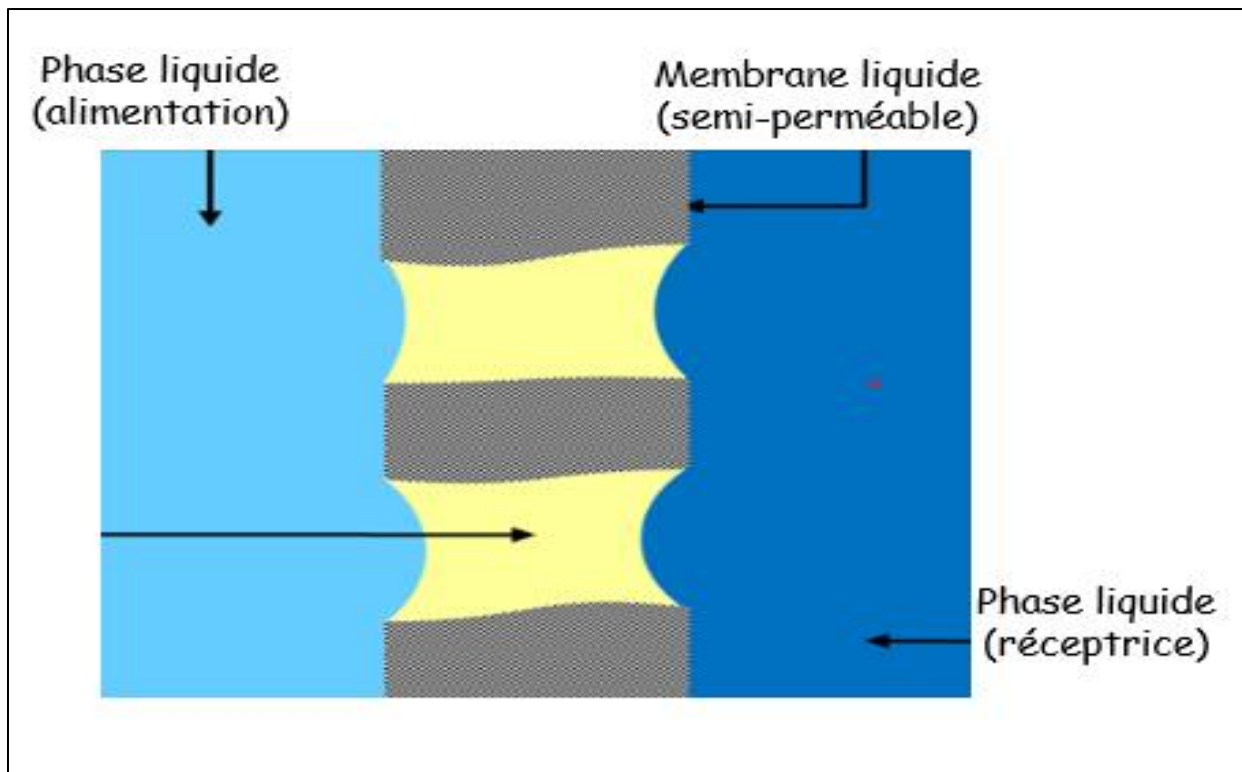


Figure 2: Principe des membranes liquides

La deuxième configuration, c'est les membranes liquides sans supports. Dans ce genre de ML, le premier model, est le model le plus fameux c'est la membrane liquide émulsionnée (ELM), la phase réceptrice est émulsionnée dans une membrane liquide non miscible avec un agent tensio-actif dont lequel il joue un rôle d'une barrière interfaciale. Un système de double émulsion est formé par la dispersion de l'émulsion dans la solution à traité [5]. Le deuxième model, la membrane liquide épaisse, dans ce model la phase organique non miscible à l'eau est mise en contact avec deux phase aqueuses (l'alimentation et la phase réceptrice). Dans ce système, le transport moléculaire se fait au moyen du dispositif connu par Pont de Schumann. L'inconvénient de la membrane liquide épaisse : c'est qu'elle nécessite une grande quantité d'agent transporteur, car le volume de la membrane par rapport aux phases d'alimentation et réceptrice est considérable [30]

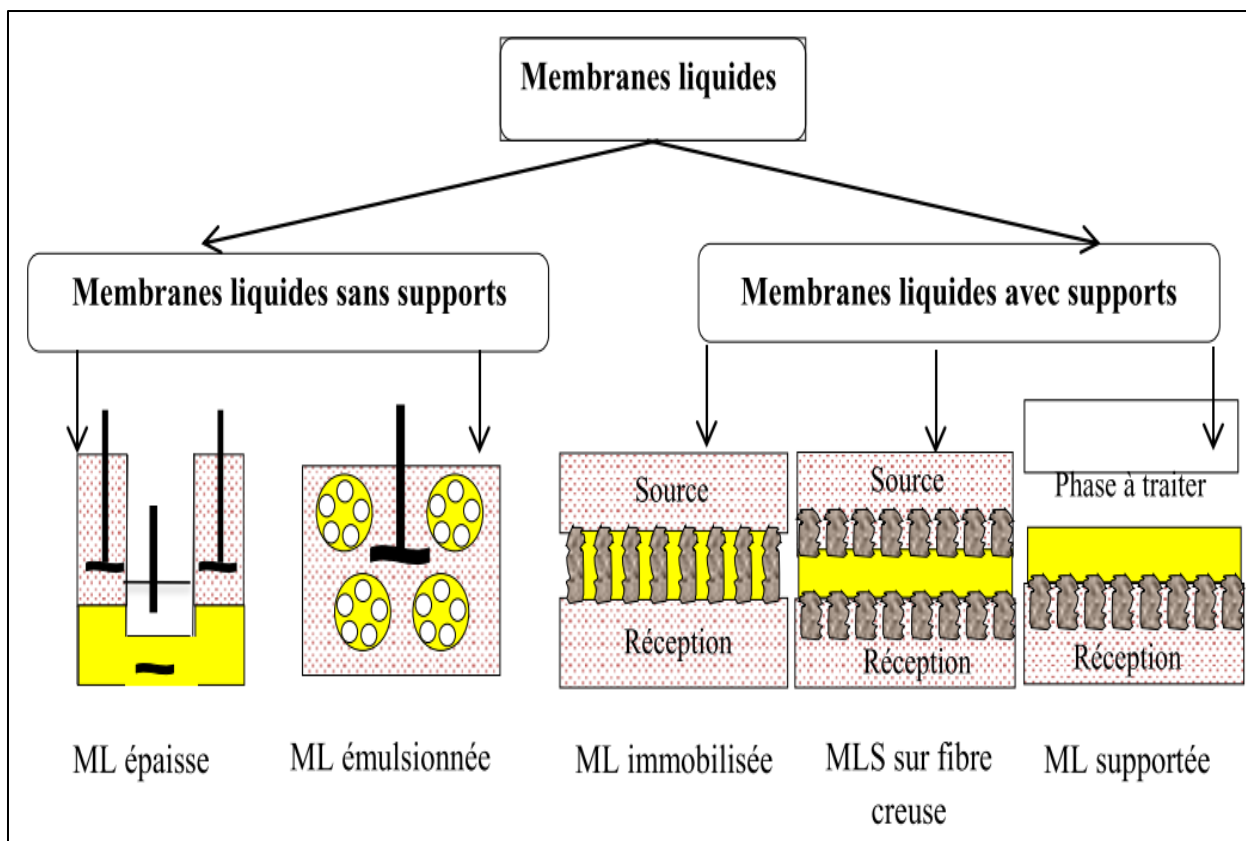


Figure 3: Différents types de membrane liquide [3].

1.6 Procédés d'Extraction par membrane liquide émulsionnée

1.6.1 Membrane liquide émulsionnée

C'est un système trifonctionnel qui élimine, récupère et concentre un soluté ou plusieurs solutés dans un petit volume c'est dû aux caractéristiques physicochimiques des constituants de l'émulsion. Elle est conçue en incluant en premier temps en contact la phase interne (phase de piégeage) avec la phase huileuse constituée d'un tensio-actif et un extractant dissoutes dans un solvant. L'encapsulation de la phase aqueuse réceptrice dans la membrane est assuré par les caractéristiques émulsifiante de surfactant afin d'obtenir une émulsion E/H. Cet appareille est dispersé dans une phase aqueuse externe à fin d'obtenir une double émulsion E/H/E (Figure 4). La diffusion moléculaire est assurée dans ce système par le transfert de matière du milieu externe vers la phase interne à travers la membrane[31].

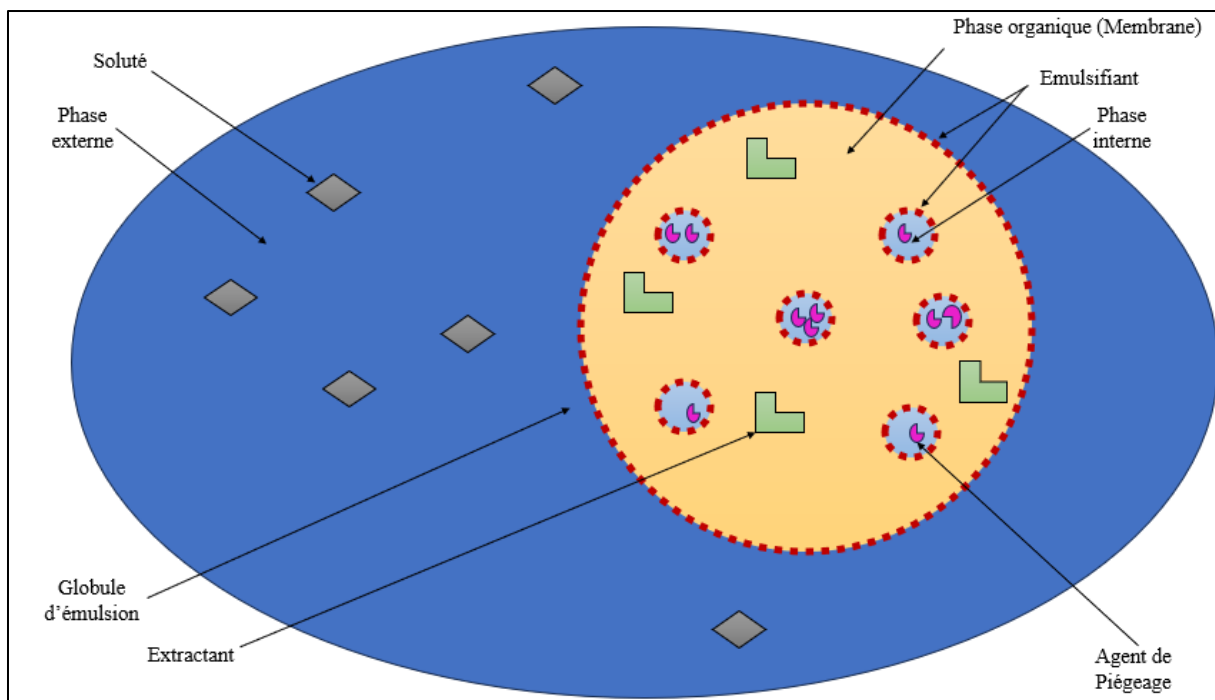


Figure 4 : Composition de la double émulsion

1.6.2 Mécanisme de transfert de matière dans la membrane liquide émulsionnée

Le Passage de soluté d'une phase aqueuse à l'autre à travers la membrane se fait par diffusion moléculaire. L'amélioration de flux et la capacité de diffusion à travers la membrane par divers composants tels que les réactifs chimiques ou les transporteurs[32]. Il existe deux mécanismes connexes sont connus :

a. Transport non facilité (type I)

Dans ce type de transport, l'amélioration du transfert de matière est basée sur : la différence d'affinité, de solubilité du soluté envers les trois phases traversés (la phase : externe, organique et interne) et de type de l'agent de piégeage B présent dans la phase interne qui peut être un acide, une base, un sel ou un Enzyme...etc. ce dernier, il réagit de manière irréversible avec le soluté A pour former un complexe AB insoluble dans la phase huileuse, dans ce cas la diffusion dans le sens réversible est empêchée (Figure 5). La consommation progressive de l'espèce A dans la phase interne fait engendrer une force motrice (gradient de concentration) largement suffisante pour transférer la totalité de l'élément A. à partir de la phase externe[33].

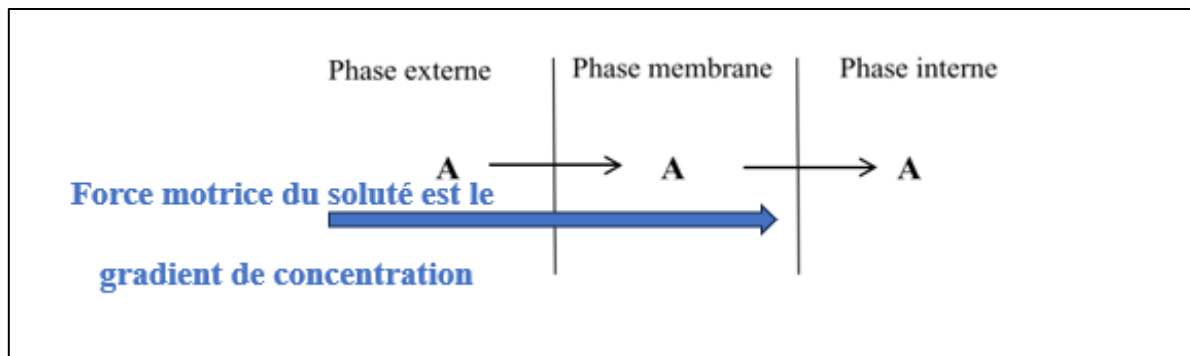


Figure 5: Mécanisme du transport non facilité

b. Transport facilité (type II)

Dans ce type de transport, le soluté A est insoluble dans la phase huileuse de ce fait la présence d'un extractant C dans la membrane est nécessaire, pour transporter l'espèce A de l'alimentation à la phase réceptrice. Le déroulement du transfert est comme ce suit :

- La diffusion du soluté A de la phase externe vers l'interface externe-membrane.
- Une réaction chimique sélective et réversible entre le soluté A et l'extractant C pour former un complexe AC.
- Le composé AC se diffuse par la suite vers l'interface vers l'interface membrane-phase interne où il se décompose.
- Le polluant A réagit avec le réactif B

Ce type de transport ça ne nécessite pas une grande quantité d'extractant, car il est tout le temps en mode de régénération afin de transporter de nouveau le reste d'élément A (Figure. 6). Ce mécanisme est généralement introduit pour la récupération et l'enrichissement des ions de métaux lourds [34].

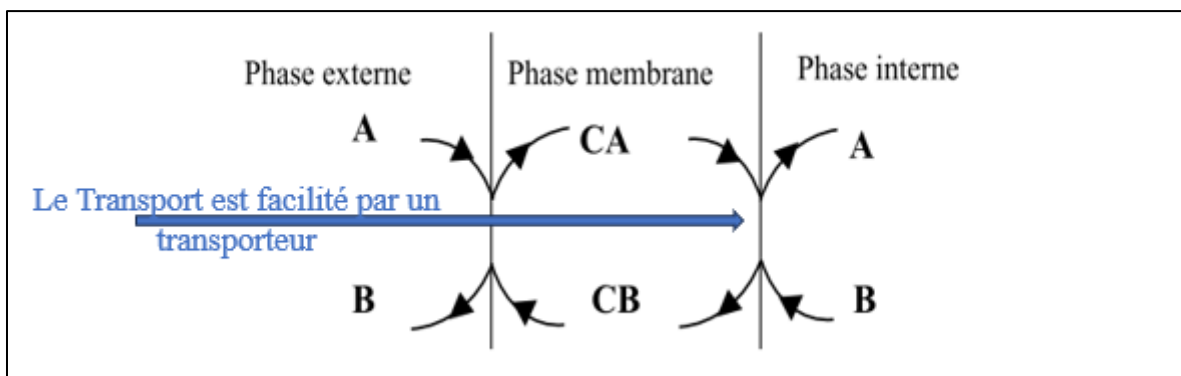


Figure 6: Mécanisme du transport facilité

1.6.3 Avantages des membrane liquide émulsionnée par rapport aux autres procédés

- L'efficacité du transfert moléculaire et le facteur de sélectivité est plus considérable dans les membrane liquide émulsionnée que dans les membranes solides [35], [36]. La sélectivité dans le système ELM est basé sur la solubilité du soluté et leurs propriétés physicochimiques. Elle peut être amélioré par l'addition d'un transporteur dans le liquide membranaire[37], [38].
- La régénération continue de l'extractant ainsi que les réactions secondaires dans les membrane liquide émulsionnée maximise la force motrice du transfert au cours de l'opération par rapport à l'extraction classique, par la suite, elle garantit une efficacité favorable et réduit le nombre d'étages le nombre d'étages suffisant. Par ailleurs, le solvant dans le MLE n'est qu'un intermédiaire temporaire, comparant avec l'extraction liquide-liquide, la capacité du solvant est un facteur limitant[39].
- Les polluants sont éliminés, récupérés et concentrés en même temps en totalité sans provoquer d'autre nuisance à l'environnement par rapport aux procédés d'oxydation avancés qui peuvent former des produits de transformation (PT) au cours du processus de dégradation [17].
- Il est possible de récupérer complètement la membrane organique, puis de la recycler pour d'autres usages.
- Aucune production de boue.

1.6.4 Inconvénient des membranes liquides émulsionnées (MLE)

- L'inconvénient le plus courant dans les MLE, c'est le phénomène de gonflement osmotique et la rupture qui influencent principalement la stabilité des globule impliquant la dilution par la suite la fuite de la phase interne[5]

1.6.5 Composition et la fabrication des membrane liquide émulsionnée

La composition de l'émulsion est la partie la plus considérable dans le procédé d'extraction. Généralement, l'émulsion est constituée de deux phases non miscibles, une phase huileuse (lipophile) et une phase aqueuse (hydrophile). La première phase, C'est la membrane se compose d'un ou plusieurs émulsifiant (tensio-actif) et/sans un extractant sélectif qui

sont dissous dans un solvant organique (diluant). La seconde phase, c'est la phase de piégeage du soluté éliminé par un réactif qui peut être un élément salin, acide ou alcalin.

a. Emulsifiant

Le tensioactif, molécule amphiphile, se compose de deux zones de polarités différentes. Une zone hydrophobe (apolaire), qui résiste à l'eau, se constitue généralement d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, aliphatique, linéaire, ramifiées ou aromatique. La deuxième zone hydrophile (polaire), qui présente une affinité à l'eau et se constitue d'un ou plusieurs groupements polaires ioniques ou non ioniques [40]. en distingue plusieurs types d'émulsifiants à savoir :

- **Emulsifiants ioniques :**

Les émulsifiants anioniques : Possèdent un groupement ionique chargé négativement et ils sont les surfactants les plus utilisés industriellement (carboxylate, sulfate, sulfonate ou phosphate).

Les émulsifiants cationiques : Possèdent un groupement ionique chargé positivement (sels d'ammonium quaternaire).

Les émulsifiants zwitterioniques : Possèdent deux groupements l'un anionique et l'autre cationique qui se neutralisent entre eux au pH isoélectrique (bétaines et sulfobétaines).

- **Emulsifiant non ioniques**

Leur partie hydrophile est constituée par des groupements fonctionnels non chargés tels que : alcool, éther, ester, amide.

Griffin a introduit la première méthode numérique par laquelle il détecte la fonction caractéristique du tensio-actif, par la quantification hydrophilie ou lipophilie d'un tensio-actif (méthode HLB) par conséquent, formuler une émulsion stable de type direct (E/H) ou inverse (H/E). En fait, l'équilibre entre les portions hydrophiles et hydrophobes de ces molécules est mesuré par la méthode HLB (Hydrophilie Lipophilie Balance), une échelle indicielle allant de 1 à 20 établie l'hydrophilie d'une molécule amphiphile. Pour préparer une émulsion inverse : le tensio-actif doit avoir un caractère hydrophobe, dont le quel il

possède une affinité avec la phase organique et ça, lorsque la valeur HLB de ce tensio-actif est inférieure à 7. Pour former une émulsion directe, l'émulsifiant doit posséder un caractère hydrophile ceci, pour une valeur de HLB supérieure ou égale à 8.[41]

Rôle du tensio-actif :

- Abaissement de la tension interfaciale : il diminue l'énergie nécessaire pour accroître l'aire interfaciale et aussi il réduit l'énergie correspondant à la pression de Laplace.
- Taille des gouttelettes : l'augmentation de la concentration du tensio-actif provoque un abaissement de la taille des gouttelettes durant la rupture des gouttelettes.
- Ralentissement de la coalescence : La présence du tensio-actif en quantité supérieure à celle nécessaire fait ralentir la coalescence des gouttelettes à la fin avoir une émulsion relativement stable. En fait, il réagit à la déplétion entre les gouttelettes.

b. Extractant

L'extractant est un transporteur introduit dans la phase organique de l'émulsion, afin d'accélérer et faciliter le déplacement du soluté de la phase externe vers la phase réceptrice à travers la membrane. Ces propriétés bénéfiques sont[42] :

- ✓ Un transfert de matière très important.
- ✓ Une élimination sélective.
- ✓ Le transport couplé permet de pomper les ions contre leur gradient de concentration.
- ✓ Une petite quantité d'extractant est employée en raison de sa régénération et sa nature non-volatile.

Le succès du processus est basé souvent sur le choix de l'extractant, pour cela le transporteur doit avoir certaines caractéristiques [43]:

- ✓ Une sélectivité considérable envers l'espèce éliminée.
- ✓ Réagisse de manière réversible avec le soluté,

- ✓ Vitesse d'extraction élevée à l'interface externe des globules d'émulsion,
- ✓ Insoluble dans la phase aqueuse pour des raisons économique et environnementale.

Le choix de l'extractant dépend généralement de leur comportement chimique (type d'échange). On distingue trois catégories :

- **Echangeur cationique (extractants acides)** : cette catégorie comprend par exemple les acides organophosphoniques, les hydroxyoximes (P50, LIX84, LIX860), les β -hydroxyquinoléines (Kelex100), les β -dicétones (acétylacétone, LIX54), les acides carboxyliques (acides naphthéniques, acides verstiques) et les acides organophosphoriques (DEHPA, D2EHPA, DBP, CYANEX 272, DTPA).
- **Echangeurs d'anions (Basiques)** : les sels d'ammonium quaternaire, à titre d'exemple : Aliquat 336, les amines secondaires comme l'Amberlite LA-2 et les amines tertiaires tels que : TOA, TNOA, Alamine 336.
- **Extractants solvatant** : l'extractant entre en compétition avec l'eau pour une position dans la première couche de solvatation de l'ion métallique. Le remplacement des molécules d'eau par ces réactifs facilite le transfert du complexe métal-ion dans la phase organique. Les extractants solvatant généralement utiliser : les composés phosphorylés tels que l'oxyde de la trioctylphosphine (TOPO) et les esters phosphoreux (TBP).

c. Diluants :

Le diluant joue un rôle d'un solvant. Il est le responsable majeur pour solubiliser l'extractant et le tensio-actif dans la phase huileuse et il la rend moins visqueuse. L'emploi du diluant comme composant dominant dans la membrane est un facteur essentiel dans le procédé de ELM. Dans ce cas le diluant choisi doit répondre aux conditions suivantes[44] :

- ✓ Mutuellement soluble avec un extractant,
- ✓ Avoir une bonne solvatation pour les espèces extraites, réduisant au minimum le problème de formation de la troisième phase.
- ✓ Avoir une faible volatilité et un point d'inflammabilité élevé pour minimiser les pertes due à la volatilité aussi bien que les risques d'incendie

- ✓ Insoluble dans la phase aqueuse
- ✓ Avoir une faible tension superficielle
- ✓ Bon marché et disponible

Dans ce manuscrit, des mélanges complexes d'hydrocarbures (les dérivés du pétrole) sont utilisés comme diluants.

d. Agent de piégeage

C'est un réactif qui réagit d'une manière irréversible avec le soluté à l'interface de gouttelette de la phase réceptrice par une réaction chimique, en formant un composant insoluble dans la phase huileuse et incapable de diffuser vers le sens inverse (phase d'alimentation). Dans la phase de piégeage, le réactif peut être un élément alcalin, acide ou sel tout dépend du type et des propriétés physicochimiques de l'espèce à extraire.[5]

Au final, l'étape de la formation de l'émulsion se déroule comme ce dessuit : l'émulsification des deux phase, pré-émulsion ou la phase interne de désextraction vierge au départ est dispersée dans la membrane (phase organique) sous forme des gouttelettes de taille supérieure à 100 μm . Dans le but d'améliorer l'air interfaciale de l'ordre de 106 m^2/m^3 et avoir une émulsion conformément aux caractéristiques souhaitées [45], il est nécessaire de réduire la taille des gouttelettes en fine taille leur diamètre est de l'ordre du micromètre, en exerçant une turbulence de grande vitesse caractéristique. Cette turbulence est créée par plusieurs systèmes énergétiques des procédés d'émulsification, ça se diffère d'un à l'autre par le mécanisme de rupture des gouttelettes et la puissance dissipée :

- ✓ Le système de cisaillement le plus connue et le plus utilisé c'est le Rotor-Stator tel que Ultra-Turrax, les fluides sont soumis à une importante vitesse de cisaillement locales.
- ✓ Le système de cavitation, l'émulsification se réalise par l'usage d'un appareil d'ultrasons. La rupture des gouttelettes se fait alors par cavitation acoustique, des microbulles se forment et implosent.[5]
- ✓ Système de membrane, les gouttelettes peut également se former à partir de micropores mais avec ou sans étape de pré-émulsification.

1.6.6 Extraction et séparation de l'émulsion

Au début, Une attention considérable a été consacrée au choix de la composition de la membrane et des conditions de préparation de l'émulsion [46], pour former une émulsion stable dont la taille des gouttelettes doit être bien défini, capable d'extraire et de dés-extraire un soluté de manière sélective et assure un meilleur rendement dans un temps bien déterminé. En fait, le diamètre des gouttelettes de la phase interne dépend de : propriétés de fluide, la composition de la membrane et la vitesse d'émulsification. Si les gouttelettes aqueuses sont trop petites, elles sont emballées dans chaque globule organique et par conséquent la membrane liquide devient trop mince et se rompre facilement. D'autre part, les grandes gouttelettes aqueuses, conduisent à un mauvais rendement en raison d'une faible surface de contact [5].

Par la suite, l'émulsion préparé est mise en contact avec la phase externe (la phase d'alimentation), en exerçant par la suit une vitesse d'agitation modéré et optimisé sur ce mélange hétérogène émulsion-alimentation, créant temporairement une double émulsion E/H/E (formant des globules). Sous l'effet de la force motrice du transfert de masse employée entre les deux phases aqueuses, le soluté (polluant) est diffusé d'une phase aqueuse à une autre à travers la membrane (la phase organique). La taille des gouttelettes aqueuses et les globules d'émulsion sont nécessaires pour assurer un bon transfert de matière et assez rapide. Sachant que, les globules d'émulsion sont généralement de taille de 100 μm à 2mm.

À la fin, après un temps d'extraction bien déterminé, l'agitation est arrêtée, une décantation simple est employée, favorisée par la coalescence d'émulsion ainsi séparer le mélange émulsion-phase d'alimentation. Le procédé se termine par la récupération de l'émulsion pour la traiter par la suite par le procédé de désémulsification et la phase externe dépolluée est rejetée au milieu externe.

1.6.7 Procédé de Désémulsification

La désémulsification c'est un procédé appliqué sur l'émulsion pour La séparer en deux phases immiscibles (la phase organique et la phase aqueuse interne). Ensuite, la récupération des deux phases : la première phase, la phase membrane contenant le tensio-

actif, l'extractant et le diluant devrait être réutilisée dans un nouveau traitement et la phase interne chargée et fortement concentré en soluté est récupérée, dans le but de la rejeter dans CETS (Centre d'Enfouissement Technique Spéciaux) ou le réutiliser[42]. Ce genre d'émulsion généralement est difficile à la rompre par les méthodes conventionnelles à savoir : la séparation la décantation, la centrifugation et la flottation, ces procédés son destiné aux émulsions non stabilisées. L'apparition de nouvelles technologies qui sont capables de répondre à ces normes strictement fermes [47], dans cette intention, la résolution de ce problème typique, plusieurs technique est mise en jeu.

a. Procédés thermiques

Ces techniques consistent à évaporer l'eau contenue dans l'émulsion afin de concentrer la phase huileuse et ces additifs. A savoir :

- Une réduction de la viscosité est entraînée par l'élévation de la température.
- L'abaissement de l'efficacité des surfactants à cause de la destruction du film interfaciale.[48]
- Les technologies par voie thermique s'adaptent aisément à la diversité des émulsions utilisées.

Inconvénient

- Une consommation d'énergie très importante.

b. Procédés à membranes

Particulièrement, l'ultrafiltration, c'est une technologie moderne pour le traitement des émulsion stabilisés [49]. La performance des membranes d'ultrafiltration polymériques est examinée et le résultat est que plus de 95% d'eau est éliminés avec succès [50].

c. Procédés acoustiques

Dans une chambre rectangulaire, entre deux plaques de transduction et de réflexion. La force du champ acoustique sur une gouttelette est liée à la différence de densité et à la fréquence de l'onde ultrasonore (faible puissance et basse fréquence). La différence de densité et de compressibilité entre les gouttelettes dispersées et la phase continue engendre une force nette sur les gouttelettes. Les gouttelettes migrent vers les ventres

des ondes stationnaires sous l'influence de cette force acoustique primaire. Les coalescences ultérieures des gouttelettes auront lieu en raison des forces inter gouttelettes [42].

d. Procédés électriques

Ils consistent à déstabiliser la barrière des molécules polaire entourant les gouttelettes d'eau par l'application d'un champ électrique crée par un courant électrique sur l'émulsion. Lorsque la charge atteint un potentiel suffisamment élevé, l'enveloppe diélectrique est percée et, par conséquent, les fines gouttelettes d'eau se joignent en formant des gouttes plus grosses qui sont facilement séparables par décantation [51].

e. Procédés physicochimiques

Ces procédés regroupent les traitements chimiques et physiques. Le traitement chimique consiste à déstabiliser ou casser l'émulsion par l'ajout de réactifs chimiques pour supprimer la barrière énergétique qui empêche la coalescence des gouttelettes entre elles [52]. Ces méthodes de traitement sont associées à un traitement physique pour séparer la phase réceptrice et ses additifs solubles par décantation ou centrifugation [53][54].

1.7 Présentation des polluants émergents étudiier

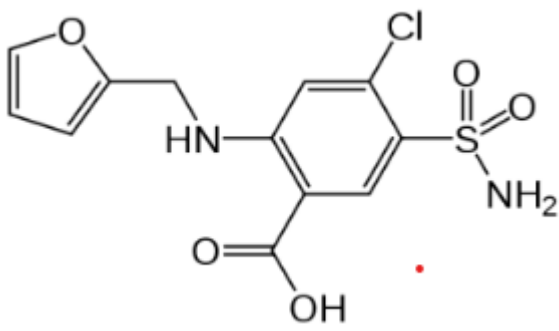
Dans ce manuscrit, le procédé d'extraction par membrane liquide émulsionné est envisagé comme un traitement spécifique à certains polluants émergents citant : Furosémide (FM), Ranitidine (RAN), Acide Diatrizoïque (ADT). La sélection appropriée et typiques de ces composés organiques de type pharmaceutiques dans ce modeste travail est un point crucial. Les critères de sélection ont porté sur la solubilité dans différentes matrices d'eau, son potentiel de présence dans les eaux usées, sa résistance au traitement conventionnel et sa persistance et la difficulté de les dégrader en solution aqueuses.

1.7.1 Furosémide

Le furosémide (FSM) est un dérivé de l'acide sulfamoylanthranilique. C'est un médicament qui a été largement utilisé comme diurétique [55] pour ajuster le volume et/ou la composition des fluides corporels dans diverses situations, notamment l'hypertension, l'insuffisance cardiaque, l'insuffisance rénale, le syndrome néphritique et la cirrhose [56].

Les caractéristiques physicochimiques du Furosémide (FM) est représenté sur le Tableau 3.

Tableau 3: Les propriétés physicochimique du Furosémide.

Substance	Furosémide
Numéro de cas	54-31-9
Formule chimique	$C_{12}H_{11}ClN_2O_2S$
Aspect physique	Poudre cristalline inodore, blanche à légèrement jaune
Solubilité (mg/L)	>49,6 /73mg/L à 30°C
Pression de vapeur (mmHg)	$3,1 \times 10^{-11}$ à 25 °C
Log K_{ow}	2,03
pKa	3,8
Absorbance (λ_{max})	224, 277, 333 nm
Structure chimique	
Classe thérapeutique	Diurétique

Les études récentes affirment que si la teneur en furosémide dépasse 100 ng/l aux milieux aquatiques, le FSM est considéré comme l'un des composés qui présente le risque le plus élevé [57], notamment sur la reproduction risque de causer de dommage de fertilité ou au fœtus fertilité [58] et aussi sur le cerveau causant la maladie de Parkinson [59]. De

plus, ce médicament est l'un des diurétiques les plus communément utilisés, mais aussi des plus récalcitrants et difficilement éliminés des rejets. Il se présente dans les effluents sous forme non modifiée ou sous forme d'un conjugué glucuronate issu de la décomposition de la molécule originale [60][61].

1.7.2 Ranitidine

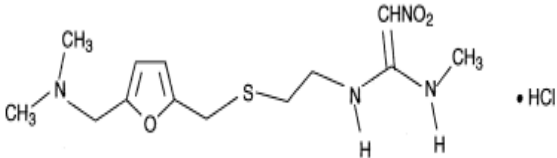
La ranitidine (RAN) est un antagoniste de l'histamine au niveau des récepteurs H₂ de l'estomac. Par conséquent, la ranitidine inhibe à la fois la sécrétion d'acide gastrique basale et la sécrétion d'acide gastrique provoquée par l'histamine, la penta-gastrine et autres sécrétagogues.[62]

Les médicaments à base de ranitidine sont fortement utilisés pour réduire les niveaux d'acide gastrique chez les patients souffrant d'affections telles[63][64] :

- Inflammation de l'œsophage
- Reflux gastro-œsophagien
- Prévention des récives d'ulcère de l'estomac
- Ulcère de l'estomac ou du duodénum
- Syndrome de Zollinger-Ellison,
- Éradication d'*Helicobacter pylori*.

Tableau 4: Propriétés physicochimiques du Ranitidine (RAN)

Molécule	Ranitidine
Numéro de cas	66357-59-3
Formule moléculaire	C ₁₃ H ₂₂ N ₄ O ₃ S. HCl
Aspect physique	Une poudre blanche ou jaune pâle, cristalline, pratiquement inodore, sensible à la lumière et à l'humidité.
Solubilité	Très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool
Log P	0.2-1.28

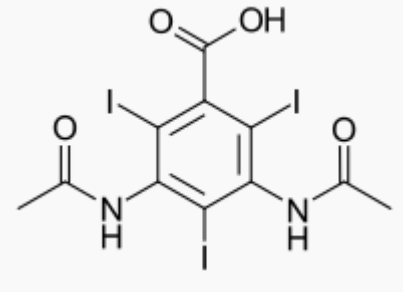
pKa	8.2 (Fortement basique)
Absorbance (λ_{max})	314 nm
Structure chimique	
Classe thérapeutique	Antihistaminique

La ranitidine (RAN), un médicament gastro-intestinal hautement prescrit, a été largement détectée dans diverses eaux de surface et expériences, ainsi que ses produits de transformation (TP). Ces derniers ce sont des produits pharmaceutiques formés au cours des processus d'oxydation avancés (POA) sont d'une grande importance, des substances très résistantes aux traitements avancés et qui présentent une toxicité accrue.[17]

1.7.3 Acide Diatrizoïque

Acide Diatrizoïque (ADT) est un produit de contraste (PC), c'est un médicament utilisé en imagerie pour augmenter artificiellement le contraste d'un organe ou d'une structure anatomique afin de faciliter le diagnostic. Ce médicament radio pharmaceutique est de catégorie produit de contraste iodé (PCI) sont constitués de trois atomes d'iode fixés sur 1 ou 2 cycles benzéniques, il est fortement utilisé pour les radiographies (image en deux dimensions) et les tomodensitométries (en trois dimensions), examens utilisant les rayons X. Ils sont composés d'éléments chimiques à numéro atomique élevé, qui permet d'augmenter le phénomène d'absorption et ainsi d'améliorer le contraste et la qualité des clichés[65][66]. Les propriétés physicochimiques d'Acide Diatrizoïque sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5: Propriétés physicochimiques d'Acide Diatrizoïque.

Molécule	Acide Diatrizoïque
Numéro de cas	117-96-4
Formule moléculaire	C ₁₁ H ₉ I ₃ N ₂ O ₄
Aspect physique	L'Acide Diatrizoïque est sous forme de poudre blanche
Solubilité (mg/L)	5 × 10 ⁵ mg/L à 25°C
Log K _{ow}	1.37
Log P	3.3
pKa	1.13 (acide carboxylique) 7.95 (amide)
Absorbance (λ _{max})	238 nm
Structure chimique	
Classe thérapeutique	Produit de contraste radiologique

L'ADT présente un risque notamment sur la santé humaine, causant des dommages de Néphrotoxicité, Hypo- ou hyperthyroïdie[66]. De plus, ce médicament radio pharmaceutique est un polluant récalcitrant et difficilement éliminés des rejets même à l'usage des procédés d'oxydation avancée tel que la sonochimie comme traitement des eaux usées.

Chapitre 2 : Transport non facilité

*Application du procédé
d'extraction par membrane
liquide émulsionnée au
Furosémide*

Les eaux destinées à la consommation humaine font l'objet d'une attention particulière, où la question du risque sanitaire est toujours posée. Néanmoins, aux vues des connaissances actuelles, la majorité des études concluent que le risque des polluants émergents, tel que le Furosémide (FM), pour la santé est faible [9], [16]. En effet, la concentration de ce type de substances pharmaceutiques dans les eaux potables restent bien inférieures aux doses administrées en thérapeutique [16]. Cependant, ces études restent prudentes à propos du risque encouru sur le long terme, notamment pour certaines populations plus vulnérables (enfants, femmes enceintes, malades auto-immuns). Par ailleurs, des interrogations subsistent quant aux effets engendrés par la présence de composés en mélange, susceptibles d'agir de manière synergique. Les métabolites et les produits de transformation des produits diurétiques augmentant ainsi le risque pour les individus exposés [9].

Dans le but d'améliorer la qualité des milieux aquatiques, notre étude est penchée sur l'élimination et la récupération de Furosémide (FM) par le procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée.

Ce chapitre se focalise sur l'extraction de Furosémide en milieu aqueux par membrane liquide émulsionnée avec un transport non facilité. Le protocole expérimental est détaillé, chaque procédure précise le matériel et les équations utilisées. Le mécanisme de transfert de matière de cette substance est évoqué. Les efficacités d'élimination et de récupération sont aussi examinées, la question de l'impact des divers paramètres physicochimiques sur l'extraction de FSM, ainsi que sur la stabilité de l'émulsion est notamment abordée.

2.1 Matériel et méthode

Dans cette section, une étude de l'extraction du Furosémide par membrane liquide émulsionnée en milieu acide est réalisée. D'abord, nous commençons par la présentation du mécanisme d'extraction employé. Ensuite, les effets des différents paramètres opératoires sont examinés. En parallèle, la stabilité de l'émulsion pour chaque paramètre est vérifiée. A la fin, une dés extraction est mise en œuvre. Au cours de notre étude expérimentale, nous sommes appelés à utiliser des réactifs et du matériel dont les données sont récapitulées ci-dessous :

2.1.1 Réactifs

Les éléments utilisés pour la formation de l'émulsion dans les essais expérimentales sont :

- **Emulsifiant :**

Le tensio-actif utilisé dans les expériences est le Span 80 : Sorbitane monooléate venant de Sigma Aldrich, de formule chimique $C_{24} H_{44} O_6$ et de masse moléculaire : 428,62 g/mol.

- **Diluant :**

Kérosène : $d= 0.78$, $\mu= 2- 2,2$ cP, de chez Fluka

Heptane $C_7 H_{16}$: 1L, $d=0.68$, $M= 100,20$ g/mol, $\mu= 0,41$ cP, de chez Reidel-de Haen

Hexane $C_6 H_{14}$: 1L, $d=0,66$, $M=86,18$ g/mol, $\mu=0,23$ cP, de chez Reidel-de Haen

- **Agent de piégeage**

Hydroxyde de sodium NaOH : Num cas=1310-73-2, $M= 40$ g/mol, $S= 1,260$ g/L à 20 c°

- **Agent d'ajustement de pH dans la phase externe**

L'extraction du Furosémide est réalisée dans un milieu acide de pH 2.53. Différents réactifs sont utilisés pour ajuster le pH du milieu externe :

Acide sulfurique $H_2 SO_4$: P=95%-97%, $d=1,8$, $M= 98,08$ g/mol, de chez Sigma Aldrich.

Acide nitrique HNO_3 : P= 60%, $d=1,38$, $M= 63,01$ g/mol, de chez Cheminova.

Acide chloridrique HCl : P= 37,5%, d=1,19, M= 36,47g/mol, de chez Cheminova.

Acide perchlorique HClO₄: P= 62%, d=1,76, M= 100,46g/mol, de chez Biochem-Chemopharma.

- **Soluté à extraire**

Furosémide : la solution mère de Furosémide est préparée en dissolvant du FM de qualité analytique (C₁₂H₁₁ClN₂O₅S, pKa :3.8), dans de l'eau pure. Les solutions alimentaires sont obtenues en diluant la solution aqueuse contenant une quantité adéquate de FM dans une solution aqueuse acide (pH 2.53). La longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale du contaminant étudié est $\lambda_{\max}=275$ nm.

2.1.2 Matériel

- **Méthode d'analyse**

Méthode Spectrophotométrique : Un spectrophotomètre UV-visible est employé (Lightwave II).

- **L'émulsification**

Un homogénéiseur-disperseur de type rotor-stator est utilisé (T18 basic ULTRA-TURRAX). Ces différentes caractéristiques sont :

- ✓ Puissance : 500W
- ✓ Capacité volumique : 1-1,5 L
- ✓ Vitesse : jusqu'à 24000 tr/min
- ✓ Matériel : Stainless steel
- ✓ Diamètre de rotor : 10 mm
- ✓ Diamètre de stator : 7,5 mm
- ✓ Viscosité max : 5000 (mPa s)



Figure 7: Homogénéiseur Roto-Stator

- **L'agitation**

Un agitateur mécanique (Janke & Kunkel, RW20) est employé. La tige d'agitation utilisée est un propulseur à quatre lames inclinées à 45° et de 5 cm de diamètre.

- **La pesé**

Une balance analytique est utilisée (RADWAG AS.510.31).

- **Vérification du pH**

Un pH mètre est employé (HANNA).

2.1.3 Méthodes expérimentales

a. Formation de l'émulsion

L'émulsion est obtenue par l'émulsification d'un volume de la phase huileuse avec un volume de la phase interne (selon le rapport volumique entre la phase organique et la phase de piégeage : de 1/2 à 2) à l'aide d'un émulsificateur Ultra-turrax à une grande vitesse pendant un temps optimisé : 4min. La phase interne introduite est une solution alcaline (NaOH). La membrane est obtenue par la dissolution d'une quantité adéquate de tensio-actif Span 80 dans un volume précis du diluant Hexane $V=10\text{mL}$ sous l'effet d'agitation douce (200 tr/min) par un agitateur magnétique.

b. Etude de Stabilité

La stabilité de l'émulsion est un facteur majeur dans l'amélioration du rendement d'extraction. Elle est influencée par plusieurs paramètres physicochimiques. De ce fait, il est nécessaire de vérifier le pourcentage de rupture de l'émulsion par la méthode de traceur. Cette méthode consiste à suivre le taux de fuite du traceur introduit dans la phase interne (OH^-) vers la phase externe par une électrode de pH mètre émergée dans la phase d'alimentation. Cette dernière détecte le changement de pH au cours du contact de l'émulsion avec la phase externe. Par la suite, la rupture est calculée en fonction du pH par les équations suivantes :

$$R(\%) = \frac{V_f}{V_{int}} \times 100 \quad (2.1)$$

Où :

V_f : le volume de fuite de la phase interne vers la phase externe déterminer par un bilan matière par rapport à l'ion OH^-

V_{int} : le volume initial de la phase interne

$$R(\%) = \frac{V_{ext}}{V_{int}} \times \frac{10^{pH_t-14} - 10^{pH_0-14}}{[OH^-]_0 - 10^{pH_t-14}} \times 100 \quad (2.2)$$

Où :

pH_0 : pH de la solution externe à l'instant $t=0$

pH_t : pH de la solution externe à l'instant t

c. Extraction

Commençons d'abord par la réalisation de la bonne dispersion de l'émulsion (E/H) dans la phase externe en formant une double émulsion (E/H/E). Une émulsion préparée pour extraire le furosémide (FM) est mise en contact avec un volume de 200 mL de la phase polluée à pH acide dans un bécher cylindrique de volume 400mL, sous une vitesse d'agitation modérée de 200tr/min donnée par un agitateur magnétique (Janke & Kunkel, RW20). La variation de la concentration du polluant au cours du temps d'extraction (30 min) est déterminée par l'analyse spectrophotométrique des échantillons prélevés à différents intervalles de temps (chaque 5min). A la fin, l'efficacité d'extraction du Furosémide (FM) est calculée par l'équation suivante :

$$Efficacité d'extraction(\%) = \frac{[C]_0 - [C]_t}{[C]_0} \times 100 \quad (2.3)$$

Où :

$[C]_0$: la concentration initiale du soluté en mg/L

$[C]_t$: la concentration du soluté en fonction du temps en mg/L

d. Désémulsification

Au final, pour atteindre l'objectif de l'extraction par membrane liquide émulsionnée, il est nécessaire de récupérer le soluté et recycler la membrane pour un nouvel usage. Après

l'extraction du FM, une décantation primaire est employée pour séparer l'émulsion et la phase d'alimentation. Ensuite, une désémulsification chimique est appliquée à l'émulsion par l'addition d'un composant chimique (Therbutabnol), en prélevant de la solution pure un volume 5ml. Une décantation secondaire est réalisée dans une ampoule de décantation afin de séparer la phase interne chargée en polluant et la phase organique. Le rendement de la désextration est calculé par l'équation suivante :

$$\text{Efficacité désextration (\%)} = \frac{C_{f \text{ int}} \times V_{f \text{ int}}}{C_{0 \text{ ext}} V_{0 \text{ ext}} - C_{f \text{ ext}} V_{f \text{ ext}}} \times 100 \quad (2.4)$$

$C_{f \text{ int}}$: concentration finale du polluant dans la phase interne (mg/L)

$V_{f \text{ int}}$: Volume final de la phase réceptrice (mL)

$C_{0 \text{ ext}}$: concentration du soluté à l'instant $t=0$ dans la phase d'alimentation (mg/L)

$C_{f \text{ ext}}$: concentration finale du soluté dans la phase d'alimentation (mg/L)

$V_{f \text{ ext}}$: Volume final de la phase externe (mL)

$V_{0 \text{ ext}}$: Volume initial de la phase externe (mL)

2.2 Résultats et discussion

Les conditions expérimentales influençant l'extraction du Furosémide dans l'eau par MLE telles que : le rapport de traitement 20/200 à 40/200, la concentration initiale de FSM dans la phase externe variant de 5 à 20 mg/L, le pH de la phase externe variant de 1.5 à 4.4, le rapport volumique de la phase interne sur la phase organique allant de 0.5 à 2, la concentration de la phase interne (NaOH) variant de 0.005-0.2 N, la concentration de Span 80 de 1 à 9% (w/w), le type de diluant (Kérosène, Héxane, Heptane), le temps d'émulsification variant de 1 à 8 min, la Vitesse d'émulsification 11000 à 24000tr/min et la vitesse d'agitation allant de 100 à 400 tr/min, sont examinées.

2.2.1 Mécanisme d'extraction du FSM

Le transport provoqué par l'extraction du FM de la phase d'alimentation externe vers la solution aqueuse de stripping à travers la membrane est un transport non facilité (Type

I), il est dû au gradient de concentration. L'ajout d'un réactif de piégeage à la solution interne, qui se combine avec le substrat pour former un produit insoluble dans la membrane, accélère le taux de transfert de masse à travers la phase membranaire. Lors de la diffusion à travers la phase membranaire, le FSM sous la forme neutre ($\text{Ph} < \text{pKa}$) dans la solution aqueuse externe interagit avec NaOH dans la phase interne (Figure 8). Le résultat est l'anion furosémide ($\text{pH} > \text{pKa}$) (réaction (2.1), il est piégé dans la solution aqueuse interne car il est insoluble dans la phase membranaire organique. Une force motrice importante est la capacité de la réaction à maintenir une faible concentration de soluté dans la solution interne. Cependant, à mesure que la concentration de NaOH augmente, la différence de concentration en électrolyte entre les solutions interne et externe devient plus grande, créant une pression osmotique entre elles. Le transfert d'eau de la phase externe vers la solution interne provoque l'expansion et la rupture de l'émulsion, réduisant ainsi l'efficacité de l'extraction. De ce fait, le pH de la phase externe a un effet significatif sur l'extraction globale. Par conséquent, de l'acide sulfurique est ajouté à la solution externe pour éviter le gonflement et améliorer l'efficacité de l'extraction.



2.2.2 Effet des paramètres physicochimiques sur l'efficacité d'extraction de FM par membrane liquide émulsionnée ainsi sur la stabilité de l'émulsion

L'effet des conditions expérimentales sur l'extraction de FM et sur la stabilité de l'émulsion est étudié, ces conditions comptent le rapport de traitement allant de 5/200 à 40/200, la concentration initiale de FM dans la l'alimentation variant de 3 à 20 mg/L, le pH de la phase externe (1.5 à 4.4), le rapport volumique de la phase interne sur la phase organique variant de 0.5 à 2, la concentration de la phase interne (0.01 à 0.2 N), la concentration de Span 80 (1 à 9 %), le type de diluant (Kérosène, Hexane, Heptane), le

temps d'émulsification (1 à 8 min), la Vitesse d'émulsification de 11000 à 24000 tr/min et la Vitesse d'agitation (100 à 400 tr/min).

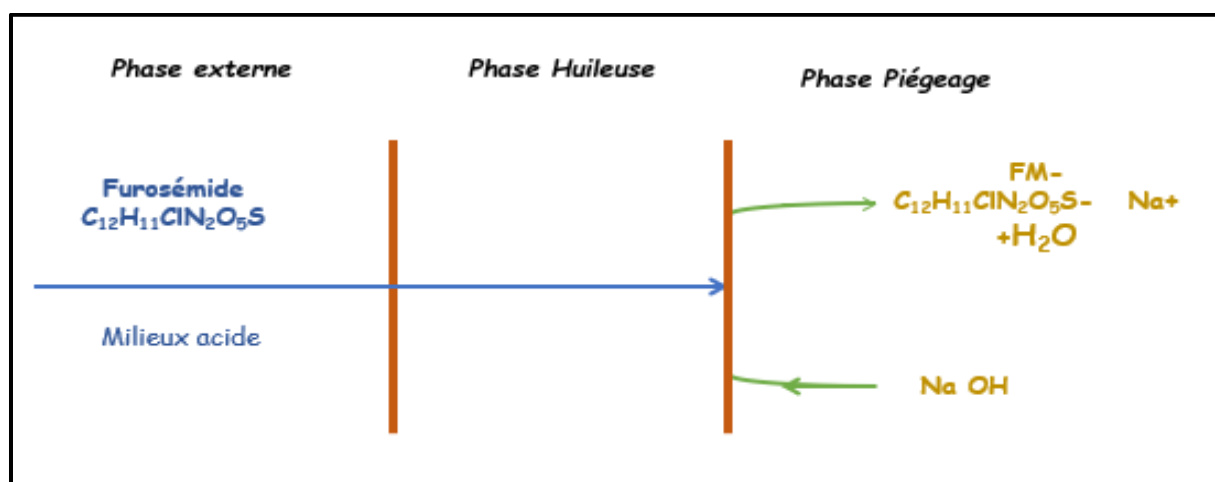


Figure 8: Schéma descriptif du mécanisme d'extraction du FSM.

2.2.3 Impact de la concentration du tensio-actif

L'étude de l'impact de la concentration de l'émulsifiant sur la stabilité de la membrane et l'efficacité de l'extraction est importante car le tensioactif agit comme une barrière protectrice entre les solutions externes et internes, évitant ainsi la rupture de l'émulsion [67]. Par conséquent, l'influence de la concentration de Span 80 allant de 3 % à 9 % (w/w) dans la phase organique de la membrane sur l'élimination des FSM de la solution aqueuse et la stabilité de l'émulsion est étudiée et les résultats obtenus sont illustrés dans la figure. 9 et le tableau. 6 respectivement. Les courbes montrent que l'efficacité de l'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de l'agent de surface jusqu'à 7% (w/w) et diminue ensuite légèrement. L'amélioration de l'efficacité de l'extraction est attribuée à l'augmentation de la surface de contact, la tension superficielle de la membrane diminuant avec l'élévation de la fraction massique de l'agent de surface [68]. Il est également démontré que lorsque la concentration de l'agent de surface est portée à 5 % (w/w), la stabilité de l'émulsion E/H augmente, puis diminue progressivement. À la plus faible concentration de tensioactif (3 % (w/w)), la quantité de tensioactif n'est pas suffisante pour entourer toute l'interface de la membrane et la

phase aqueuse réceptrice, ce qui rend l'émulsion moins stable et plus sujette à la rupture [69].

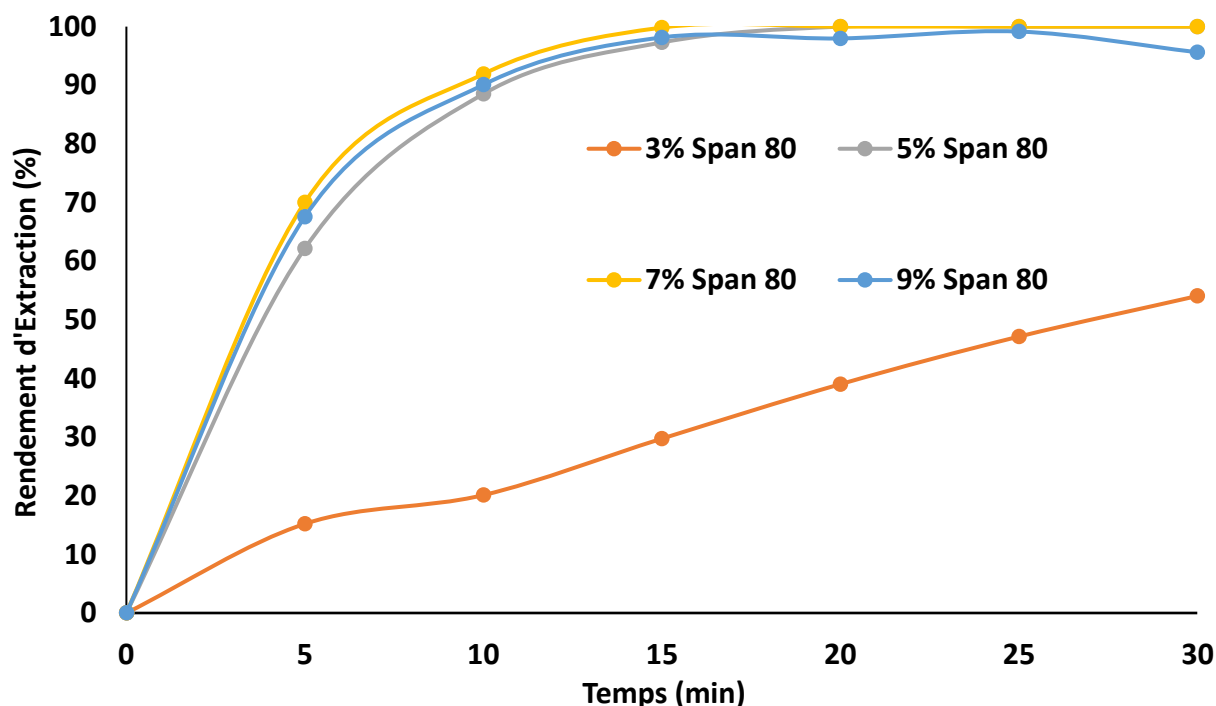


Figure 9: impact de la concentration du tensio-actif sur l'extraction du Furosémide.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 200 mL, rapport de traitement 20/200. Concentration initiale de FM dans la phase externe 10 mg/L, l'acide sulfurique dans la phase externe : pH 2.5, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (NaOH) : 0.01N, concentration de span 80 : 3–9% (m/m), diluant : hexane, temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 200 tr/min).

Tableau 6: Effet de la concentration du tensio-actif sur la stabilité de l'émulsion.

Concentration du tensio-actif Span 80 (%)	Pourcentage de rupture (%)
3	1.70
5	0.89
7	3.10
9	3.99

Par conséquent, la teneur en tensioactifs de la phase membranaire organique doit être faible mais suffisante pour stabiliser l'émulsion. La stabilité de l'émulsion diminue lorsque

la teneur en agents de surface est augmentée au-delà de 5 % (m/m). La tension interfaciale entre les phases diminue à mesure que la quantité d'agent de surface augmente, ce qui favorise la formation de minuscules gouttelettes plus fines et permet d'obtenir une émulsion plus stable. Au-delà d'une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique (CMC), la plupart des agents de surface ont tendance à former des agrégats dans la masse de la solution. Les agrégats de tensioactifs agissent comme un réservoir d'eau, facilitant le mouvement de l'eau dans la solution externe ou interne (gonflement ou rupture), ce qui affecte en fin de compte la stabilité de l'émulsion. Au-delà d'une concentration en tensioactifs de 7 % (m/m), l'efficacité de l'extraction diminue. En présence d'une concentration plus élevée d'émulsifiant aux interfaces de l'émulsion double, la membrane devient plus visqueuse et plus épaisse, ce qui entraîne un transfert de masse résistif [68]. En outre, à la concentration d'agent tensioactif de 5 % (m/m), une excellente efficacité d'extraction des FSM de 100 % est obtenue après 20 minutes, et l'émulsion était suffisamment stable. Il est donc décidé de maintenir la concentration d'agent tensioactif à 5 % (p/p) dans tous les tests ultérieurs.

2.2.4 Impact de la solution interne

La concentration de la phase interne est considérée comme un facteur essentiel de la technique ELM. La mise en œuvre de la réaction de stripping à l'interface membrane-solution de stripping dépend des propriétés physico-chimiques du soluté et du type de transport moléculaire utilisé. C'est pourquoi une solution alcaline a été choisie comme phase de décapage interne la plus appropriée. Ceci est dû à l'affinité des FSM à la solution alcaline. Par la suite, l'impact de la concentration de la phase aqueuse de stripping sur l'extraction des FSM ainsi que sur la stabilité de la membrane est examinée en faisant varier la normalité de NaOH entre 0,005 et 0,2N. Les résultats de l'impact de la solution de stripping interne sur l'efficacité d'extraction des FSM et la stabilité de l'émulsion sont présentés dans les figures 10 et tableau 7. On constate que lorsque la concentration de NaOH augmente (au-delà de 0,01 N), l'efficacité de l'élimination des FSM de la phase d'alimentation externe vers la solution aqueuse de stripping diminue. Cela peut être dû à la réaction entre l'agent de surface et le NaOH (l'apparition d'une couleur rose est

observée au cours de la préparation de l'émulsion), qui peut entraîner une diminution des propriétés de l'agent de surface, provoquant la déstabilisation de l'émulsion [70]. On s'attendait également à ce que l'ajout de plus de NaOH à la phase réceptrice réduise la différence de densité et augmente la viscosité de l'émulsion. De plus, une augmentation du volume de la phase réceptrice est provoquée par la différence de force ionique entre les phases d'alimentation et de réception, ce qui favorise une fuite excessive d'émulsion [71]. La taille des gouttelettes augmente à mesure que la viscosité de l'émulsion augmente [72].

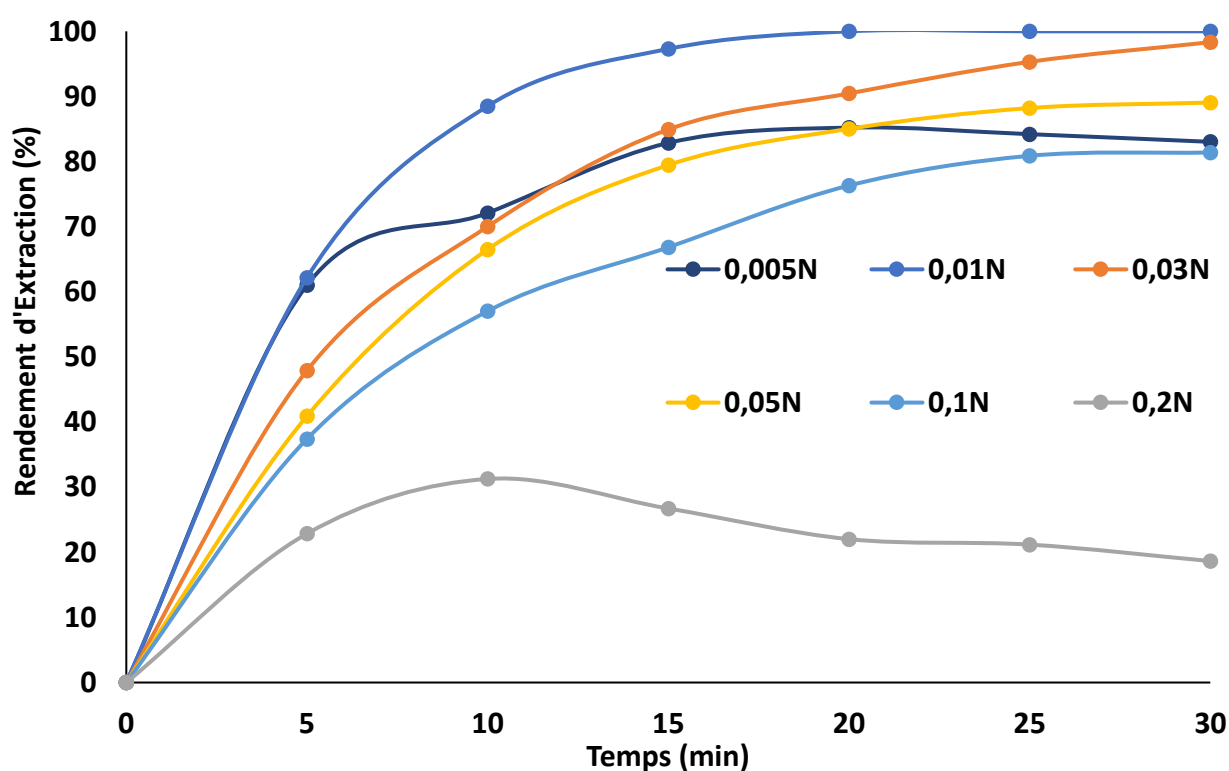


Figure 10: Effet de la concentration de la phase interne sur l'extraction de Furosémide.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 200 mL, rapport de traitement 20/200. Concentration initiale de FSM dans la phase externe 10 mg/L, l'acide sulfurique dans la phase externe : pH 2.5, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (NaOH) : 0.005-0.2 N, concentration de span 80 : 5% (w/w), diluant : hexane, temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 200 tr/min).

Tableau 7: Effet de la concentration de Na OH sur la stabilité de l'émulsion.

Concentration de Na OH dans la phase interne (N)	Pourcentage de rupture (%)
0.01	0.89
0.03	2.46
0.05	6.79
0.1	7.28
0.2	38.84

En outre, l'apparition de la différence de pression osmotique entre la phase interne et la solution d'alimentation externe à une faible concentration de NaOH (0,005 N) a entraîné la perméation de l'eau de la solution d'alimentation vers la phase de stripping interne, ce que l'on appelle le phénomène de gonflement. À la concentration de phase interne de 0,01N, l'émulsion s'est avérée stable et l'efficacité d'élimination du FSM atteint 100 % après une période de contact seulement 20 minutes. La concentration de NaOH de 0,01N dans la solution interne est maintenue tout au long de chaque expérience.

2.2.5 Impact de diluant

Le choix du diluant est principalement sélectif et sert à améliorer le transfert de substances à travers la membrane liquide en intégrant plusieurs résistances au transfert de masse.

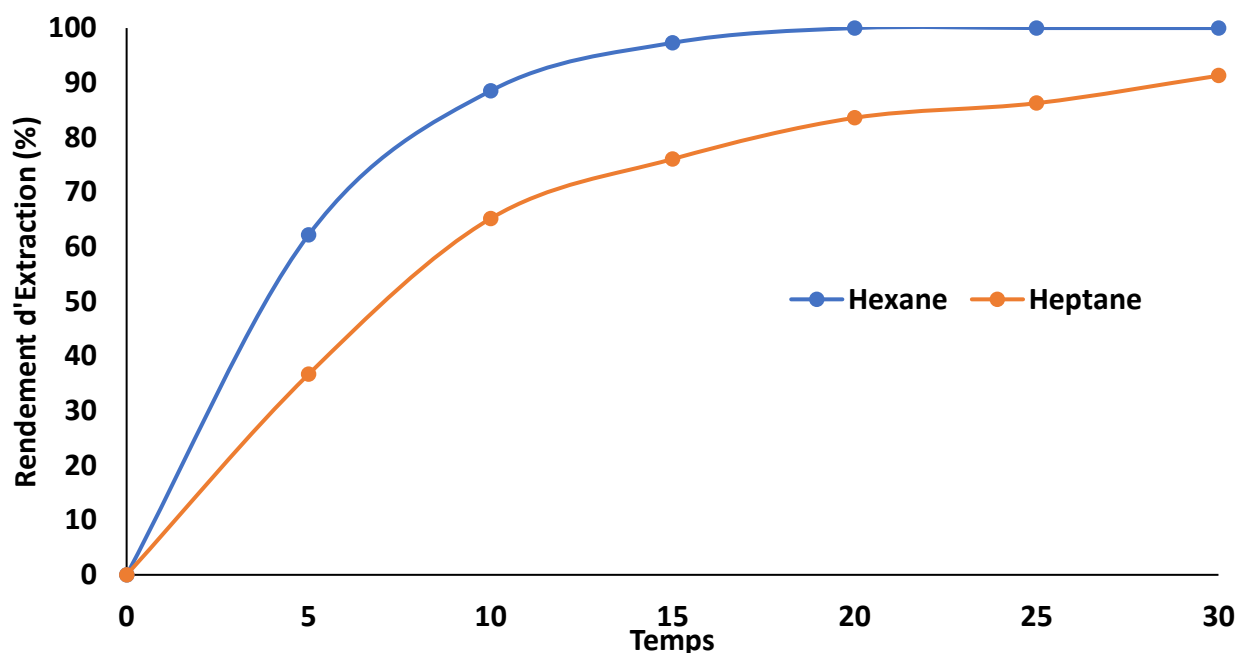


Figure 11: Effet de type de diluant sur l'extraction du Furosémide.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 200 mL, rapport de traitement 20/200. Concentration initiale de FSM dans la phase externe 10 mg/L, l'acide sulfurique dans la phase externe : pH 2.5, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (NaOH) : 0.01N, concentration de span 80 : 5% (w/w), diluant : hexane- Heptane et kérosène, temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 200 tr/min).

Tableau 8: Effet de type de diluant sur la stabilité de l'émulsion.

Type de diluant	Pourcentage de rupture (%)
Hexane	0.89
Heptane	3.17
Kérosène	Une inversion

Par conséquent, le type de diluant et ses propriétés pourraient avoir une influence déterminante sur l'efficacité de la technique ELM. L'effet d'hexane, de kérosène et d'heptane sur le comportement de perméation du FSM et sur la stabilité de la membrane est illustré dans la figure 11 et tableau 8. Il est constaté que l'efficacité d'extraction du FSM était plus élevée dans le cas d'hexane que dans celui d'heptane. Une séparation de phase s'est produite avec le kérosène. En outre, l'hexane rend l'émulsion plus stable que les autres diluants, c'est pourquoi l'hexane est choisi comme le meilleur diluant pour l'extraction des FSM.

2.2.6 Impact de pH de la phase externe

Le mécanisme d'extraction est une partie importante du processus ELM car la sélectivité de la membrane pour le transport de type I dépend du pH de la solution d'alimentation externe. L'extraction des FSM est réalisée à différentes valeurs de pH en utilisant de l'acide sulfurique dans la solution d'alimentation externe afin de réduire le problème de gonflement de la membrane et d'étudier l'effet important du pH de la solution externe sur le transport des solutés dans le système ELM. L'impact du pH de la phase externe sur l'élimination des FSM est étudié à différentes valeurs de pH allant de 1,5 à 4,4. La figure 12 montre que le pH de la solution de la phase externe a un impact significatif sur l'efficacité de l'élimination. Dans la gamme de pH de 3 à 1,5 (en dessous de 3,8, le pKa du FSM), il y a eu une augmentation du taux d'extraction du FSM parce que le substrat est

présent sous sa forme protonée, ce qui favorise le transfert du FSM de la solution externe à la phase de stripping interne. Dans cette gamme de pH, les molécules de FSM sont complètement éliminées de la phase d'alimentation. À un pH de 3,5, la proportion de la forme déprotonée du FSM ($C_{12}H_{10}CIN_2O_5S^-$) a augmenté, entraînant une diminution du taux d'élimination et de l'efficacité. En revanche, à un pH de 4,4 (pH naturel de la solution de FSM), on a constaté que le rendement d'extraction de FSM atteignait 41,5 %

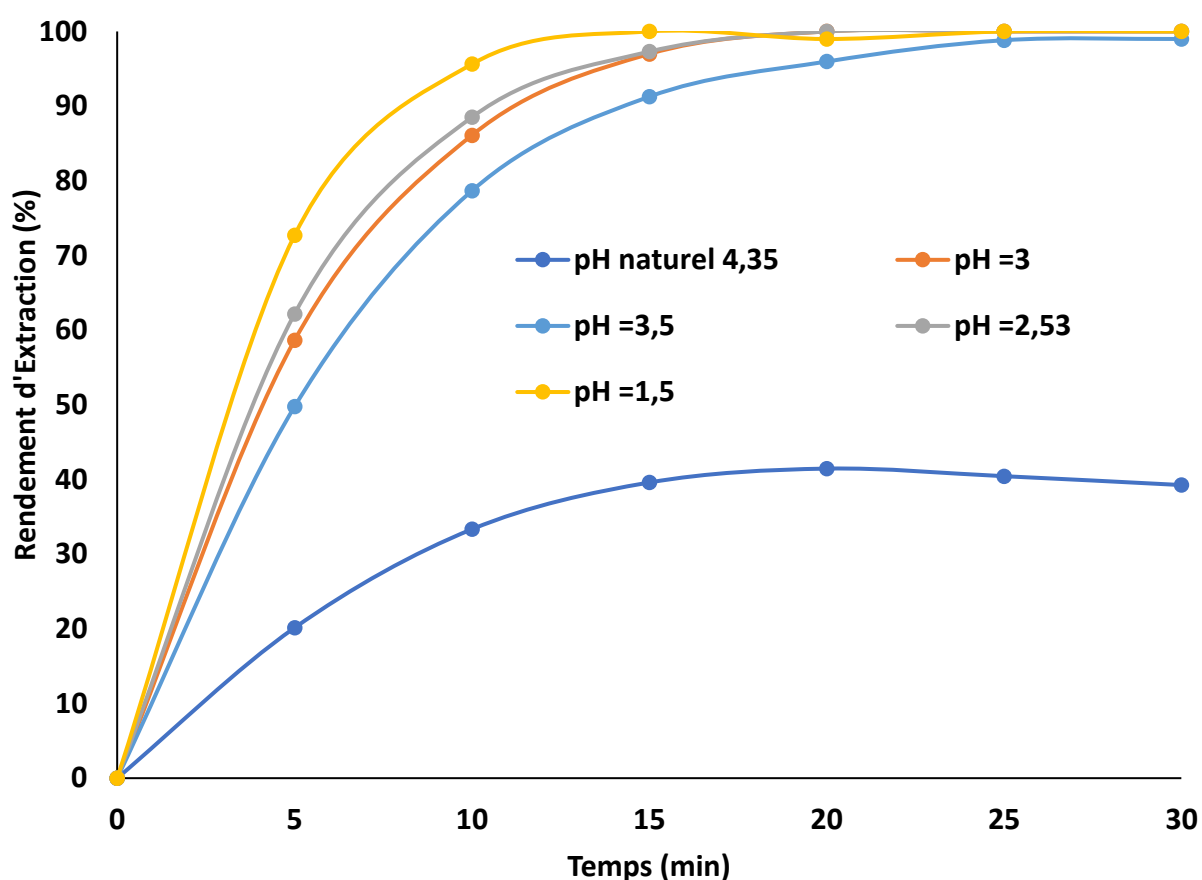


Figure 12: Effet de pH dans la phase externe sur l'extraction de Furosémide.

(Conditions expérimentales pour les deux graphes : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 200 mL, rapport de traitement 20/200. Concentration initiale de FSM dans la phase externe 10 mg/L, un acide dans la phase externe : pH 4.35-1.5, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (NaOH) : 0.01N, concentration de span 80 : 5% (w/w), diluant : hexane, temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 200 tr/min).

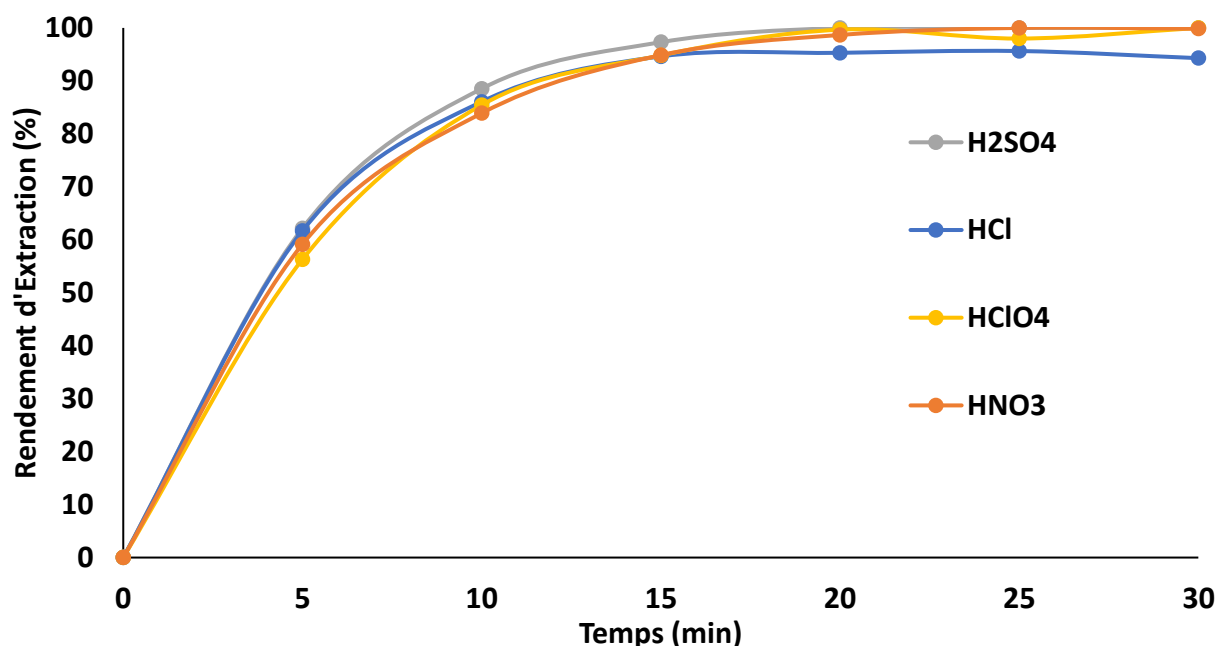


Figure 13: Effet de type d'acide dans la phase externe sur l'extraction de Furosémide.

(Conditions expérimentales pour les deux graphes : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 200 mL, rapport de traitement 20/200. Concentration initiale de FSM dans la phase externe 10 mg/L, un acide dans la phase externe : pH 4.35-1.5, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (NaOH) : 0.01N, concentration de span 80 : 5% (w/w), diluant : hexane, temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 200 tr/min).

En 20 minutes et restait ensuite constant. À ce pH, le FSM est principalement présent sous sa forme anionique déprotonée ($C_{12}H_{10}ClN_2O_5S^-$), ce qui empêche le transfert de la solution d'alimentation vers la solution aqueuse interne, car les molécules de substrat sont très solubles et ont une grande affinité pour la phase aqueuse externe. Le choix du pH de la solution d'alimentation externe dépend des propriétés physico-chimiques du substrat et du mode de transport [73]. C'est pourquoi un pH de 2,5 est utilisé pour la phase aqueuse externe dans les tests ultérieurs afin de garantir une efficacité et un taux d'extraction élevés, une bonne stabilité et d'éviter les conditions acides difficiles. Bien que le pH de la solution externe dans les tests précédents soit ajusté à 2,5 à l'aide d'acide sulfurique, l'effet de l'ajout de divers acides, à savoir l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide perchlorique et l'acide chlorhydrique, dans la solution d'alimentation externe sur l'efficacité de l'extraction des FSM est étudié. Selon les données présentées dans la

figure 13, les résultats d'extraction des FSM pour diverses solutions d'alimentation acides montrent que l'acide chlorhydrique produit l'efficacité la plus faible, tandis que l'acide perchlorique et l'acide nitrique fournissent une extraction presque identique, mais que l'acide sulfurique présente un degré d'extraction légèrement plus élevé. Par conséquent, l'acide sulfurique est déterminé comme étant l'acide le plus approprié et est utilisé dans la solution d'alimentation pour les expériences suivantes.

2.2.7 Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique

Dans le système ELM, le rapport volumétrique entre la solution interne et la phase membranaire est un élément essentiel de l'étude [74]. L'effet du rapport volumétrique entre la solution de stripping et la phase membranaire dans l'intervalle de 1/2 à 2/1, tout en maintenant le volume de l'émulsion constant, sur l'extraction des FSM et la stabilité de la membrane est examiné (figure 14 et tableau 9). On peut remarquer que l'efficacité de l'extraction augmente lorsque le rapport de volume passe de 1/2 à 1/1, car aux rapports de volume de stripping de 1/2 et 3/4, le volume de la solution interne n'est pas suffisant pour effectuer la récupération du FSM, ce qui peut être dû à l'augmentation de la viscosité de l'émulsion et également à l'augmentation du diamètre des gouttelettes internes. En outre, l'augmentation du diamètre des gouttelettes réduit la zone de contact interfaciale entre la solution d'alimentation et l'émulsion, ce qui réduit l'efficacité de l'extraction. Au-delà du rapport 1/1, le rendement et le taux d'extraction ainsi que la stabilité de l'émulsion diminuent car la phase organique n'est pas suffisante pour entourer toute la phase de stripping. Ce dernier rend l'émulsion moins stable et sujette à la rupture (sachant que l'émulsion subit une séparation de phase à partir d'un rapport volumique de 2). Un rapport de volume de 1/1 est choisi entre la solution de stripping et la phase membranaire.

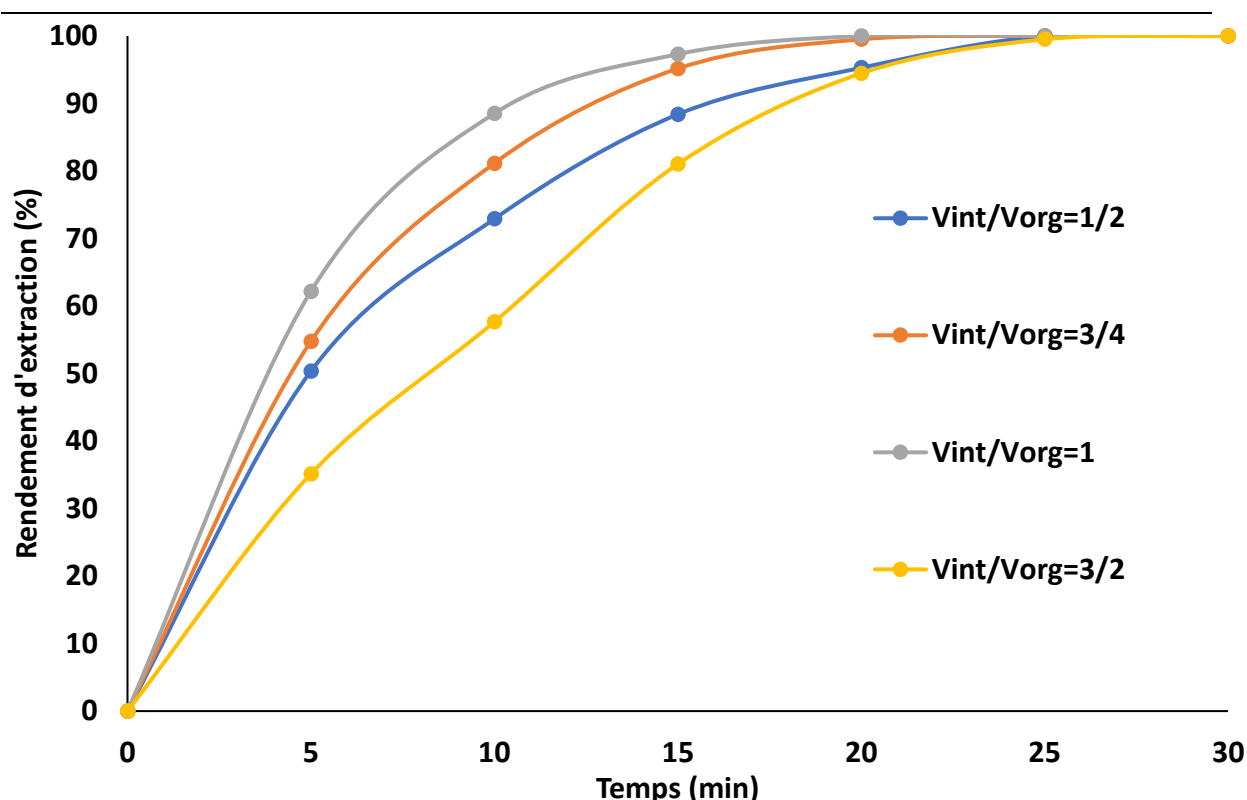


Figure 14: Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique sur l'extraction de Furosémide.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 200 mL, rapport volumique de l'émulsion E/H sur la phase externe 20/200. Concentration initiale de FSM dans la phase externe 10 mg/L, l'acide sulfurique dans la phase externe : pH 2.5, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/2 - 2/1, concentration de la phase interne (NaOH) : 0.01N, concentration de span 80 : 5% (w/w), diluant : hexane, temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 200 tr/min).

Tableau 9: Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique sur la stabilité de l'émulsion.

Rapport volumique de la phase interne sur la phase organique	Pourcentage de rupture (%)
1/2	0.15
3/4	1.26
1	0.89
3/2	1.51
2/1	Une inversion de phase

2.2.8 Effet du temps et la vitesse d'émulsification

L'impact du temps d'émulsification dans l'intervalle de 2 à 8 minutes sur l'extraction des FSM dans l'eau par ELM et la stabilité de l'émulsion en utilisant une vitesse d'émulsification de 20000tr/min, est montré dans les figures 15 et tableau 10.

Tableau 10: Effet des paramètres d'émulsification.

Paramètre	Variables	Pourcentage de rupture (%)
Temps d'émulsification (min)	1	2.14
	2	1.48
	4	0.89
	6	0.83
	8	1.70
Vitesse d'émulsification (tr/min)	11000	2.82
	15500	2.35
	20000	0.89
	24000	1.55

Il est observé que le rendement d'extraction atteignait 100% quel que soit le temps d'émulsification dans l'intervalle de 2 à 8 min. De plus, pour un temps d'émulsification insuffisant de 2 min, les gouttelettes formées sont de grande taille, ce qui favorise leur coalescence, phénomène qui conduit à une fuite importante de la phase interne vers la solution externe. Après 4 minutes d'émulsification, les gouttelettes est fines et l'homogénéité de la phase dispersée est améliorée. L'étendue de l'extraction et la stabilité de la membrane sont presque similaires pour des durées d'émulsification de 4 et 6 minutes. Au-delà de 6 minutes d'émulsification, la rupture de l'émulsion augmente.

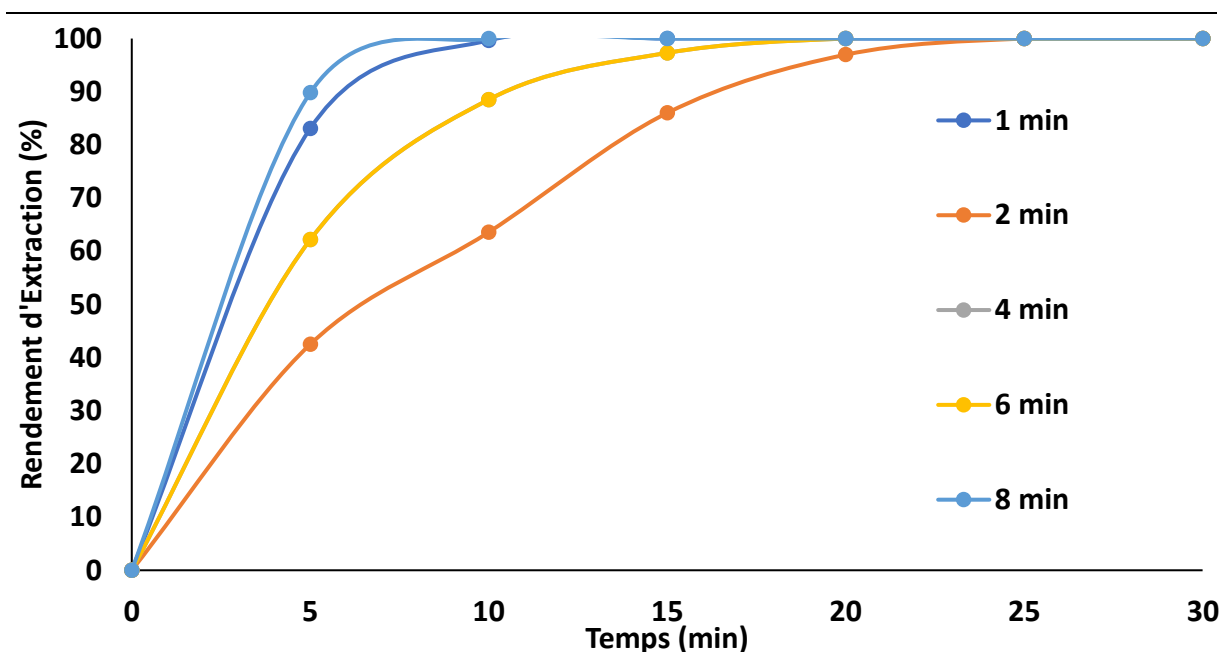


Figure 15: Effet du temps d'émulsification sur l'extraction de Furosémide.

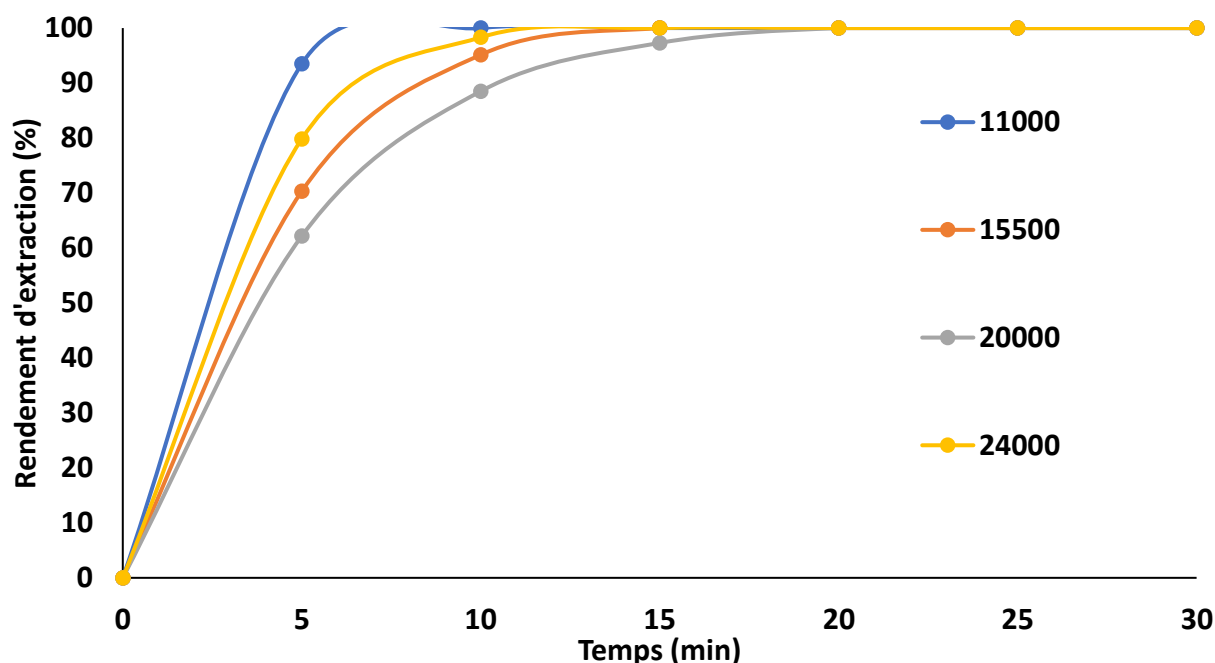


Figure 16: Effet de la vitesse d'émulsification sur l'extraction de Furosémide.

(Conditions expérimentales pour les deux graphes : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 200 mL, rapport volumique de l'émulsion E/H sur la phase externe 20/200. Concentration initiale de FM dans la phase externe 10 mg/L, l'acide sulfurique dans la phase externe : pH 2.5, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (NaOH) : 0.01N, concentration de span 80 : 5% (w/w), diluant : hexane, temps et vitesse d'émulsification : 1-8 min/20,000 tr/min ou 4 min/11000-24000tr/min, Vitesse d'agitation : 200 tr/min).

Par conséquent, le temps de 4 min est le bon temps pour obtenir une bonne émulsion afin de suivre l'étude et d'économiser de l'énergie.

La figures 16 et le tableau 10 montrent l'impact d'une vitesse d'émulsification allant de 11 000 à 24 000 tours/minute sur l'élimination des FSM par ELM et sur la stabilité de l'émulsion pour une durée d'émulsification de 4 minutes. Lorsque la vitesse d'émulsification augmente de 11000 à 20000 tr/min, la rupture de l'émulsion diminue. Une bonne dispersion se produit lorsque la solution interne descend dans la phase de la membrane grâce à une émulsification efficace. Ces gouttelettes mettent beaucoup plus de temps à coalescer car elles deviennent plus petites. Cela favorise une grande stabilité de l'émulsion. En outre, à mesure que l'intensité de l'agitation augmente, la taille des gouttelettes de solution interne diminue, ce qui augmente la surface disponible pour la perméation et, par conséquent, le taux de récupération. A une vitesse d'émulsification de 20000 tr/min, la rupture la plus faible a été obtenue et est sélectionnée comme le meilleur choix.

2.2.9 Effet de la vitesse d'agitation

Le taux de mélange est un facteur clé pour assurer un bon transfert de matière, l'un des facteurs responsables de la taille interfaciale et de la bonne dispersion des globules dans le volume traité [75]. Pour cette raison, l'impact du taux de mélange est testé par un balayage de la marge de 100 à 400 tr/min. La figure 17 et le tableau 11 illustrent les résultats obtenus. Le taux d'extraction et l'efficacité sont augmentés en augmentant la vitesse d'agitation. En effet, le taux de diffusion du soluté devient plus important, cela est dû à l'amélioration de l'interface externe de l'émulsion par un bon cisaillement de l'émulsion pour former des globules plus petits. Mais à une vitesse d'agitation considérable, l'émulsion devient moins stable, ce qui est prouvé par le résultat de l'étude de stabilité, cela peut être dû au phénomène de gonflement des globules puis à la rupture de la membrane. L'efficacité de l'extraction des FSM est plus faible à faible vitesse d'agitation (<200 tr/min). Ceci est dû à la réduction de l'aire interfaciale externe de l'émulsion (gouttelettes plus grosses) et à l'épaisseur élevée de la membrane. Une vitesse d'agitation de 200 tr/min est choisie pour les opérations suivantes.

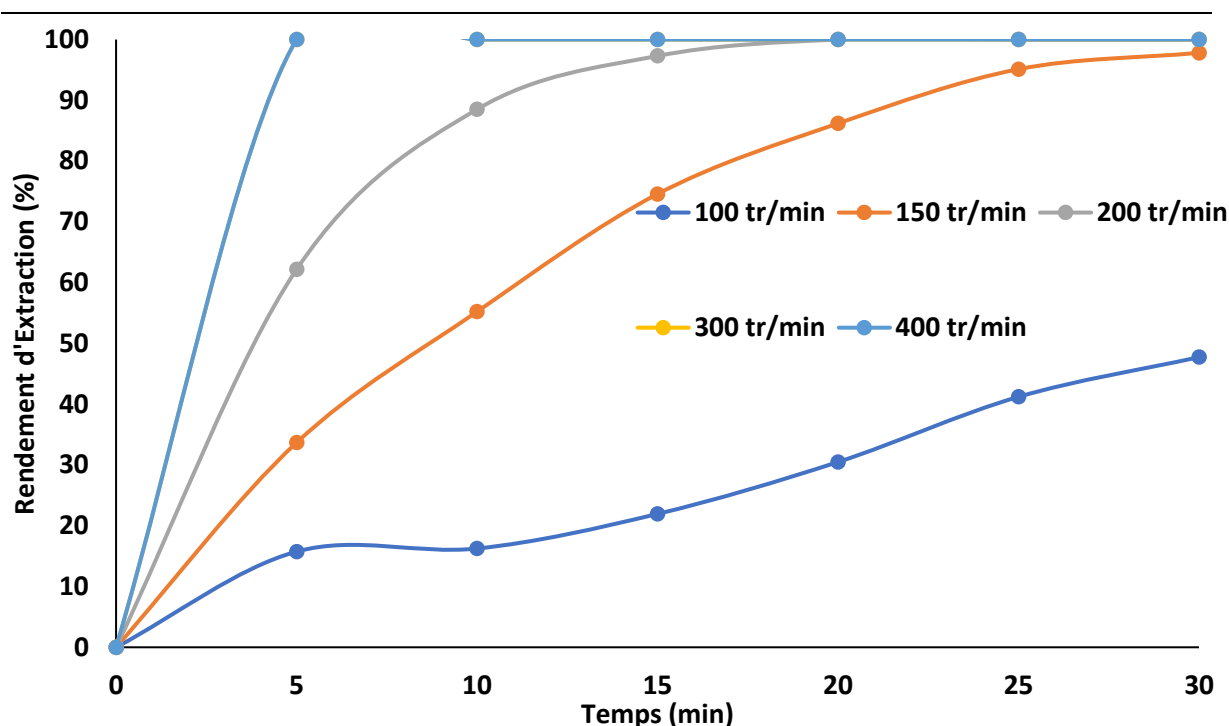


Figure 17: Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction de Furosémide.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 200 mL, rapport de traitement 20/200. Concentration initiale de FM dans la phase externe 10 mg/L, l'acide sulfurique dans la phase externe : pH 2.5, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (NaOH) : 0.01N, concentration de Span 80 : 5% (w/w), diluant : hexane, temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 100-400 tr/min).

Tableau 11: Effet de la vitesse d'agitation sur la stabilité de l'émulsion.

Vitesse d'agitation (tr/min)	Pourcentage de rupture (%)
100	0
150	0.11
200	0.89
300	1.17
400	2.24

2.2.10 Effet du rapport volumique de traitement

Le rapport de traitement doit être optimisé pour une plus grande efficacité afin de contrôler le transfert de masse interfacial et d'obtenir un rapport de traitement abordable. La figure 18 montre l'impact du rapport de traitement sur l'efficacité de l'extraction de FSM. Les résultats montrent qu'à 15 minutes, le taux d'extraction augmente en augmentant le rapport de traitement de 5/200 à 40/200. Il est très logique

que le nombre de globules et l'aire interfaciale par unité de volume de la phase d'alimentation augmentent, ce qui accélère le transfert de FSM. D'un point de vue économique, le rapport de traitement idéal entre l'émulsion et la phase d'alimentation est 20/200 pour assurer une bonne dispersion de l'émulsion dans la phase externe et pour améliorer la concentration du substrat dans la solution réceptrice interne.

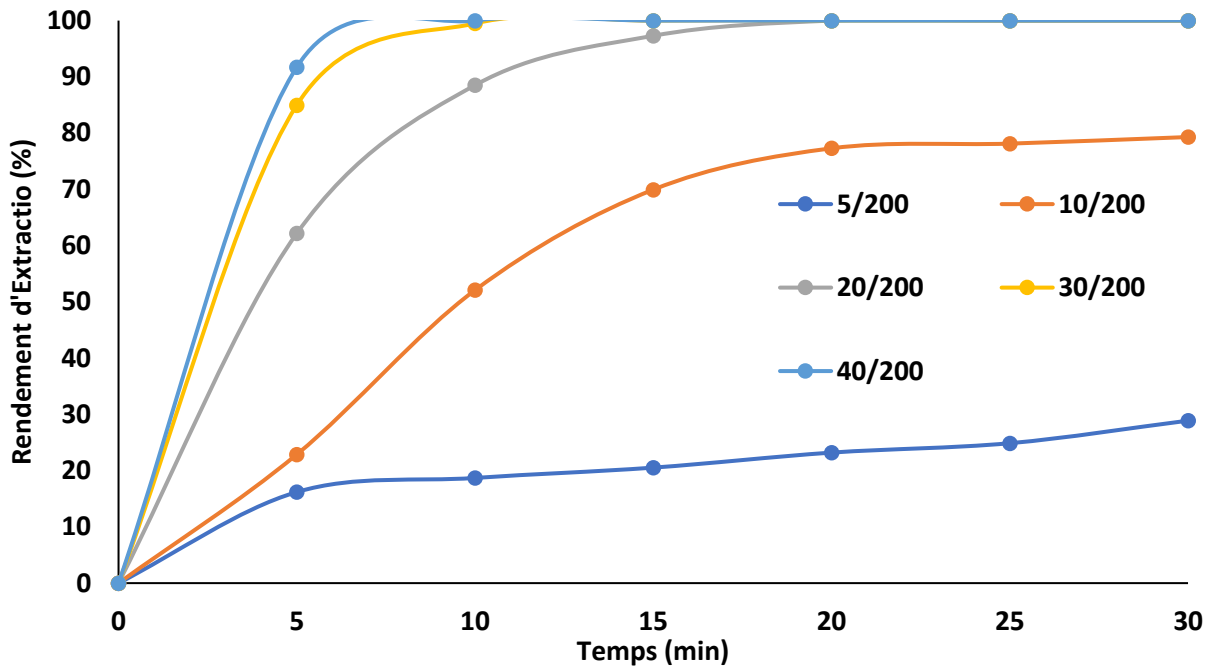


Figure 18: Effet du rapport volumique de traitement sur l'extraction de Furosémide.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 200 mL, rapport de traitement 5/200-40/200. Concentration initiale de FSM dans la phase externe 10 mg/L, l'acide sulfurique dans la phase externe : pH 2.5, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (NaOH) : 0.01N, concentration de Span 80 : 5% (w/w), diluant : hexane, temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 200 tr/min).

2.2.11 Efficacité du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée

Les Objectives principales de l'extraction par membrane liquide émulsionnée sont : La capacité d'extraire le FSM à différentes concentrations et de la conservé dans un petit volume. Possibilité d'appliquer le processus dans divers environnement aquatique. Récupération de soluté est primordiale. Au final, régénération de la membrane pour une

nouvel application. Toutes ces hypothèses sont testées et approuvées dans ce travail voyant :

2.2.12 Concentration initiale

Il est fortement suggéré qu'il est important de tester la capacité du système ELM à extraire les FSM à différentes concentrations allant de 3 à 20 mg/L. Les résultats obtenus, présentés sous forme d'histogrammes, sont illustrés à la figure 19.

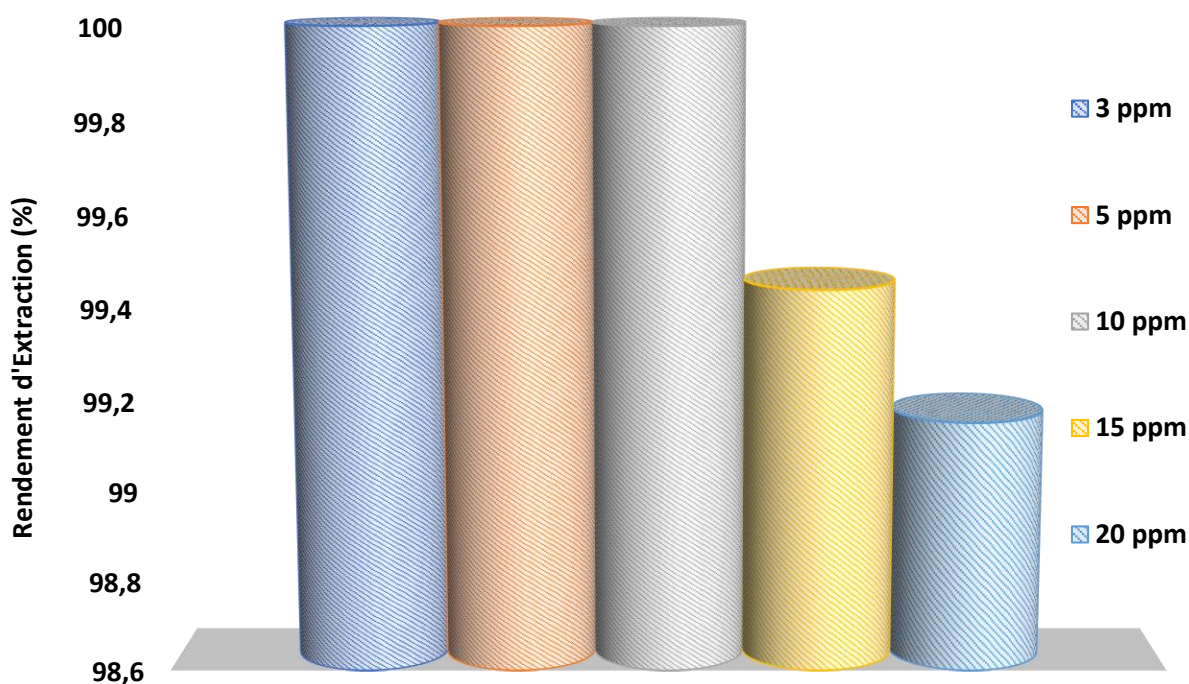


Figure 19: Effet de la concentration initial sur l'extraction de Furosémide.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 200 mL, rapport volumique de l'émulsion E/H sur la phase externe 20/200. Concentration initiale de FSM dans la phase externe 3-20 mg/L, l'acide sulfurique dans la phase externe : pH 2.5, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (NaOH) : 0.01N, concentration de span 80 : 5% (w/w), diluant : hexane, temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 200 tr/min).

Après le même temps de traitement, le rendement d'extraction des FSM est de 100 % pour toutes les concentrations initiales étudiées de 3, 5, 10, 15 et 20 mg/L dans la phase d'alimentation. L'amélioration du gradient de concentration augmente la force motrice.

En général, l'élimination des FSM par la technique ELM est réalisée à la fois à des concentrations faibles et élevées, ce qui constitue un avantage très intéressant.

2.2.13 Type des matrices naturelles

La technique de traitement ELM représente un processus de séparation intéressant dans divers environnements aquatiques. L'élimination des FSM par ELM est étudiée dans des matrices d'eau réelles telles que l'eau de mer et l'eau minérale naturelle.

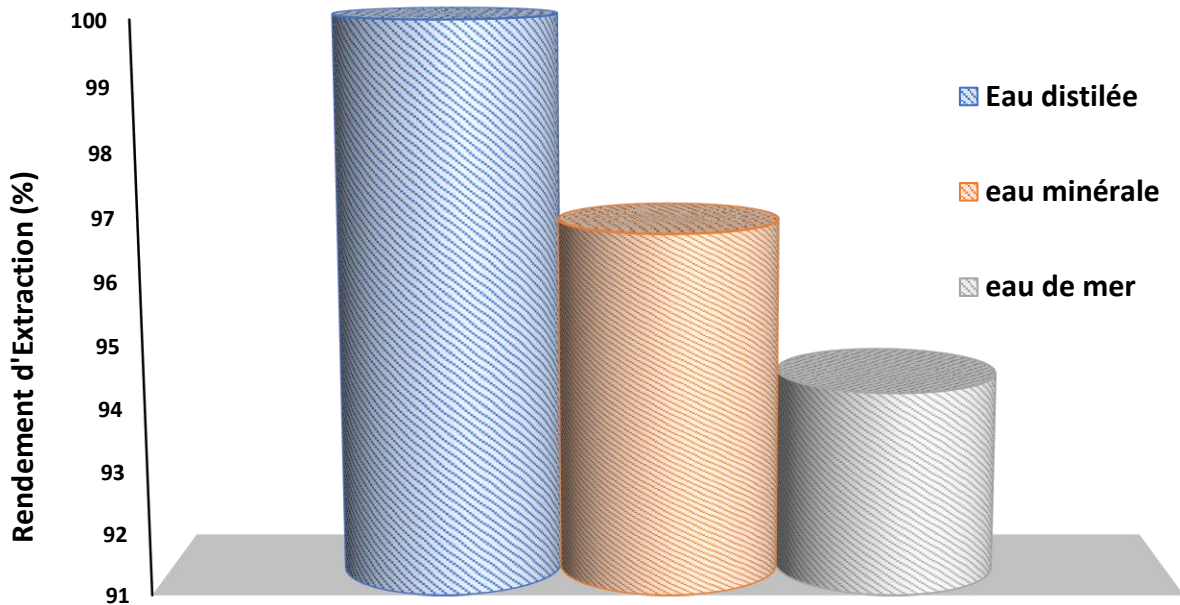


Figure 20: Effet de type de matrice naturelle sur l'extraction de Furosémide.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 200 mL, rapport de traitement 20/200. Concentration initiale de FSM dans la phase externe 10 mg/L, l'acide sulfurique dans la phase externe : pH 2.5, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (NaOH) : 0.01N, concentration de Span 80 : 5% (w/w), diluant : hexane, temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 200 tr/min).

Les principales caractéristiques de l'eau de mer, prélevée à Oued Boukrat, Annaba, Algérie, sont les suivantes : $Ca^{2+} = 400$ mg/L, $Mg^{2+} = 1300$ mg/L, $Na^+ = 11000$ mg/L, $Cl^- = 20000$ mg/L, $SO_4^{2-} = 3000$ mg/L, salinité = 35000 mg/L and pH= 8.4. Les principales propriétés de l'eau minérale naturelle sont les suivantes : $Ca^{2+} = 68$

mg/L, Mg^{2+} = 50 mg/L, Na^+ = 58 mg/L, K^+ = 2 mg/L, Cl^- = 81 mg/L, HCO_3^- = 376 mg/L, SO_4^{2-} = 65 mg/L, NO_3^- = 15, salinité = 478 mg/L and pH= 7.5. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 20. Le taux d'extraction initial (5-10 min) est dans l'ordre suivant : eau naturelle > eau pure > eau de mer. Le rendement d'extraction des FSM est plus élevé dans l'eau pure que dans l'eau de mer et l'eau minérale naturelle. L'efficacité de l'extraction après 20 minutes dans l'eau de mer et l'eau minérale naturelle est de 94,3 % et 96,8 %, respectivement.

2.2.14 Désextraction

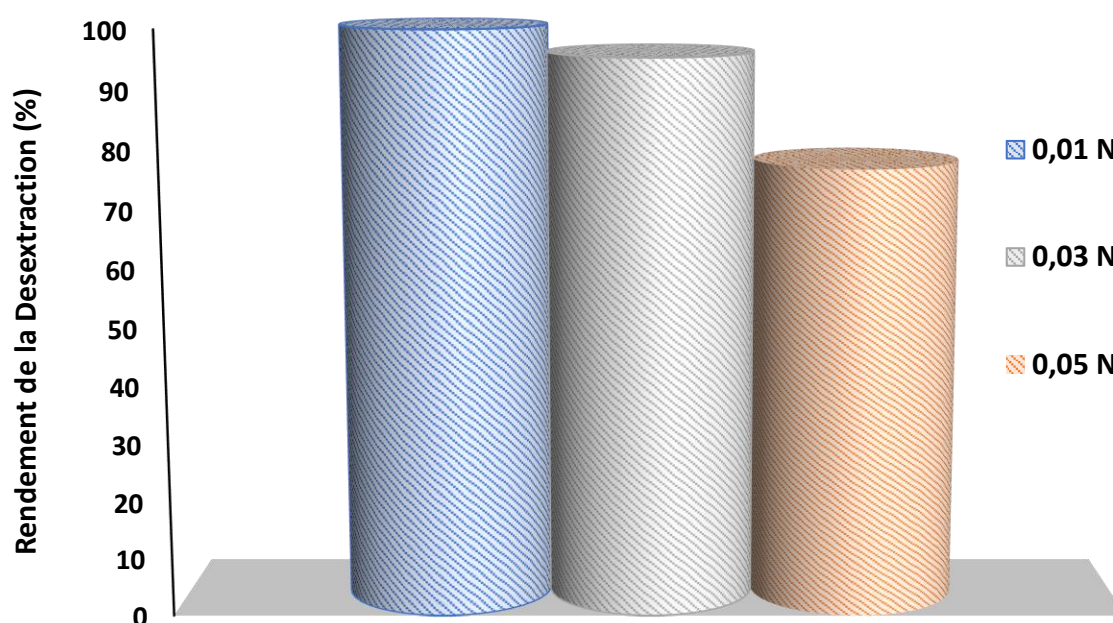


Figure 21: effet de la concentration de la phase interne sur la désextraction de Furosémide.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 200 mL, rapport de traitement 20/200. Concentration initiale de FSM dans la phase externe 10 mg/L, l'acide sulfurique dans la phase externe : pH 2.5, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (NaOH) : 0.01-0.05N, concentration de span 80 : 5% (w/w), diluant : hexane, temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 200 tr/min).

L'impact de la concentration de NaOH dans la solution aqueuse interne sur l'efficacité du stripping est étudié afin d'améliorer la régénération de la membrane et de concentrer le FSM dans la phase de stripping interne, qui a un volume plus petit. Les résultats obtenus

sont présentés dans la figure 21. Il est constaté que l'efficacité de stripage est la plus élevée à une concentration de NaOH de 0,01 N. Au-dessus de 0,01 N, l'efficacité de stripage est plus faible. Par conséquent, 0,01 N est la concentration optimale de NaOH pour une excellente efficacité de stripage.

Chapitre 3 : Transport facilité

*Application du procédé
d'extraction par membrane
liquide émulsionnée à la
Ranitidine et à l'Acide
Diatrizoïque*

Au point de vue que, les eaux destinées à la consommation humaine font dès le début l'objet d'une attention, particulière. Cependant la question du risque sanitaire est posée. Néanmoins, aux vues des connaissances actuelles, la majorité des études concluent que le péril de ces polluant émergents tels que le Ranitidine (RAN) et l'acide diatrizoïque pour la santé est faible[9][16]. En effet, les concentrations de ces substances pharmaceutiques dans les eaux potables restent bien inférieures aux doses administrées en thérapeutique[16]. Cependant, ces études restent prudentes à propos du risque encouru sur le long terme, notamment par certaines populations plus vulnérables (enfants, femmes enceintes, malades auto-immuns). Par ailleurs, des interrogations subsistent quant aux effets engendrés par la présence de composés en mélange, susceptibles d'agir de manière synergique, les métabolites et les produits de transformation, augmentant ainsi le risque pour les individus exposés [9].

Afin de valoriser les effluents aqueux et privilégier la qualité des milieux aquatiques, ce chapitre est penché sur l'élimination et la récupération de substance pharmaceutique (Ranitidine et l'acide diatrizoïque) par l'application de procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée avec un transport facilité (type II).

Dans cette partie, le mode expérimentale, matérielle et méthode sont dévoilés. Le mécanisme de transfert de matière de chaque substance est démonté. L'efficacité de l'élimination et de récupération de ces éléments sont examinées, la question d'impact de divers paramètres physicochimiques sur l'extraction de RAN et d'ADT ainsi que sur la stabilité de l'émulsion sont bien abordées.

3.1 Matériel et méthode

Dans le cadre d'étude, l'extraction du Ranitidine (RAN) ainsi d'Acide Diatrizoïque (ADT) par membrane liquide émulsionnée en milieu aqueux, un protocole expérimental est enchaîné. Le mécanisme d'extraction de chaque micropolluant est présenté. En suit, l'effet de différents paramètres opératoires sont examinés en même temps, en vérifiant la stabilité de l'émulsion. En dernier lieu, une dés-extraction est employée. Au cours de notre étude expérimentale, nous sommes amenés à utiliser les réactifs dont les données sont récapitulées ci-dessous.

3.1.1 Réactifs

Les éléments utilisés pour la formation de l'émulsion dans les essais expérimentales sont :

- **Emulsifiant** : Le tensio-actif utilisé dans les expériences est le Span 80 : Sorbitane mono oléate venant de Sygma Aldrich, de formule chimique $C_{24} H_{44} O_6$ et $M= 428,62$ g/mol.
- **Diluant** : Kérosène : $d= 0.78$, $\mu= 2- 2,2$ cP, de chez Fluka. Heptane $C_7 H_{16}$: 1L, $d=0.68$, $M= 100,20$ g/mol, $\mu= 0,41$ cP, de chez Reidel-de Haen. Hexane $C_6 H_{14}$: 1L, $d=0,66$, $M= 86,18$ g/mol, $\mu 0,23$ cP, de chez Reidel-de Haen
- **Extractant** : Bis (2-ethylhexyl) phosphate D2EHPA : ($C_{16}H_{25}O_4P$), $M= 322,43$ g/mol, $d=0.976$, $pKa=1.72$, de chez Fluka chemika. Aliquat 336 : ammonium quaternaire ($C_{22} H_{54} N Cl$) $M= 404.16$ g/mol, $d= 0.884$.
- **Agent de piégeage** :

Dans l'extraction du Ranitidine, l'agent de piégeage introduit dans la phase interne est un acide : Acide sulfurique ($H_2 SO_4$), Acide nitrique (HNO_3), Acide chloridrique (HCl), Acide perchlorique ($HClO_4$).

Dans l'extraction de l'Acide Diatrizoïque, l'agent de piégeage introduit dans la phase interne est un sel : Chlorure de Potassium (K Cl), Chlorure de Sodium (Na Cl), Sulfate de Sodium ($Na_2 SO_4$) et Chlorure de Calcium ($Ca Cl_2$)

- **Soluté à extraire**

Ranitidine (RAN) : La solution mère de Ranitidine est préparée en dissolvant du RAN de qualité analytique ($C_{13}H_{22}N_4O_3S \cdot HCl$, pKa : 8,2 et 2,7), dans de l'eau pure. Les solutions alimentaires sont obtenues en diluant la solution aqueuse contenant une quantité adéquate de RAN dans une solution aqueuse à pH naturel. La longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale du contaminant étudié ($\lambda_{max}=314$ nm).

Acide Diatrizoïque (ADT) : La solution mère d'Acide Diatrizoïque est préparée en dissolvant du ADT de qualité analytique ($C_{11} H_9 I_3 N_2 O_4$, pKa : 7,95 et 1,13), dans de l'eau pure. Les solutions alimentaires sont obtenues en diluant la solution aqueuse contenant une quantité adéquate de ADT dans une solution aqueuse, en faisant ajusté le pH de la solution fille avec une base jusqu'à la maintenir à pH =10. La longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale du contaminant étudié ($\lambda_{max}=238$ nm).

- **Agent d'ajustement de pH dans la phase externe**

L'extraction de l'Acide Diatrizoïque est réalisée dans un milieu alcalin de pH 10. De différents réactifs utilisés pour ajuster le milieu externe : Hydroxyde de sodium (Na OH), Carbonate de Sodium ($Na_2 CO_3$), Hydroxyde de Potassium (K OH), Hydrogénocarbonate de Sodium ($Na HCO_3$) et Hydroxyde d'Ammonium ($NH_4 OH$).

3.1.2 Méthodes expérimentales

a. Formation de l'émulsion

Sous l'effet d'une agitation douce exercé par un agitateur magnétique en fait dissoudre une quantité adéquat d'émulsifiant (Span 80) et d'extractant dans un volume de 10 mL du diluant (Kérosène). Par la suite, une émulsification est introduite à l'aide d'un Homogénéiseur très puissant (Ultra-turrax) sur le mélange membrane-phase de piégeage respectant le rapport volumique entre les deux phases : de $\frac{1}{2}$ à 2/1, pendant un temps d'émulsification fixe à fin d'obtenir une émulsion stable.

Composition de l'émulsion utilisée dans l'extraction de Ranitidine :

La membrane : Kérosène comme diluant, D2EHPA comme extractant et le Span 80 comme tensio-actif. **La phase interne** : est une solution aqueuse acide ($H_2 SO_4$).

Composition de l'émulsion utilisée dans l'extraction de l'Acide Diatrizoïque :

La membrane : Kérosène comme diluant, Aliquat 336 comme extractant et le Span 80 comme tensio-actif. **La phase interne :** est une solution saline (KCl)

b. Extraction et déséxtraction

Le transfert de matière est réalisé dans la double émulsion (E/H/E). Ces bulles est obtenue par la dispersion des globules d'émulsion dans la phase polluée.

L'émulsion préparée pour extraire Ranitidine est mise en contact avec un volume de 200 mL de la phase polluée dans un bécher cylindrique de volume 400mL, sous une vitesse d'agitation modérée de 300tr/min employée par un agitateur magnétique (Janke & Kunkel, RW20) pendant 60 min.

Pour l'extraction de l'Acide Diatrizoïque, une émulsion sélective est mise en contact avec un volume de 250 mL de la phase polluée dans un bécher cylindrique de volume 400mL, la dispersion de globules est assurée par une agitation modérée de vitesse 250tr/min pendant 40 min.

Une analyse spectrophotométrique est utilisée pour Le suivi quantitatif de la concentration du polluant dans les échantillons prélevés à différents intervalles de temps. L'efficacité d'extraction pour chaque soluté est calculée par l'équation (5).

$$\text{Efficacité d'extraction}(\%) = \frac{[C]_0 - [C]_t}{[C]_0} \times 100 \quad (3.5)$$

Au final une déséxtraction est employé, l'émulsion est éliminée de la phase traitée par la méthode de décantation. La récupération du soluté est achevée par deux étapes :

- ✓ La désémulsification chimique de l'émulsion : l'addition de 5 ml de ter-butanol au mélange membrane-phase interne provoque la rupture de l'émulsion.
- ✓ La décantation : la phase organique et la phase de piégeage sont séparées dans une ampoule de décantation par différence de densité.

Les échantillons prélevés de chaque phase interne sont analysés par un spectrophotomètre afin de quantifier la quantité de polluant récupéré. Les résultats de dés-extraction est obtenu par l'équation (6) :

$$\text{Efficacité dés-extraction (\%)} = \frac{C_{f \text{ int}} \times V_{f \text{ int}}}{C_{0 \text{ ext}} V_{0 \text{ ext}} - C_{f \text{ ext}} V_{f \text{ ext}}} \times 100 \quad (3.6)$$

c. Stabilité

La stabilité de l'émulsion préparée pour extraire le Ranitidine est vérifié dans chaque paramètre par la méthode de traceur. Une électrode de pH mètre émergé dans le mélange émulsion-phase externe permet de détecter la fuite de proton (H^+) introduit dans la phase interne vers la phase externe par le changement de pH de la phase d'alimentation au cours les 40 min de contacte de l'émulsion avec la phase externe. En fonction les variations de pH, la rupture en pourcentage de l'émulsion est calculée par l'équation suivante :

$$R(\%) = \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{int}}} \times \frac{10^{pH_t} - 10^{pH_0}}{10^{pH_t} - [H]_0^+} \times 100 \quad (3.7)$$

pH_0 : pH de la solution externe à l'instant $t=0$

pH_t : pH de la solution externe à l'instant t

V_{ext} : volume de la phase externe (mL)

V_{int} : Volume de la phase interne (mL)

$[H]^+$: Concentration initiale de l'acide dans la phase interne (N)

3.2 Résultats et discussion

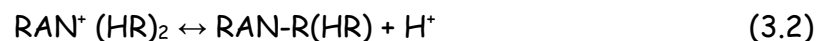
3.2.1 Mécanisme d'extraction du Ranitidine (RAN)

En premier temps, le RAN présente deux valeurs de pK_a : 2,7 et 8,2 [76]. À $pH < 2,7$, il est présent sous forme de ranitidine di-protonée RAN^{2+} . Entre 2,7 et 8,2 de pH, il est principalement présent sous forme de ranitidine protonée RAN^+ . À $pH > 8,2$, il est principalement présent sous forme de ranitidine déprotonée RAN. De plus, le RAN est

insoluble dans la phase huileuse (insoluble dans les solvant organique[77], ce qui fait appel à un transport facilité par un extractant (D2EHPA).

Le mécanisme d'extraction du RAN médié par ELM comporte trois phases :

1. Le RAN se trouve principalement sous la forme protonée du RAN^+ dans la marge de pH de 2,7 à 8,2, où il diffuse à l'interface externe entre la solution externe et la membrane liquide.
2. La forme dimérisée de l'extractant, c'est-à-dire $(\text{HR})_2$, et la forme protonée de la ranitidine RAN^+ ont subi un processus d'échange de cations entraînant la formation du complexe $\text{RAN-R}(\text{HR})$ et du cation hydrogène (H^+). Le groupe phosphoryle $\text{P} = \text{O}$, en particulier l'atome d'oxygène, se coordonne avec le cation extrait en formant un chélate. La réaction (3.2) a lieu à l'interface entre la phase externe et la membrane organique :



Le complexe $\text{RAN-R}(\text{HR})$ diffuse à travers la membrane organique liquide jusqu'à l'interface interne.

3. Le processus de décapage à l'interface interne libère le RAN du complexe $\text{RAN-R}(\text{HR})$ dans la phase réceptrice, où le RAN^{2+} ($\text{pH} < 2,7$) se forme car le pH de la phase interne est très acide (acide sulfurique 0,2 N) et le support réagit avec les ions H^+ fournis par la solution d'acide sulfurique pour produire la forme dimérisée de l'extractant $(\text{HR})_2$, qui est prête pour un nouveau cycle.

3.2.2 Mécanisme d'extraction d'Acide Diatrizoïque

L'extraction d'acide Diatrizoïque ($\text{pka} = 7.95$) en milieu basique ($\text{pH}=10$) vers la solution aqueuse de stripping à travers la membrane est réalisé par un mécanisme de Type II transport facilité par l'extractant Aliquat 336.

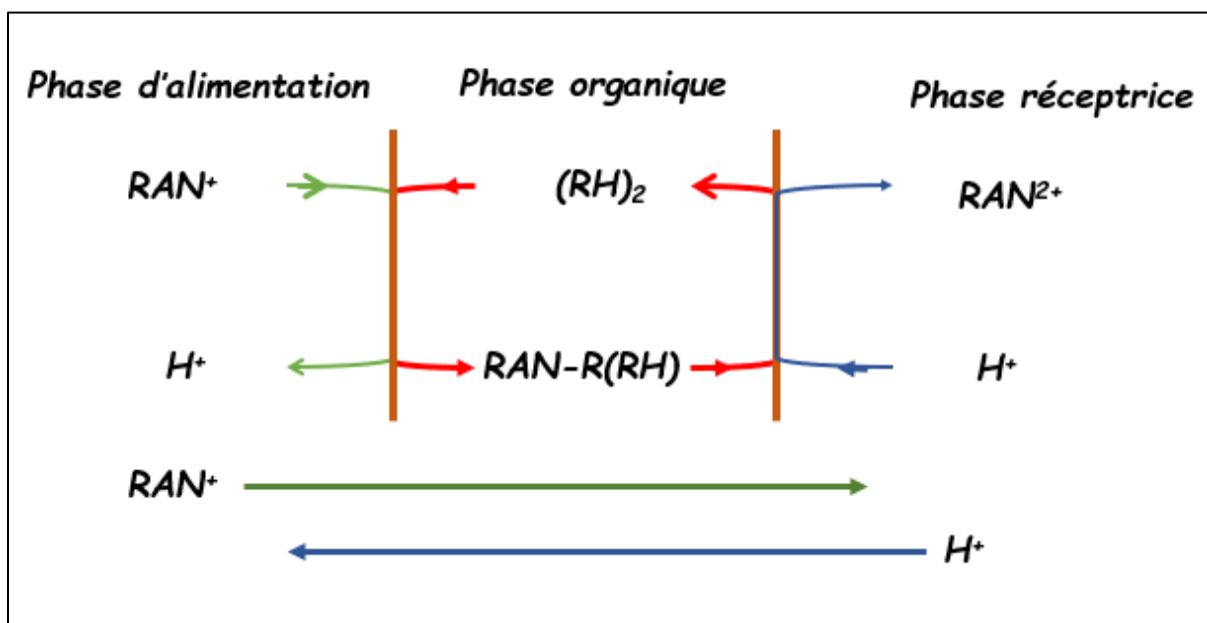
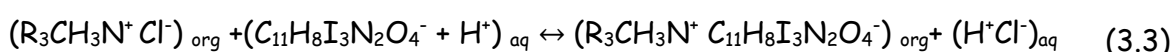
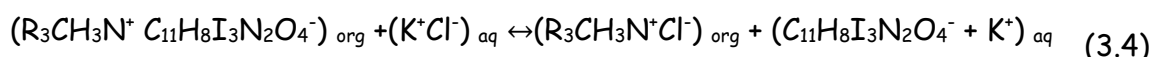


Figure 22: Schéma descriptif du Mécanisme de transport de Ranitidine.

D'abord, l'ADT en solution aqueuse externe est déprotoné de charge négative (pH de la phase externe est $10 > pK_a$), cet anion ADT^- réagit avec l'extractant Aliquat 336 à l'interface externe-membrane, sachant que Aliquat 336 est un transporteur basique de charge positive (Réaction (3.3)), afin de former un complexe soluble dans la phase huileuse et qui se diffuse facilement dans la membrane vers l'interface membrane -phase interne. La réaction (3.3) est comme suit :



Ensuite, l'Aliquat 336 interagit avec l'anion Cl^- à l'interface phase interne-membrane comme contre ion et libérant ADT dans cette phase de décapage (Réaction (3.4)). Une force motrice importante est introduit à partir du gradient d'autres contre-ions anioniques entre les deux phases aqueuses. Le transporteur est réactivé une fois que l'ion de chlorure est libéré dans la phase externe. La réaction (3.4) est comme suit :



Le mécanisme qui se déroule dans la double émulsion est illustré dans la figure ci-dessous.

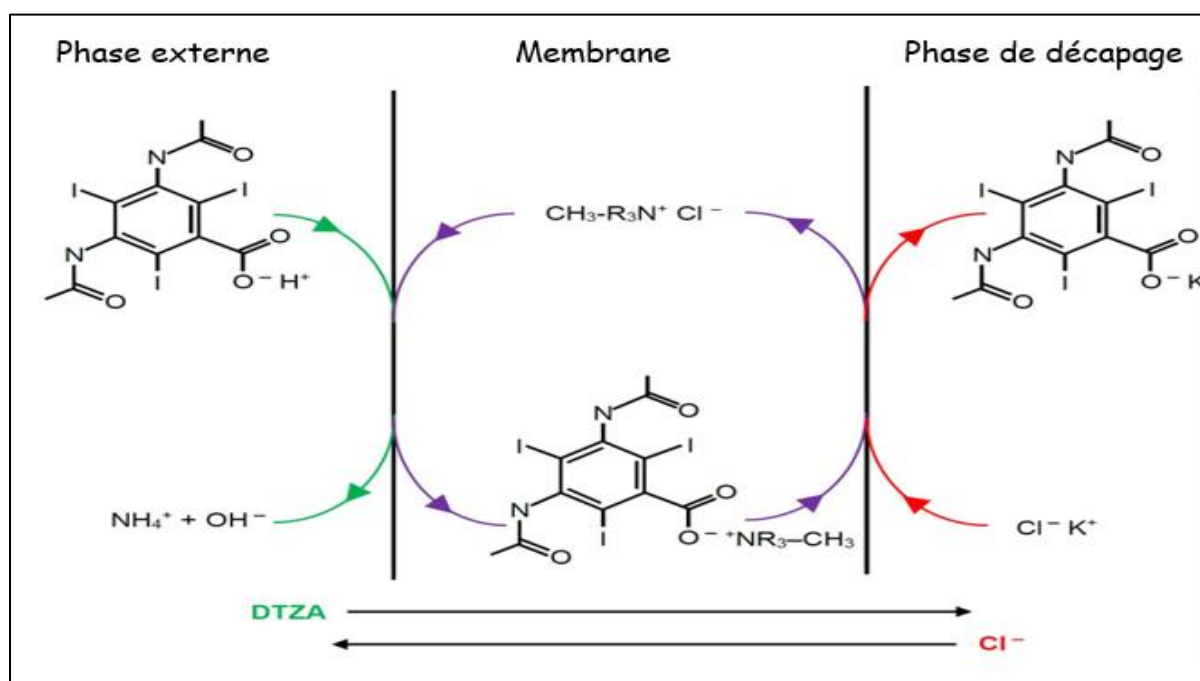


Figure 23: Schéma descriptif du mécanisme de transport d'acide diatrizoïque.

3.2.3 Effet des paramètres physicochimiques sur l'efficacité d'extraction de RAN et ADT en milieu aqueux par ELM

L'effet des conditions expérimentales sur l'extraction d'Acide Diatrizoïque sont étudiés tels que : le rapport volumique de l'émulsion E/H sur la phase externe sur l'extraction (de 5/250 à 40/250). Concentration initiale d'ADT (de 5 à 100 mg/L) dans la phase externe, le pH de la phase externe sur l'extraction d'ADT, le rapport volumique de la phase interne sur la phase organique (de 1/2 à 2), la concentration et le type de la phase interne respectivement (de 0.2 à 0.9 N), (KCl, NaCl, CaCl_2 , Na_2SO_4), le pH de la phase externe (de 5.20 à 11.31), la concentration de Span 80 (3 à 9%), le type de diluant (Kérosène, Hexane, Heptane) la concentration de l'extractant Aliquat336 (de 0.6 à 1.4%), le temps d'émulsification (de 2 à 8 min), la Vitesse d'émulsification de 11000 à 24000 tr/min et la Vitesse d'agitation (de 100 à 400 tr/min).

Ainsi que, l'impact des paramètres opératoire sur l'extraction de Ranitidine sont examinés, citant : le rapport volumique de l'émulsion E/H sur la phase externe sur l'extraction (de 5/200 à 40/200). Concentration initiale de Ran (de 5 à 100 mg/L) dans la phase externe, le rapport volumique de la phase interne sur la phase organique (de 1/2 à 2), la concentration et le type de la phase interne respectivement ($[\text{H}_2\text{SO}_4]$ de 0.05 à 2 N),

(HClO₃, HNO₃, HCl, H₂SO₄), la concentration de Span 80 (0.5 à 9%), le type de diluant (Kérosène, Hexane, Heptane) la concentration de l'extractant D2EHPA (de 0.5 à 3%), le temps d'émulsification (de 2 à 8 min), la Vitesse d'émulsification de 11000 à 24000 tr/min et la Vitesse d'agitation (de 100 à 400 tr/min).

3.2.4 Emulsifiant

La concentration de tensioactif utilisée dans le procédé MLE doit être soigneusement sélectionnée afin de garantir la stabilité, l'efficacité et le respect de l'environnement. Une faible concentration de tensioactif fragilise la membrane, tandis qu'une concentration élevée augmente la résistance à la diffusion. Un bon tensioactif doit faciliter la perméation du substrat de la solution d'alimentation à la phase réceptrice, réduire le mouvement osmotique de l'eau entre les phases, stabiliser la membrane pendant le mélange de l'émulsion et assurer une stabilité chimique[78]. De ce fait, l'impact de la concentration de tensio-actif de 3% à 9% (en masse) dans la membrane sur l'élimination de l'Acide Diatrizoïque (figure 24) ainsi, l'effet de la concentration de l'émulsifiant à partir de 0.5% à 9% (en masse) dans la phase huileuse sur l'efficacité d'extraction de Ranitidine (figure 25) et sur la stabilité de l'émulsion (tableau 12) sont examinées. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure. 24, la figure 25 et le tableau 12 respectivement.

Pour l'ADT, les courbes montrent que l'efficacité de l'extraction diminue avec l'augmentation de la concentration de l'agent de surface jusqu'à 9% (en masse) le rendement devient presque nul. En présence d'une concentration plus élevée d'émulsifiant aux interfaces de l'émulsion double, la membrane devient plus visqueuse et plus épaisse, ce qui entraîne un transfert de masse résistif par conséquent, une diminution du transfert des molécules d'ADT vers la phase réceptrice. Une séparation de phase est apparue à une concentration de Span 80 inférieur à 3% (en masse), ceci est dû à la quantité insuffisante d'agent tensioactif pour entourer toute l'interface de la membrane[79]. C'est pourquoi, la teneur en tensioactifs dans la phase membranaire doit être faible mais suffisante pour stabiliser l'émulsion, réduire la tension superficielle de la membrane, ce qui entraîne la formation d'un grand nombre de globules de petite taille, conduisant à une surface de

contact plus élevée[80], [81]. Par ailleurs, une excellente efficacité d'extraction d'ADT de 90.80 % est obtenue après 40 minutes à une concentration d'émulsifiant de 3% (en masse), et l'émulsion visuellement était suffisamment stable.

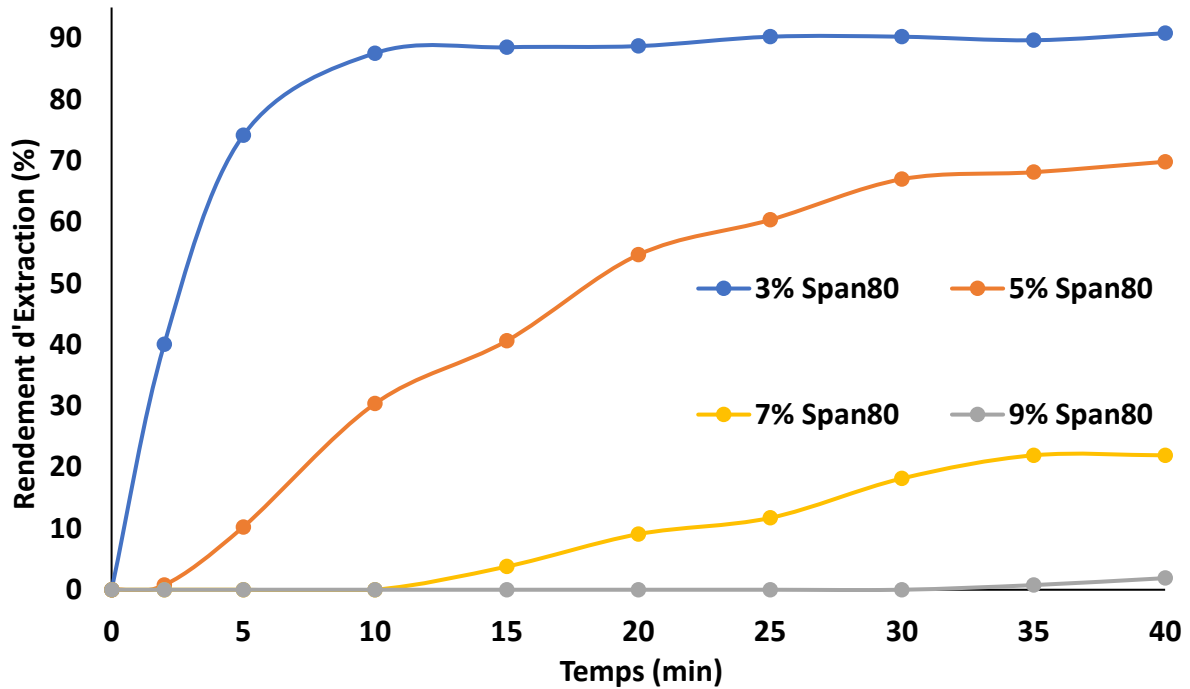


Figure 24: Effet de la concentration d'émulsifiant sur l'extraction d'acide diatrizoïque. (Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 250 mL, rapport de traitement 20/250. Concentration initiale de ADT dans la phase externe 10 mg/L, Hydroxyde d'ammonium (NH₄ OH) dans la phase externe : pH 10, rapport volumique de la phase interne / la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (KCl) : 0.3N, concentration de span 80 : 3–9% (en masse), diluant : Kérosène, extractant (Aliquat 336) : 1% (en masse), temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 250 tr/min).

Pour le RAN, d'après la figure 25, on observe que de 0.5% à 3% (en masse) de tensioactif l'efficacité d'élimination de RAN augmente jusqu'à 100% et ensuite diminue progressivement au-delà de 3% (en masse). Le tableau 12 montre que, lorsque la teneur en tensioactif augmente à 3% (en masse), la stabilité de l'émulsion E/H s'est améliorée et a finalement approché à des valeurs constantes à des concentrations plus élevées (3% - 9% en masse). Une concentration en émulsifiant de 3% (en masse) a entraîné une

efficacité d'extraction plus élevée et une rupture d'émulsion plus faible. L'augmentation de la concentration en tensioactif a entraîné une plus grande surface de contact en réduisant la tension superficielle de la membrane et en produisant des globules plus petits[82]. La légère diminution du profil d'élimination est probablement due à une augmentation de l'épaisseur des globules d'émulsion, ce qui a augmenté la viscosité interfaciale et diminué la mobilité interne des gouttelettes [83] [84]. À des concentrations de tensioactif plus faibles de 0,5% et 1 % (p/p), l'efficacité d'extraction est réduite et la rupture d'émulsion a augmenté car ces quantités étaient insuffisante pour couvrir l'interface membranaire. Par conséquent, juste assez de tensioactif doit être présent dans la phase membranaire pour stabiliser l'émulsion [85]. Il est également reconnu qu'une augmentation de la teneur en émulsifiant ralentit la cinétique d'élimination et augmente la viscosité de l'émulsion. Ainsi, afin d'éliminer complètement le RAN de l'eau et de produire une membrane efficacement stabilisée, une concentration d'émulsifiant de 3% (p/p) est utilisée dans cette étude.

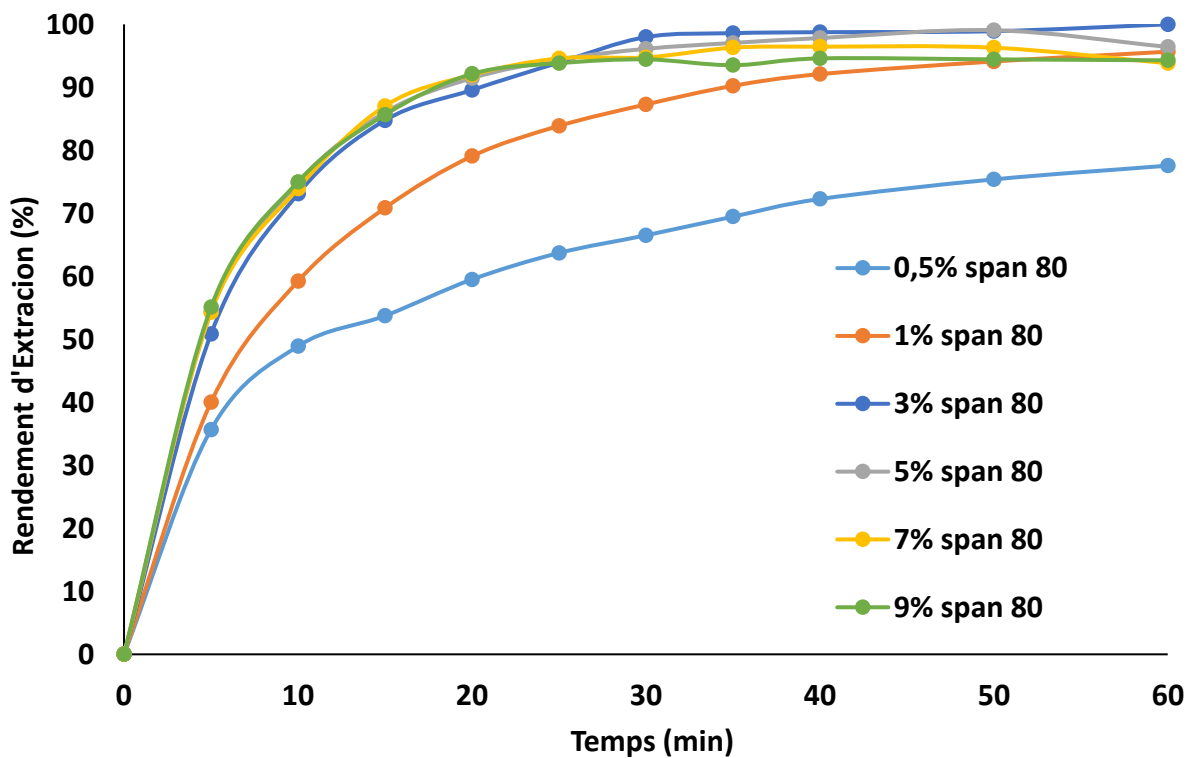


Figure 25: Effet de la concentration du tensio-actif sur l'extraction du Ranitidine.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 200 mL, rapport de traitement 20/200. Concentration initiale de RAN dans la phase externe 15 mg/L, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (H_2SO_4) : 0.2N, concentration de span 80 : 0.5–9% (en masse), diluant : Kérosène, extractant (D2EHPA) : 2.3% (en masse), temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 300 tr/min).

Tableau 12: Effet de la concentration d'émulsifiant sur la stabilité de l'émulsion.

Concentration de Span 80 (en masse)	Pourcentage de rupture (%)
0.5%	5.38
1%	2.29
3%	1.61
5%	1.58
7%	1.64

3.2.5 Type de diluant

Le choix du diluant est principalement sélectif (par rapport aux propriétés physicochimiques d'extractant ainsi la molécule à extraire), il sert à améliorer le transfert de substances à travers la membrane liquide, réduisant plusieurs résistances au transfert de masse. Par conséquent, le type de diluant et ses propriétés pourraient avoir une influence déterminante sur l'efficacité de la technique MLE ainsi la stabilité de l'appareille. L'effet de l'hexane, du kérosène et de l'heptane sur le comportement de perméation d'ADT, sur l'élimination de RAN et sur la stabilité de la membrane sont illustrés dans la figure 26, la figure 27 et tableau 13 respectivement. Il est constaté que, l'efficacité d'extraction d'ADT et celle de RAN est plus élevée dans le cas de kérosène par rapport à celui de l'heptane et l'hexane. De plus, le kérosène s'est avéré offrir une meilleure stabilité de l'émulsion au système d'extraction de Ran par rapport aux autres diluants. Il est intéressant de noter que l'hexane et l'heptane présentent les pires résultats d'extraction et la plus faible stabilité de la membrane. Cela est dû à leur tension superficielle plus faible (23, 20.30 et 17.91 dyn/cm pour le kérosène, l'heptane et l'hexane, respectivement), leur densité (0.8000, 0.6837 et 0.6594 g/mL pour le kérosène,

l'heptane et l'hexane, respectivement) et à leur viscosité (1.64, 0.42 et 0.31 cP pour le kérosène, l'heptane et l'hexane, respectivement), qui affectent toutes la perméabilité et l'épaisseur de la membrane, limitant ainsi le taux de transfert et la stabilité de la membrane. Parce que ses paramètres de densité, de viscosité et de tension superficielle sont en harmonie, le kérosène fonctionne de manière optimale comme diluant parfait. En raison de l'importance potentielle des interactions entre le diluant et l'extractant, le tensioactif ou toute combinaison de ceux-ci, il peut être assez difficile de tirer une conclusion définitive sur l'effet du diluant. Dans le système MLE actuel, le kérosène est utilisé comme diluant pour des recherches ultérieures sur la perméation du RAN. Ainsi que sur l'élimination d'ADT.

Tableau 13: Effet de type de diluant sur la stabilité de l'émulsion.

Type de diluant	Pourcentage de rupture (%)
Hexane	4.37
Heptane	4.37
Kérosène	1.61

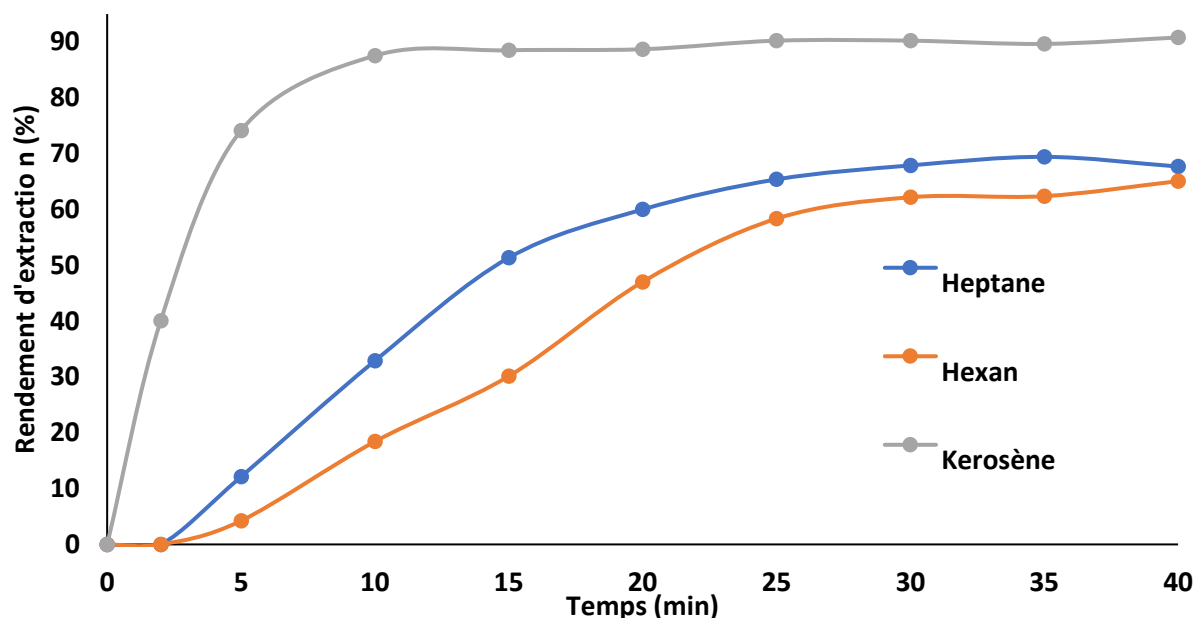


Figure 26: Effet de type de diluant sur l'extraction d'acide diatrizoïque.

(Conditions expérimentales pour les deux graphes respectivement : rapport de traitement externe 20/250. Concentration initiale d'ADT, dans l'alimentation 10. pH ajusté à 10 par Hydroxyde d'ammoniums (NH₄ OH) dans la phase externe. Rapport volumique de la phase

interne sur la phase organique : 1/1. Concentration de la phase interne (KCl) : 0.3N, Concentration de span 80 : 3% (en masse), diluant. Extractant : Aliquat 336 :1% (en masse). Temps d'émulsification : 4 min. Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 250 tr/min).

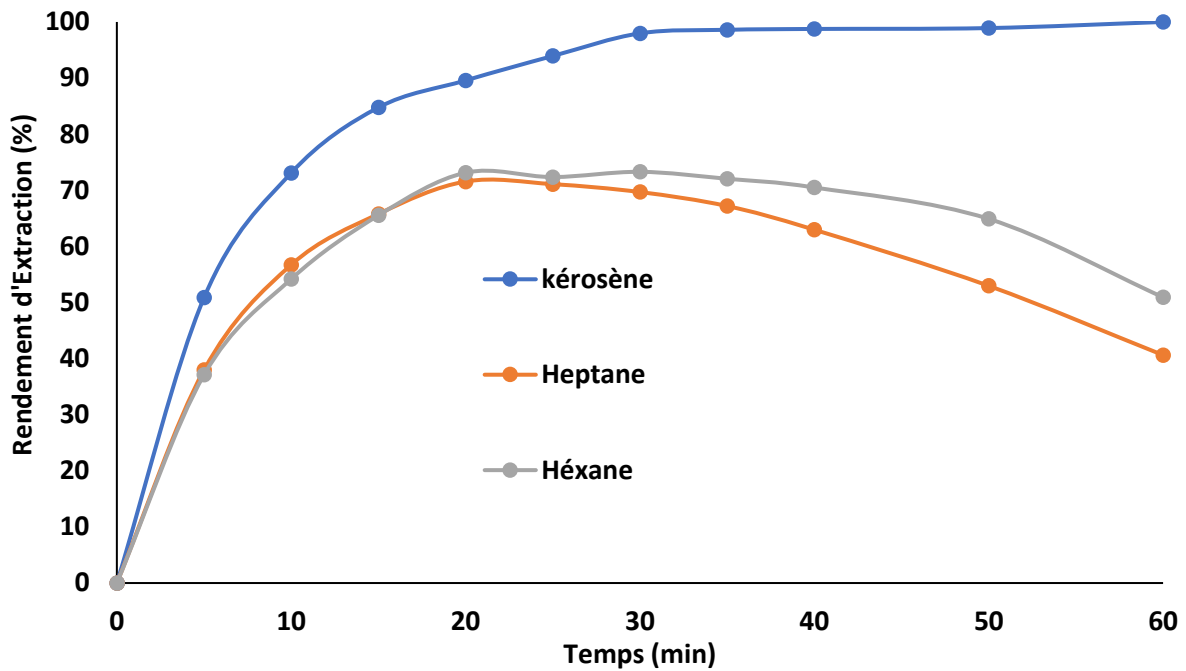


Figure 27: Effet de type de diluent sur l'extraction de Ranitidine.

(Conditions expérimentales pour les deux graphes respectivement : rapport de traitement externe 20/200. Concentration initiale de RAN dans l'alimentation 15 mg/L. Rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1. Concentration de la phase interne (H_2SO_4) : 0.2N. Concentration de span 80 : 3% (en masse), diluant. Extractant : D2EHPA : 2.3% (en masse). Temps d'émulsification : 4 min. Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 250 tr/min).

3.2.6 Agent de transport

Le contaminant est transporté sélectivement à travers la membrane de la phase externe à la phase réceptrice par un agent d'extraction, également appelé vecteur. L'effet de la concentration du transporteur (Aliquat 336 et D2EHPA) sur l'extraction d'acide Diatrizoïque ainsi sur l'enlèvements de RAN sont testés. Les résultats sont présentés

dans la figure 28, la figure 29 et le tableau 14 présente la rupture de l'émulsion en fonction de la fraction massique du transporteur.

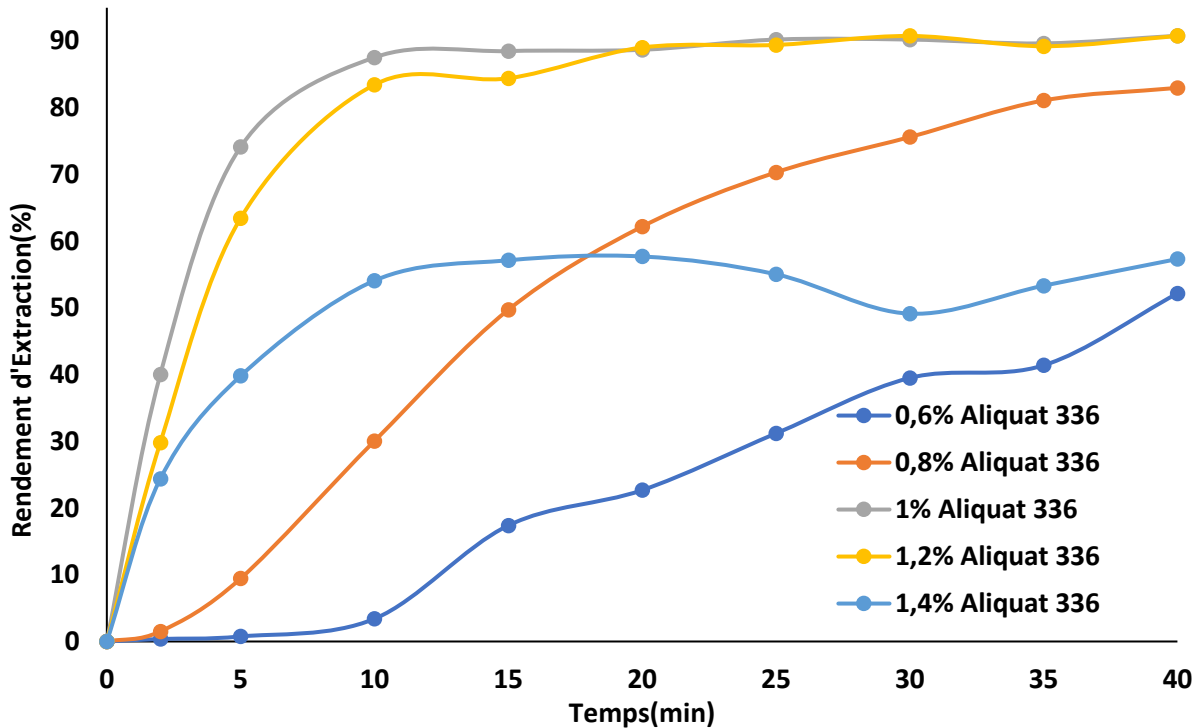


Figure 28: Effet de la concentration de l'extractant (Aliquat 336) sur l'extraction d'acide diatrizoïque.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 250 mL, rapport volumique de l'émulsion E/H sur la phase externe 20/200. Concentration initiale de DAT dans la phase externe 10 mg/L, Hydroxyde d'ammonium ($\text{NH}_4 \text{OH}$) dans la phase externe : pH 10, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (KCl) : 0.3N, concentration de Span 80 : 3% (en masse), diluant : Kérosène, extractant (Aliquat 336) : 0,6-1.4 % (en masse), temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 250 tr/min).

D'après la figure 28, le meilleur rendement d'extraction d'ADT de 100 % est obtenu pour une concentration 1% (en masse) d'aliquat336 et diminue par la suite légèrement à 1.2% (en masse), au de la, un abaissement brutal d'élimination d'ADT. L'amélioration de l'efficacité de traitement est due à l'augmentation du nombre de transporteur à l'interface émulsion-phase à traité qui favorise le déplacement de soluté vers la phase

réceptrice. Néanmoins, le transfert de substrat est ralenti en augmentant la quantité d'extractant, à cause de l'augmentation de la viscosité de la membrane [86], [87]. Il procède une tension surface supérieure à 28, qui est capable de réduire les propriétés physicochimiques du tensioactif anionique[88]. En outre, une déstabilisation remarquable de l'émulsion à des forte fraction massique d'aliquat336 qui est de plus, la capacité de causer une inversion de l'émulsion [89]. En conclure, 1% d'aliquat336 (en masse) est distingué comme meilleurs fraction massique à obtenir pour la suite d'étude.

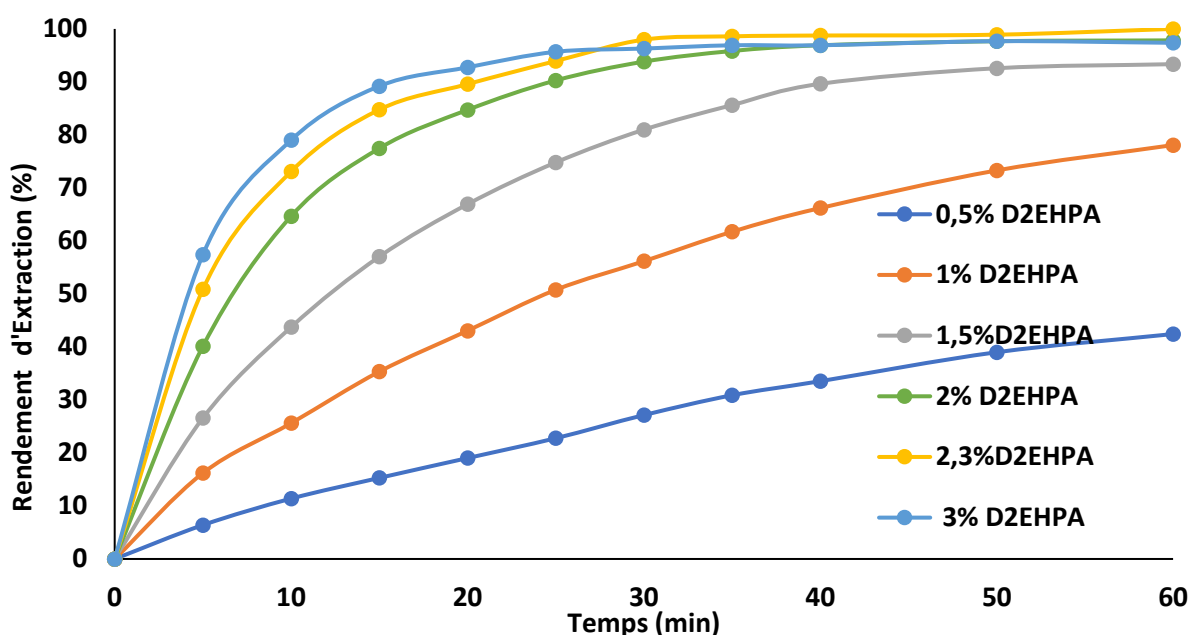


Figure 29: Effet de la concentration de l'extractant (D2EHPA) sur l'extraction de Ranitidine.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 200 mL, rapport volumique de l'émulsion E/H sur la phase externe 20/200. Concentration initiale de RAN dans la phase externe 15 mg/L, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (H_2SO_4) : 0.2N, concentration de Span 80 : 3% (en masse), diluant : Kérosène, extractant (D2EHPA) : 0.5-3 % (en masse), temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 300 tr/min).

Tableau 14: Effet de la concentration de l'extractant (D2EHPA) sur la stabilité de l'émulsion.

Concentration de transporteur (%) en masse	Pourcentage de rupture (%)
0.5	0.9
1	1.22
2	1.61
2.3	1.61
3	2.1

L'élimination du RAN de la phase aqueuse par ELM et des études de stabilité de l'émulsion ont été réalisées en préparant des émulsions avec diverses concentrations d'agent d'extraction dans l'intervalle de 0,5% à 3% (en masse). Les données obtenues sont présentées dans la figure 29 et le tableau 14. Lorsque la concentration en vecteur augmente de 0,5 à 2,3 % (en masse), l'efficacité d'élimination s'améliore. La forme dimérisée de l'agent d'extraction et du RAN forme un complexe à l'interface externe entre la phase d'alimentation et la membrane liquide. Le flux de RAN à travers la membrane liquide est accru par le gradient de concentration du complexe RAN porteur à travers la membrane. Par conséquent, l'ampleur de l'élimination du RAN augmentait avec la concentration en agent d'extraction. À une concentration de support de 3 % (en masse), l'ampleur de l'élimination du RAN diminuait. Une concentration excessive en agent d'extraction. La concentration dans la membrane n'est pas avantageuse en raison de l'augmentation correspondante de la viscosité, ce qui entraîne des globules plus gros. Le tableau 14 montre que, la stabilité de l'émulsion diminue avec l'augmentation de la concentration en agent d'extraction, mais reste dans des limites acceptables pour toute la plage de concentrations étudiée. Ce comportement est dû aux propriétés interfaciales de l'agent d'extraction, qui peuvent entraîner une augmentation de la tension interfaciale, entraînant une déstabilisation de l'émulsion. Par conséquent, une concentration de 2,3% (en masse) de support est sélectionnée comme concentration idéale dans la phase organique et utilisée dans des études ultérieures.

3.2.7 Phase interne

L'effet de la concentration de la phase de stripping interne dans un procédé ELM dépend du système spécifique et du procédé de transfert de masse ou de séparation souhaité. Il

est important d'optimiser la concentration de la phase réceptrice interne pour obtenir les performances souhaitées du procédé MLE avec une émulsion stable. Dans ce genre de mécanisme, la quantité et le type de la phase de désextraction est important. Pour cette raison l'effet de la phase interne sur l'efficacité d'extraction d'ADT ainsi sur l'élimination de RAN et sur la stabilité de l'émulsion est examinée.

La figures 30 montre que, l'efficacité d'extraction d'ADT de la phase externe polluée vers la phase de receptrice augment en augmentant la concentration de KCl dans la phase interne de 0.2 à 0.3 N. La quantité de KCl dans la phase de décapage doit être suffisante pour piéger la molécule d'ADT contenue dans la membrane ainsi évité la saturation de la phase huileuse qui conduit à la diminution de rendement de traitement par le fait de déstabilisation de l'émulsion. Au de la valeur 0.3N en KCl, la perméation d'ADT est ralentie car la membrane devient visqueuse par rapport au nombre de gouttelettes formés (empêchement de diffusion du complexe vers le centre d'émulsion), ce qui entraine aussi l'augmentation de la taille des globules d'émulsion. De plus, l'apparition du phénomène de gonflement d'émulsion à cause de la différence de la force ionique entre les deux phases interne et externe, ce qui favorise le passage de l'eau vers la phase réceptrice [90], [91], [92], [93].

D'autre part, on observe dans la figure 31 que, le rendement d'élimination d'ADT pour les différents types de sels est sous la tendance suivante : 90.80% avec KCl > 90.18% avec CaCl_2 > 85.57% avec NaCl > 0% avec Na_2SO_4 (le rendement d'élimination est nul s'est peut-être dû au fait de la charge électronégativité des ions d'échange). En conclusion, la concentration de 0.3N en chlorure de potassium (KCl) est sélectionné comme le meilleur agent de décapage dans la phase interne.



Figure 30: Effet de la concentration de la phase interne sur l'extraction d'acide diatrizoïque.

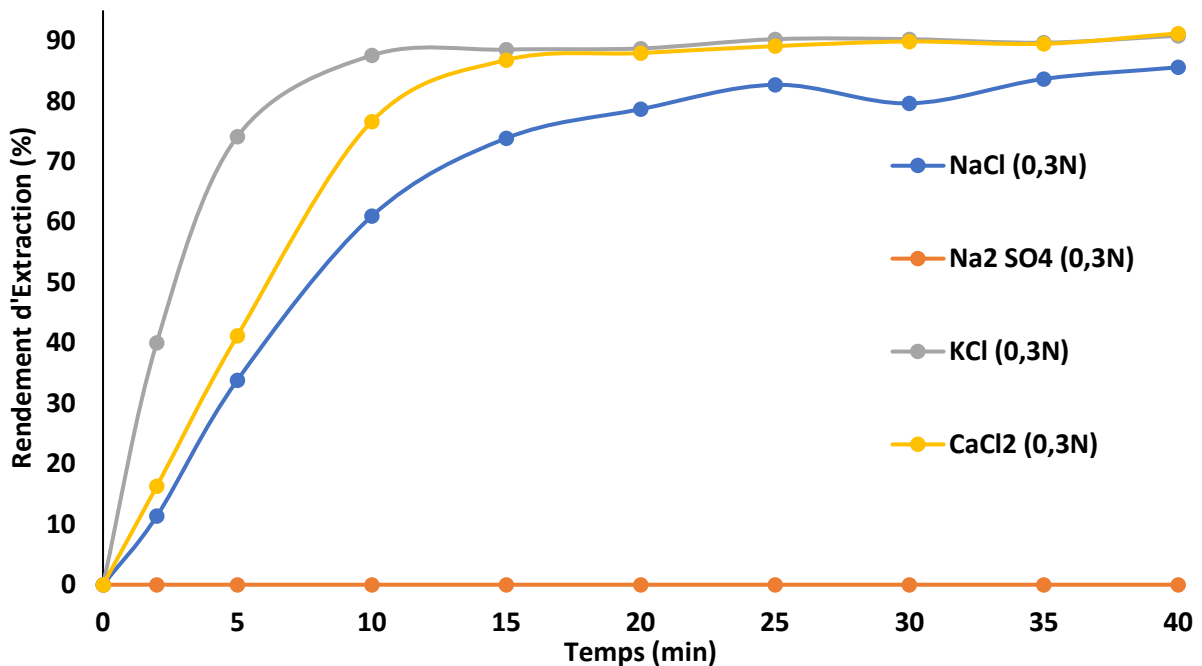


Figure 31: Effet de type de la phase interne sur l'extraction d'acide diatrizoïque.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 250 mL, rapport de traitement 20/200. Concentration initiale de ADT dans la phase externe 10 mg/L, Hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) dans la phase externe : pH 10, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration /type de la phase

interne : 0.2-0.8N(KCl)/ (KCl, Na₂SO₄, Na Cl, CaCl₂) : 0.3N, concentration de Span 80 : 3% (en masse), diluant : Kérosène, extractant (Aliquat336) :1 % (en masse), temps et vitesse d'émulsification : 4 min, 20,000 tr/min vitesse d'agitation : 250 tr/min).

La figure 32 et le tableau 15, illustrent l'impact de concentrations d'acide sulfurique comprises entre 0,1 et 2 N dans la solution réceptrice interne sur la stabilité de l'émulsion et le rendement de perméation. Il est constaté que la cinétique d'élimination n'était pas significativement affectée à des concentrations d'acide sulfurique comprises entre 0,1 et 1 N. À une teneur en acide sulfurique plus élevée (2N), l'extraction est affectée. À l'inverse, comme le montre le tableau 15, on peut observer que la stabilité de l'émulsion augmente lorsque la concentration en acide sulfurique augmente de 0,1 à 0,2N, mais diminue lorsque la concentration est progressivement augmentée de 0,2 à 2 N. À la faible concentration en acide sulfurique de 0,1 N, il n'y avait pas suffisamment de réactif pour éliminer les molécules de RAN de la membrane liquide, ce qui entraîne un degré d'élimination plus faible.

Tableau 15: Effet de la phase interne sur la stabilité de l'émulsion.

	Variable	Pourcentage de rupture (%)
Concentration de la phase interne en H₂SO₄ (N)	0.05	1.93
	0.1	1.72
	0.2	1.61
	0.4	2.68
	0.6	2.88
	1	3.98
Type de la phase interne à concentration 0.2N	H ₂ SO ₄	1.61
	HCL	0.92
	HCIO ₄	0.88
	HNO ₃	4.17

Le processus de décapage est retardé et la membrane est saturée par les molécules de RAN. Une concentration de 0,2N d'acide sulfurique dans La solution réceptrice a produit l'efficacité d'élimination la plus élevée (100% après 60min) et la rupture la plus faible. Ceci peut s'expliquer par une régénération plus rapide des molécules porteuses due à une

réaction de stripping plus efficace des molécules RAN dans la solution réceptrice interne [83] [84], [85]. Cela pourrait entraîner des processus de transfert de masse plus rapides à l'interface solution d'alimentation/membrane organique. Le dépassement de cette concentration entraîne une légère diminution de la perméation et une diminution significative de la stabilité de l'émulsion. Cela peut être dû au fait que l'émulsifiant perd partiellement ses propriétés tensioactives lorsque l'acide sulfurique réagit avec lui. Par conséquent, une concentration d'acide sulfurique de 0,2N est sélectionnée dans ce travail, ce qui a entraîné une efficacité d'élimination plus élevée et une rupture plus faible.

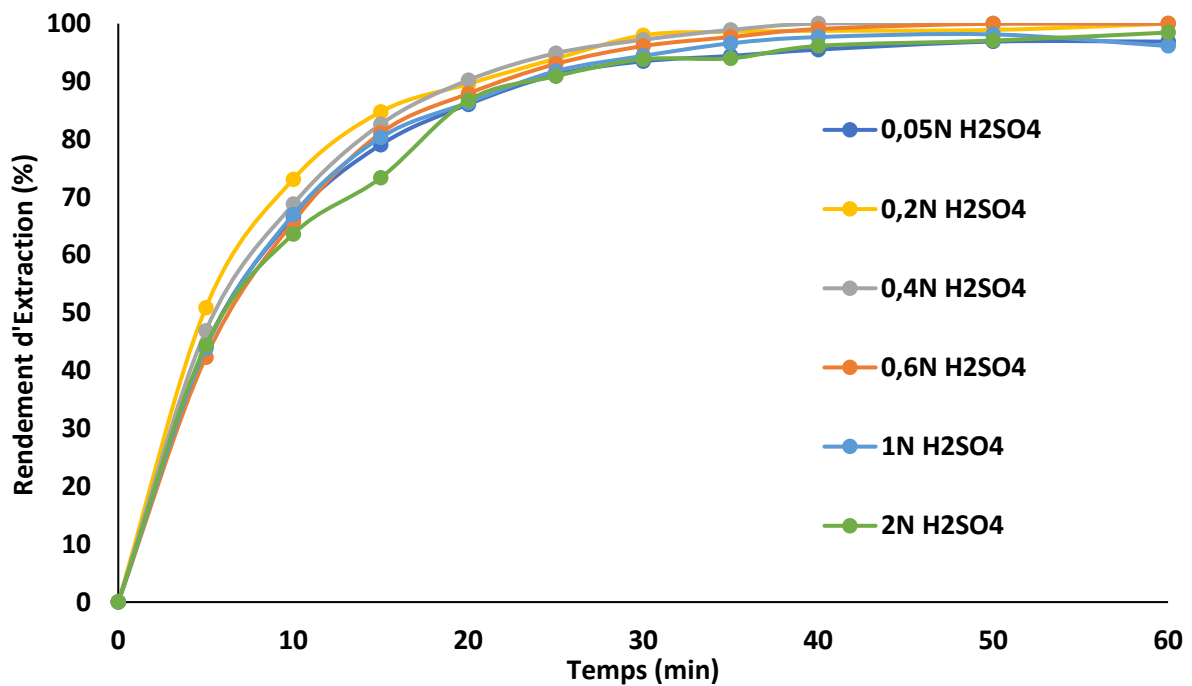


Figure 32: Effet de la concentration de la phase interne sur l'extraction de Ranitidine. (Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 200 mL, rapport de traitement 20/200. Concentration initiale de RAN dans la phase externe 15 mg/L, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (H₂ SO₄) : 0.05-2N, concentration de Span 80 : 3% (en masse), diluant : Kérosène, extractant (D2EHPA) : 2.3 % (en masse), temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 300 tr/min).

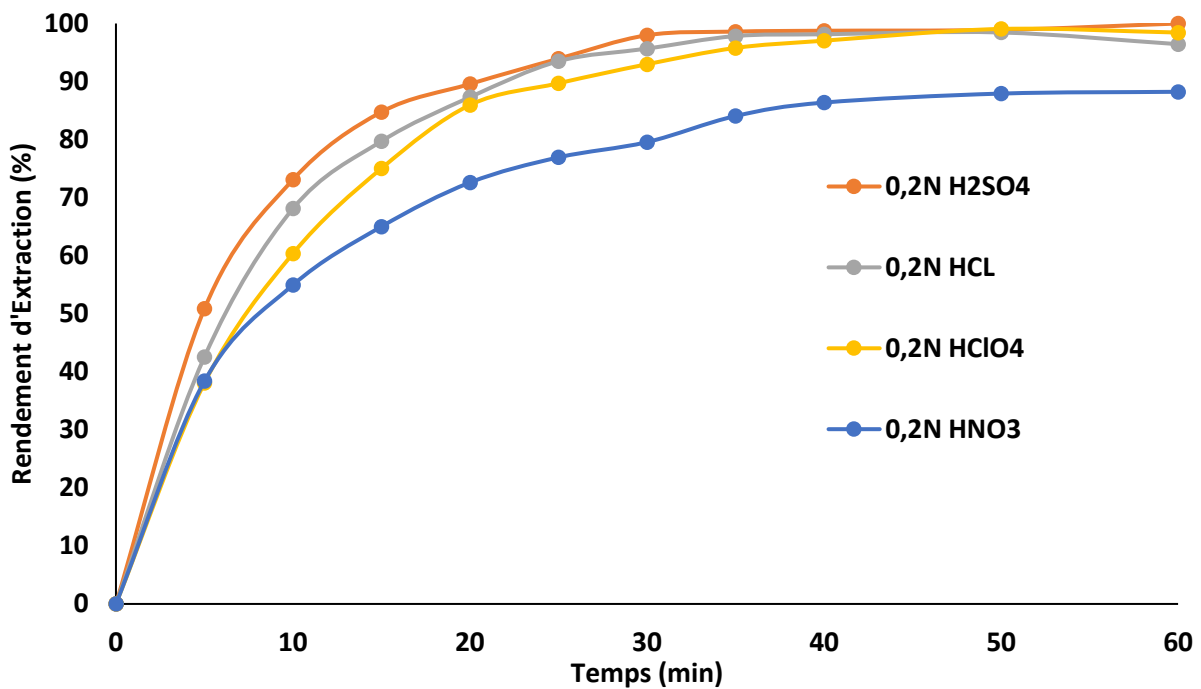


Figure 33: Effet de type de la phase interne sur l'extraction de Ranitidine.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 200 mL, rapport de traitement 20/200. Concentration initiale de RAN dans la phase externe 15 mg/L, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (H₂ SO₄) : 0.05-2N/ type de la phase interne (H₂ SO₄, H Cl, HClO₄, HNO₃) : 0.2N, concentration de Span 80 : 3% (en masse), diluant : Kérosène, extractant (D2EHPA) : 2.3 % (en masse), temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 300 tr/min).

La réaction de stripping à l'interface phase réceptrice membrane liquide est essentielle à la capacité du procédé MLE à transférer le contaminant de la phase externe vers la solution réceptrice. Le choix d'une solution réceptrice interne appropriée est un aspect crucial de la réussite d'un procédé MLE. L'impact de divers acides (HNO₃, HClO₄, HCl et H₂SO₄) présents dans la solution réceptrice de stripping à une concentration de 0,2 N sur l'élimination du RAN de la phase aqueuse d'alimentation et la stabilité de l'émulsion est étudié. Les données obtenues sont présentées dans la figure 33 et le tableau 15. L'efficacité d'extraction la plus élevée est obtenue pour H₂SO₄, suivi de HCl, puis de HClO₄.

3.2.8 pH de la phase externe

Le pH de la phase externe joue un rôle d'un facteur clé dans le mécanisme réactionnel du processus, ainsi, il réduit le phénomène de gonflement crée par la différence de force ionique entre les deux phases externe et interne. De ce fait, l'impact du pH de la phase externe sur l'élimination d'ADT est étudié à différentes valeurs de pH allant de 5.20 jusqu'à 11.31. La figure 34 présente l'effet de pH allant de 5.20 à 11.31 (de milieu naturel au milieu plus basique) de la phase externe sur le rendement d'élimination d'Acide Diatrizoïque. L'efficacité d'enlèvement ADT augmente avec l'augmentation de pH de la phase externe puis elle diminue par la suite. Une élimination maximale 90.80% ainsi qu'une vitesse optimale de transport des molécules sont obtenues pour un pH =10. A pH très élevé, l'émulsion est moins stable et susceptible à la rupture car, le milieu basique réduit les propriétés émulsifiantes de tensioactif. L'abaissement de pH dans la phase d'alimentation conduit à un gonflement de l'émulsion. La différence de pression osmotique entre les deux phases engendre le passage d'eau de la phase externe vers la phase interne.

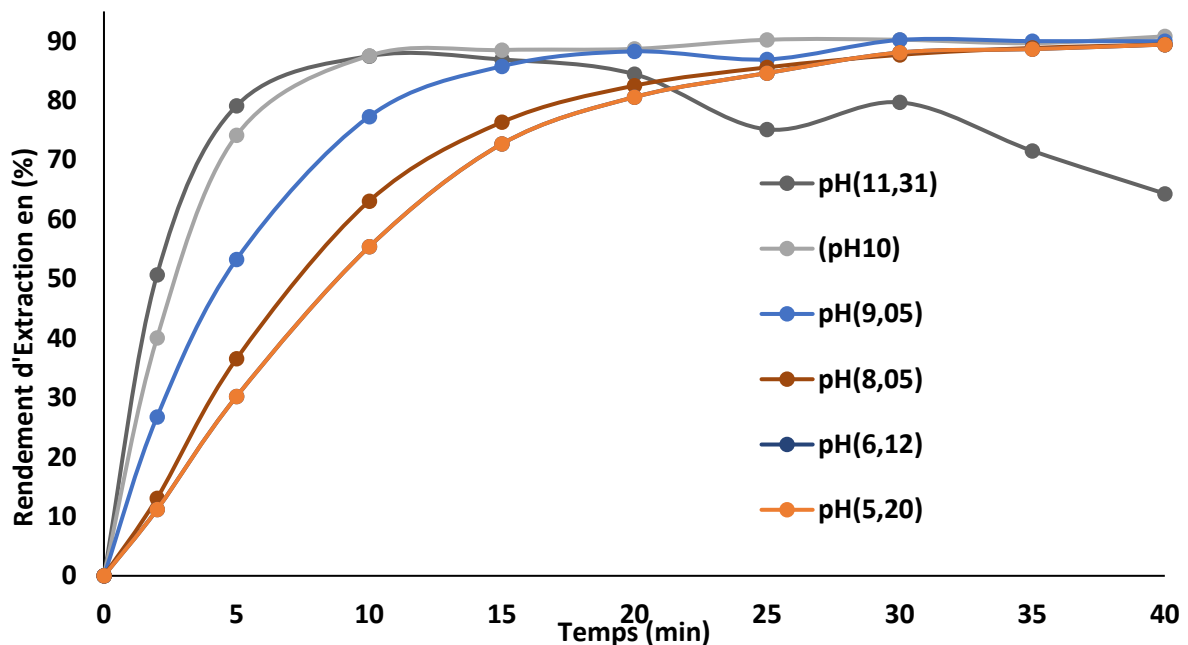


Figure 34: Effet du pH de la phase externe sur l'extraction d'acide diatrizoïque.

(Conditions expérimentales des deux graphes 34, 35 : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 250 mL, rapport de traitement externe 20/250. Concentration

initiale de DAT dans la phase externe 10 mg/L, concentration/type de la phase externe : $(\text{NH}_4 \text{ OH})$: pH 5.20-11.31/ $(\text{NH}_4 \text{ OH}, \text{Na}_2 \text{ CO}_3, \text{Na OH}, \text{KOH}, \text{NaHCO}_3)$ à pH 10, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (KCl) : 0.3N, concentration de Span 80 : 3% (en masse), diluant : Kérosène, extractant (Aliquat336) : 1 % (en masse), temps et Vitesse d'émulsification : 4 min, 20,000 tr/min et Vitesse d'agitation : 250 tr/min).

L'effet de pH=10 à différentes bases à savoir hydroxyde de sodium, carbonate de sodium, hydroxyde de potassium, hydroxyde d'ammonium et hydrogénocarbonate de sodium dans la phase d'alimentation sur les rendements d'extraction est examiné (Figure 35).

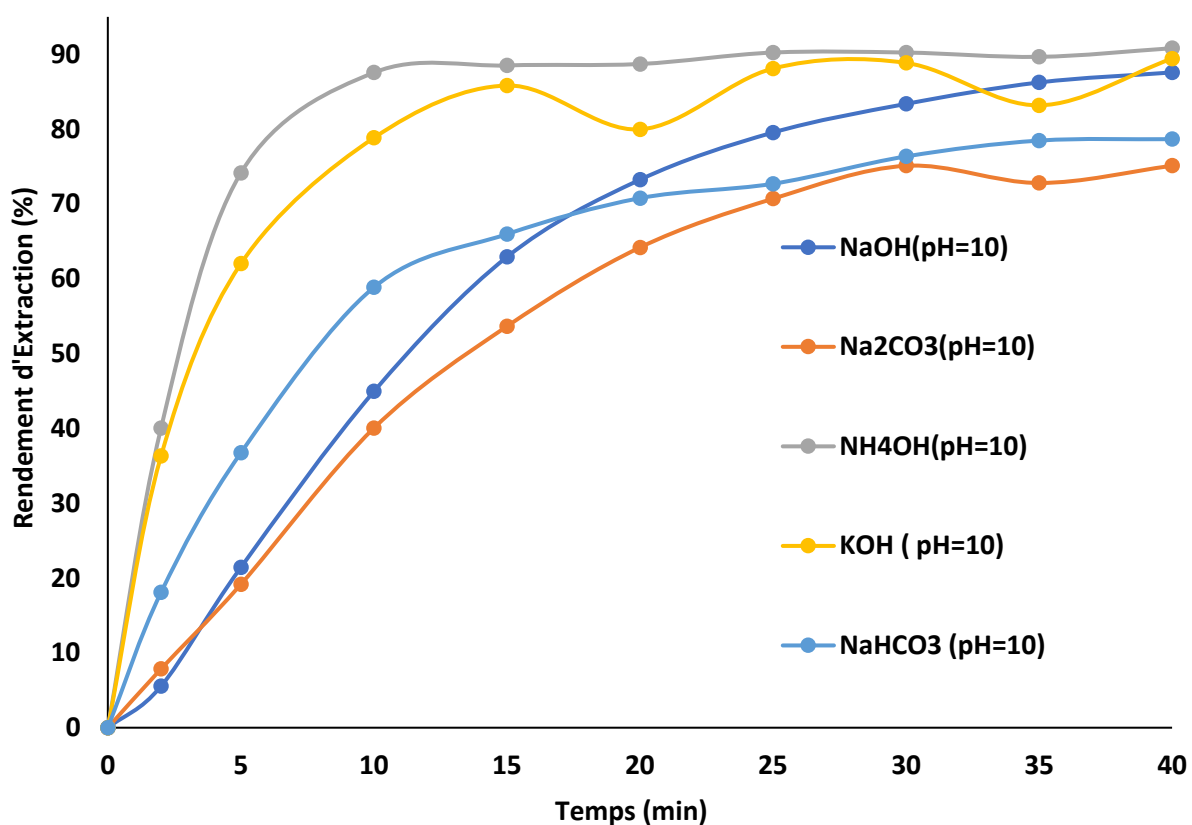


Figure 35: Effet de type de la phase externe sur l'extraction d'acide diatrizoïque.

Les résultats indiquent que la puissance d'extraction d'ADT aux différentes bases testées, illustre la tendance suivante : NH_4OH (90.80%) > KOH (89.41%) > NaOH (87.57%) > NaHCO_3 (78.65%) > NaCO_3 (75.09%). De ce fait, un pH de 10 d'hydroxyde d'ammonium dans la phase externe est sélectionné comme étant optimale.

3.2.9 Rapport volumique de la phase interne sur la membrane

Le rapport volumétrique entre la solution interne et la phase membranaire est un élément essentiel de l'étude. L'effet du rapport volumétrique entre la solution de stripping et la phase membranaire dans l'intervalle de 1/2 à 2/1, tout en maintenant le volume de l'émulsion constant. La figure 36 illustre L'effet de rapport volumique de la phase interne- la phase huileuse sur le rendement d'extraction d'Acide Diatrizoïque. Ainsi, les courbes de la figure 37 et le tableau 16 dévoilent l'impact de ce rapport V_{int}/V_{org} sur l'efficacité d'élimination de Ranitidine et la stabilité de l'émulsion.

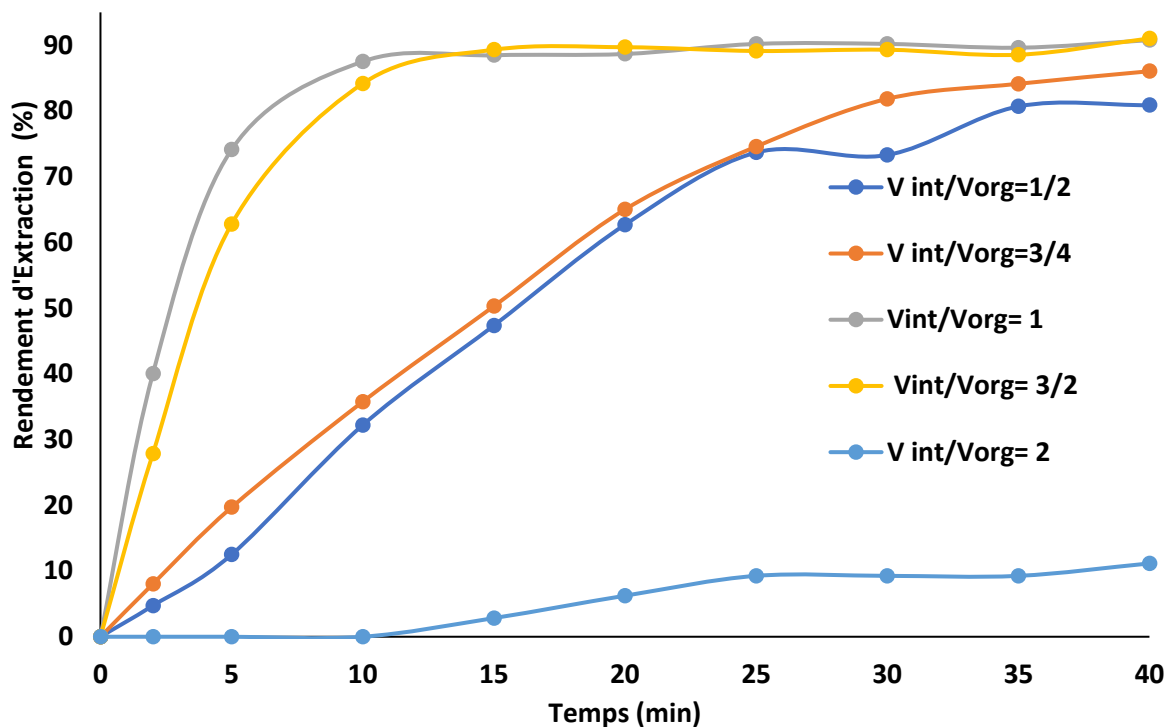


Figure 36: Effet du rapport volumique phase interne sur la membrane sur l'extraction d'acide diatrizoïque.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 250 mL, rapport volumique de l'émulsion E/H sur la phase externe 20/250. Concentration initiale de DAT dans la phase externe 10 mg/L, Hydroxyde d'ammonium ($\text{NH}_4 \text{OH}$) dans la phase externe : pH 10, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/2-2, concentration de la phase interne (KCl) : 0.3N, concentration de Span 80 : 3% (en masse), diluant : Kérosène, extractant (Aliquat 336) : 1% (en masse), temps

d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 250 tr/min).

D'après la figure 36, on peut remarquer que l'efficacité de l'extraction d'ADT augmente lorsque le rapport de volume passe de 1/2 à 1/1, car aux rapports de volume de stripping de 1/2 et 3/4, le volume de la solution interne n'est pas suffisant pour effectuer la récupération d'ADT, ce qui peut être dû à l'augmentation de la viscosité de l'émulsion et également à l'augmentation du diamètre des gouttelettes internes. En outre, l'augmentation du diamètre des gouttelettes réduit la zone de contact interfaciale entre la solution d'alimentation et l'émulsion, ce qui réduit l'efficacité de l'extraction. De plus, le volume de la membrane organique est insuffisant pour entourer complètement la solution réceptrice à des rapports volumiques plus élevés [84], [94]

Observant la figure 37, On constate que pour les rapports volumiques de 1/2, 3/2 et 1/1, le taux et l'efficacité de perméation sont bons. D'autre part, aux rapports volumiques de 1/2 et 3/2, la stabilité de l'émulsion est significativement affectée, tandis qu'au rapport de 1/1, la stabilité de l'émulsion est excellente.

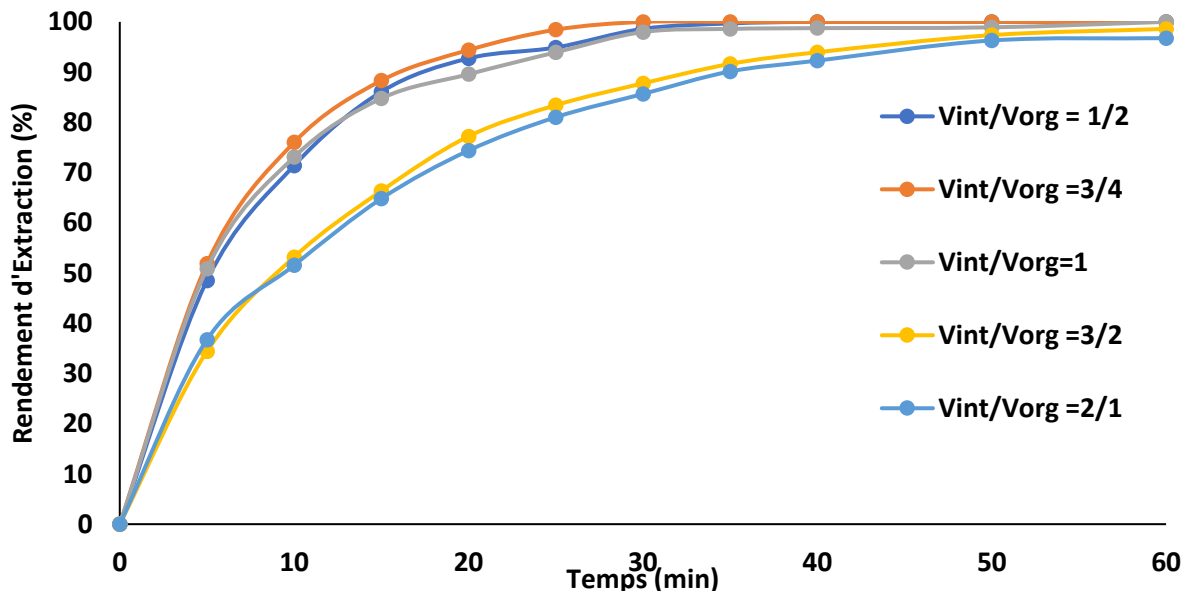


Figure 37: Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase externe sur l'extraction de Ranitidine.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 200 mL, rapport volumique de l'émulsion E/H sur la phase externe 20/200. Concentration initiale de RAN dans la phase externe 15 mg/L, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/2- 2, concentration de la phase interne (H_2SO_4) : 0.2N, concentration de Span 80 : 3% (en masse), diluant : Kérosène, extractant (D2EHPA) : 2.3 % (en masse), temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 300 tr/min).

Aux rapports plus faibles, c'est à dire 1/2 et 3/2, plus la quantité de phase interne dans l'émulsion est importante, plus elle est facile à expulser, ce qui entraîne une rupture plus élevée. Aux rapports plus élevés, c'est à dire 3/2 et 2/1, le taux et l'efficacité d'élimination ainsi que la stabilité de l'émulsion sont significativement affectés. L'émulsion devient instable à mesure que le volume de la solution réceptrice augmente, provoquant une fuite de l'agent de stripping dans la solution d'alimentation externe, ce qui peut expliquer la diminution de l'extraction et de la stabilité de l'émulsion. Une augmentation du diamètre des gouttelettes internes et de la viscosité de l'émulsion peut être responsables [95], [96].

Tableau 16: Effet du rapport volumique sur la stabilité de l'émulsion.

Rapport volumique de la phase interne sur la phase organique (V_{int}/V_{org}) :	Rupture de l'émulsion en (%)
1/2	21.15
3/4	20.19
1	1.61
3/2	21.65
2	20.18

À mesure que le diamètre des gouttelettes augmente, la surface de contact interfaciale entre la phase externe et l'émulsion diminue, ce qui réduit l'efficacité de la perméation. De plus, le volume de la membrane organique est insuffisant pour entourer complètement

la solution réceptrice à des rapports volumiques plus élevés [84], [94]. Ainsi, un rapport volumique de la solution réceptrice à la membrane organique de 1/1 est désigné comme le rapport optimal pour les de systèmes, ce qui se traduit par une efficacité et un taux d'extraction plus élevés, ainsi que par une émulsion très stable.

3.2.10 Vitesse et temps d'émulsification

La vitesse d'émulsification a un impact significatif sur l'efficacité des procédés ELM. Elle affecte la stabilité de l'émulsion, le taux de transfert de masse, la séparation de phases et la stabilité de l'émulsion pendant le transport. Un contrôle et une optimisation rigoureux de la vitesse d'émulsification sont nécessaires pour atteindre les rendements d'extraction ou de séparation souhaités.

L'impact de la vitesse d'émulsification dans l'intervalle de 11000 à 20000tr/min avec un temps d'émulsification fixe 4 min d'abord sur l'extraction des ADT (figure 38) dans l'eau par ELM, ainsi sur l'extraction de RAN dans l'eau par ELM et la stabilité de l'émulsion (figure 39 et tableau 17), dans les deux systèmes est étudié.

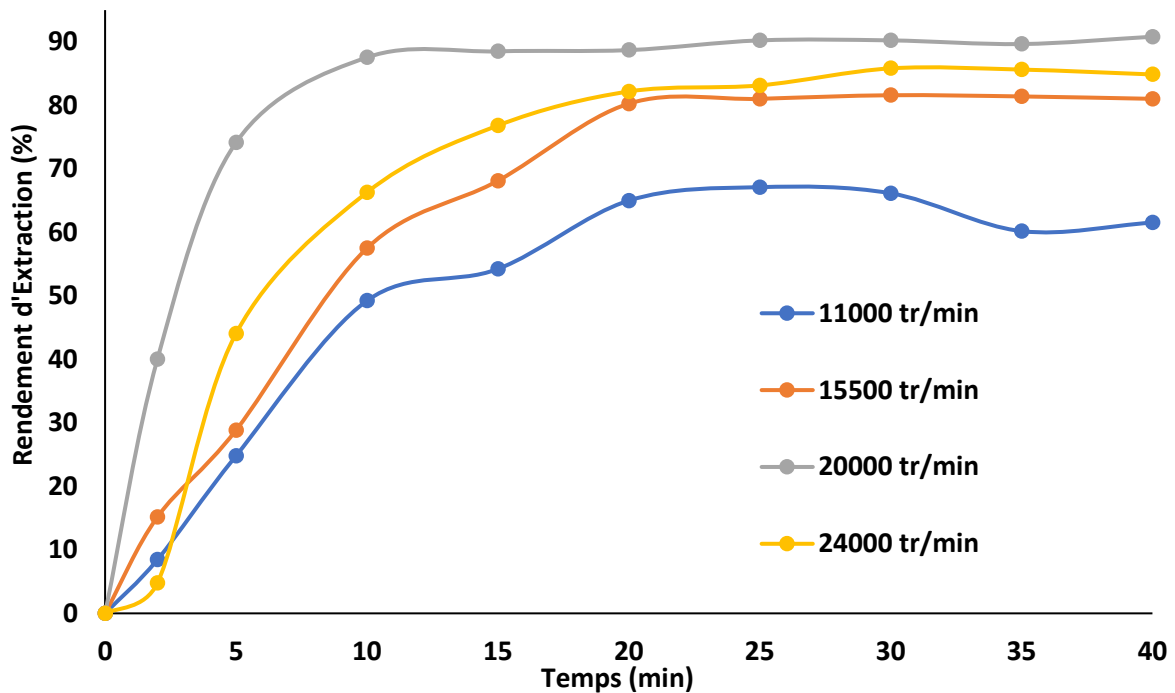


Figure 38: Effet de la vitesse d'émulsification sur l'extraction d'acide diatrizoïque.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 250 mL, rapport volumique de l'émulsion E/H sur la phase externe 20/250. Concentration initiale de DAT dans la phase externe 10 mg/L, Hydroxyde d'ammonium ($\text{NH}_4 \text{OH}$) dans la phase externe : pH 10, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (KCl) : 0.3N, concentration de Span 80 : 3% (en masse), diluant : Kérosène, extractant (Aliquat 336) : 1 % (en masse), temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 11000 à 24,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 250 tr/min).

D'après la figure 38, le rendement d'extraction d'ADT augmente en augmentant la vitesse d'émulsification jusqu'à 20000 tr/min au-delà diminue, c'est dû à la rupture élevée à des vitesses plus intenses. D'une manière générale, une bonne dispersion des gouttelettes de la phase interne avec des tailles légèrement fine, se produit lorsque la solution interne descend dans la phase de la membrane grâce à une émulsification efficace. Ces gouttelettes mettent beaucoup plus de temps à coalescer car elles deviennent plus petites. Cela favorise une grande stabilité de l'émulsion.

En outre, à mesure que l'intensité de l'agitation augmente, la taille des gouttelettes de solution interne diminue, ce qui augmente la surface disponible pour la perméation et, par conséquent, le taux de récupération. A une vitesse d'émulsification de 20000 tr/min, la rupture la plus faible est obtenue et sélectionnée comme le meilleur choix.

Les données présentées dans la figure 39 montrent qu'à des vitesses d'émulsification de 11 000 et 15 500 tr/min, bien que l'efficacité de perméation de Ran soit élevée pendant la période d'extraction initiale, l'émulsion est devenue instable après les périodes suivantes. Les résultats de stabilité de l'émulsion présentés dans le tableau 17 confirment les valeurs de rupture plus élevées à ces vitesses d'émulsification. Dans ce cas, la vitesse d'émulsification est insuffisante et ne peut disperser la solution réceptrice que sous forme de gouttelettes primaires plus grosses. Une vitesse d'émulsification de 20 000 tr/min permet l'élimination complète du RAN de la phase aqueuse d'alimentation externe et une très bonne stabilité de l'émulsion pendant toute la durée de contact grâce à une émulsification efficace, ce qui assure une bonne dispersion des gouttelettes de la phase

réceptrice dans la membrane liquide. Plus les gouttelettes sont petites, plus leur coalescence est longue, ce qui assure une bonne stabilité de l'émulsion et une bonne efficacité d'élimination.

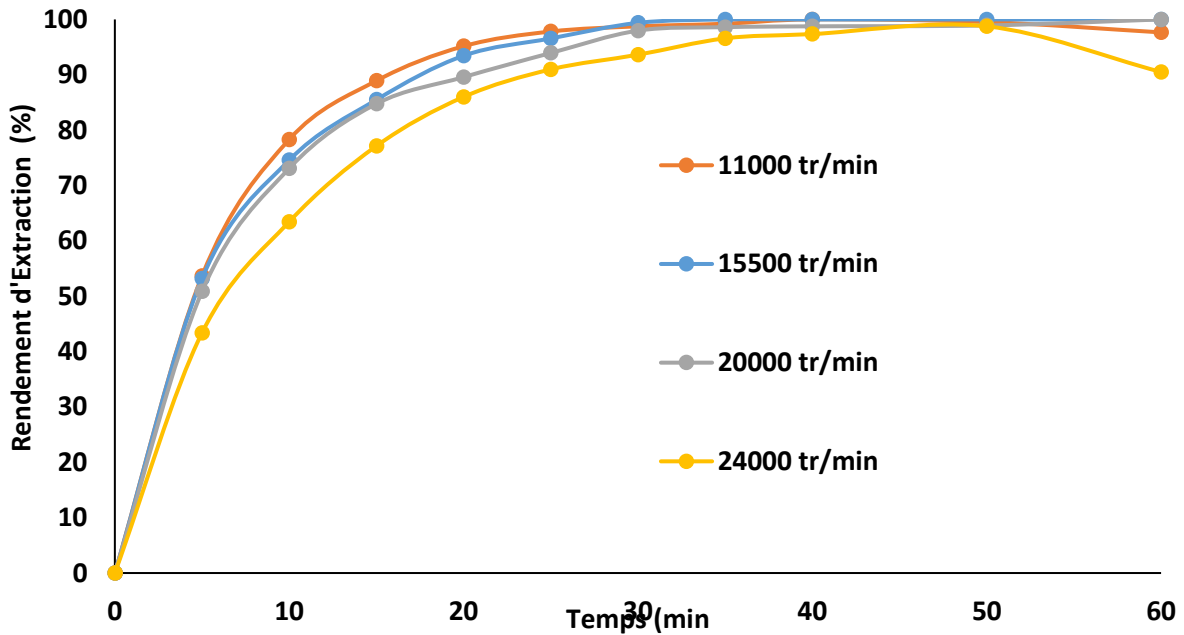


Figure 39: Effet de la vitesse d'émulsification sur l'extraction de Ranitidine.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 200 mL, rapport volumique de l'émulsion E/H sur la phase externe 20/200. Concentration initiale de RAN dans la phase externe 15 mg/L, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (H_2SO_4) : 0.2N, concentration de Span 80 : 3% (en masse), diluant : Kérosène, extractant (D2EHPA) : 2.3 % (en masse), temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 11000 à 24,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 300 tr/min).

De plus, à une vitesse d'émulsification plus élevée, la taille des gouttelettes de la solution réceptrice est plus petite, ce qui augmente la surface de transfert de masse disponible. À une vitesse d'émulsification plus élevée de 24000 tr/min, le phénomène de coalescence est devenu dominant et une rupture d'émulsion extrêmement élevée est obtenue, entraînant une réduction de l'efficacité de perméation. Par conséquent, la vitesse

d'émulsification idéale de 20 000 tr/min est choisie pour son rendement d'élimination supérieur et sa stabilité membranaire.

D'autre part, Le temps d'émulsification joue un rôle crucial dans la détermination de la distribution granulométrique des gouttelettes, de la surface interfaciale, de la stabilité de l'émulsion, de l'efficacité d'extraction des solutés et de la consommation énergétique des procédés ELM. Une attention particulière et une optimisation du temps d'émulsification sont nécessaires pour obtenir des performances et une efficacité optimale dans les procédés ELM. L'effet de ce paramètre physique sur l'extraction d'acide diatrizoïque, ainsi sur l'extraction de Ranitidine est étudié.

L'impact de temps d'émulsification de 2 à 8/min premièrement sur l'extraction d'ADT (figure 40) dans l'eau par ELM, en utilisant une vitesse d'émulsification de 20000tr/min. D'après la figure 40, pour un temps d'émulsification de 4 min, le taux d'élimination d'ADT très important, en raison de la diminution de la taille des gouttelettes de la solution réceptrice, la surface interfaciale augmente ce qui accélère la perméation de substrat et à l'amélioration de l'homogénéité de la solution dispersée. Pour les temps d'émulsifications 1,2, 6 et 8 min une réduction remarquable de taux d'élimination d'ADT.

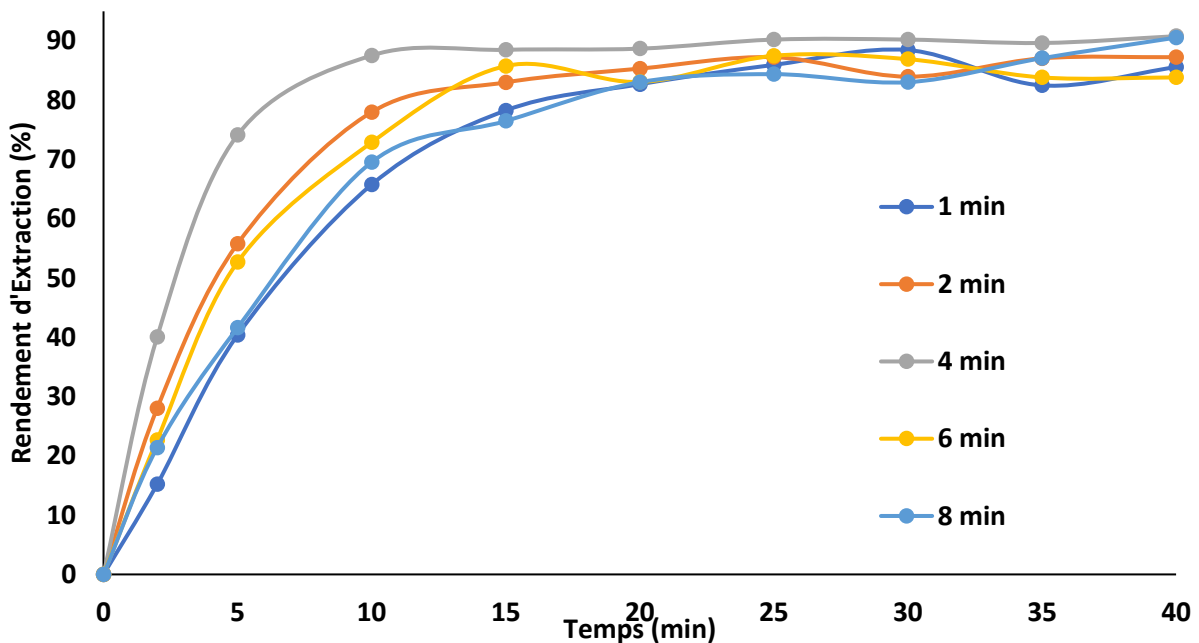


Figure 40: Effet de temps d'émulsification sur l'extraction d'acide diatrizoïque.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 250 mL, rapport volumique de l'émulsion E/H sur la phase externe 20/250. Concentration initiale de DAT dans la phase externe 10 mg/L, Hydroxyde d'ammonium ($\text{NH}_4 \text{OH}$) dans la phase externe : pH 10, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (KCl) : 0.3N, concentration de Span 80 : 3% (en masse), diluant : Kérosène, extractant (Aliquat336) : 1 % (en masse), temps d'émulsification : 1 à 8 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 250 tr/min).

La vitesse d'émulsification était fixée à 20 000 tr/min et la durée d'émulsification a varié de 2 à 8 minutes pour réaliser les expériences. L'efficacité de la technique d'élimination du RAN de la phase d'alimentation ainsi que la stabilité de l'émulsion sont affectées par la durée du processus d'émulsification, comme le montrent la figure 41 et le tableau 17. L'efficacité d'élimination du RAN était faible pour un temps d'émulsification insuffisant (2 minutes), en raison de la grande taille des gouttelettes de la phase de stripping, ce qui favorise des processus de coalescence plus rapides et réduit le taux de transfert de masse grâce à une plus petite quantité de matière. Surface interfaciale. Un pourcentage d'élimination plus élevé et une très bonne stabilité de l'émulsion est obtenus après 4 minutes d'émulsification, indiquant l'établissement d'un état d'équilibre. Ceci est dû à la diminution de la taille des gouttelettes de la solution réceptrice transportant le réactif de décapage et à l'amélioration de l'homogénéité de la solution dispersée. Des temps d'émulsification plus longs, à savoir 6 et 8 minutes, ont entraîné une réduction de la perméation du RAN et une augmentation significative de la rupture de l'émulsion[97]. Ceci est probablement dû à la coalescence des gouttelettes de la solution réceptrice. Lorsque le temps d'émulsification était supérieur à 4 minutes, il est constaté qu'un cisaillement interne excessif, qui crée un grand nombre de par unité de volume et favorise leur coalescence, entraînait une baisse de l'efficacité de la perméation. Par conséquent, le temps de 4 min est le bon temps pour obtenir une bonne émulsion de rupture très faible et il est sélectionnée comme le meilleur choix.

Tableau 17: Effet de temps et vitesse d'émulsification sur la stabilité de l'émulsion.

	Variables	Rupture (%)
Vitesse d'émulsification (tr/min)	11000	17.50
	15500	16.73
	20000	1.61
	24000	14.89
Temps d'émulsification (min)	1	18.38
	2	16
	4	1.61
	6	14.21

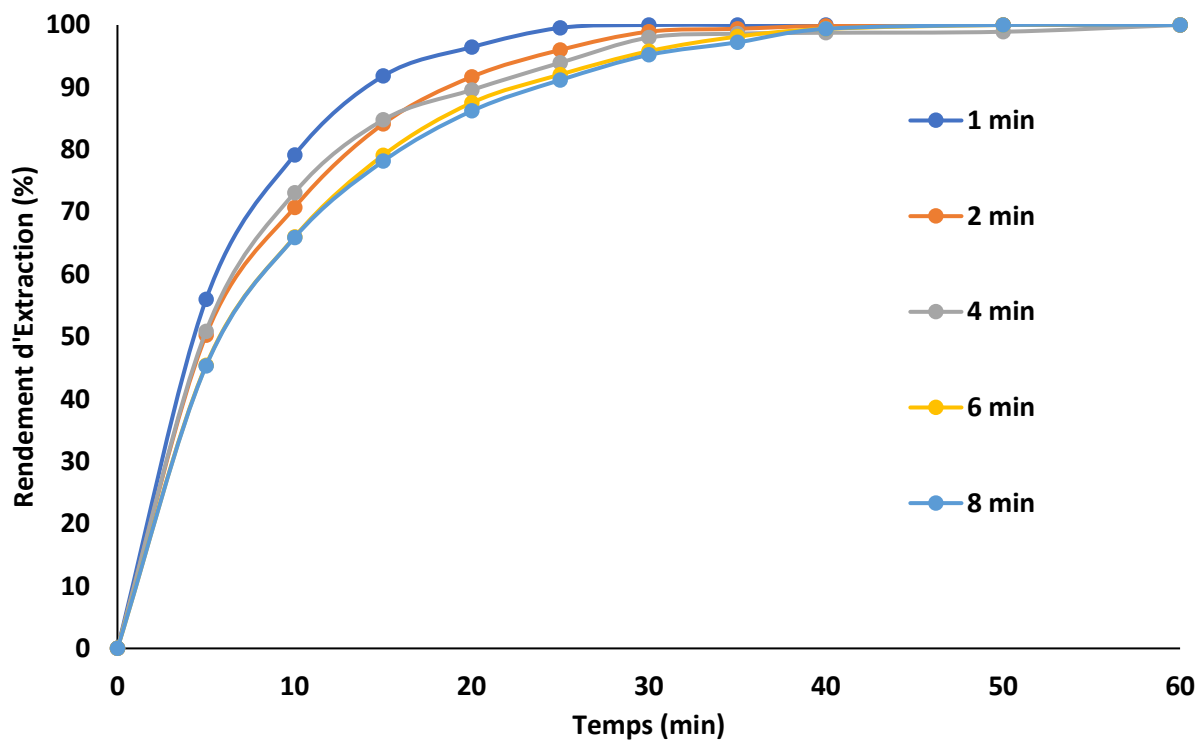


Figure 41: Effet de temps d'émulsification sur l'extraction de Ranitidine.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 200 mL, rapport volumique de l'émulsion E/H sur la phase externe 20/200. Concentration initiale de RAN dans la phase externe 15 mg/L, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (H₂ SO₄) : 0.2N, concentration de span 80 : 3% (en masse), diluant : Kérosène, extractant (D2EHPA) : 2.3 % (en masse), temps d'émulsification : 1 à 8 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 300 tr/min).

3.2.11 Vitesse d'agitation

Le taux de mélange est un facteur clé pour assurer un bon transfert de matière, l'un des facteurs responsables de la taille interfaciale externe et de la bonne dispersion des globules dans le volume traité. Pour cette raison, l'impact du taux de mélange est testé par un balayage de la marge de 100 à 400 tr/min sur les deux systèmes ELM. La figure 42, la figure 43 et le tableau 18 illustrent les résultats obtenus par l'extraction d'Acide Diatrizoïque et le Ranitidine respectivement.

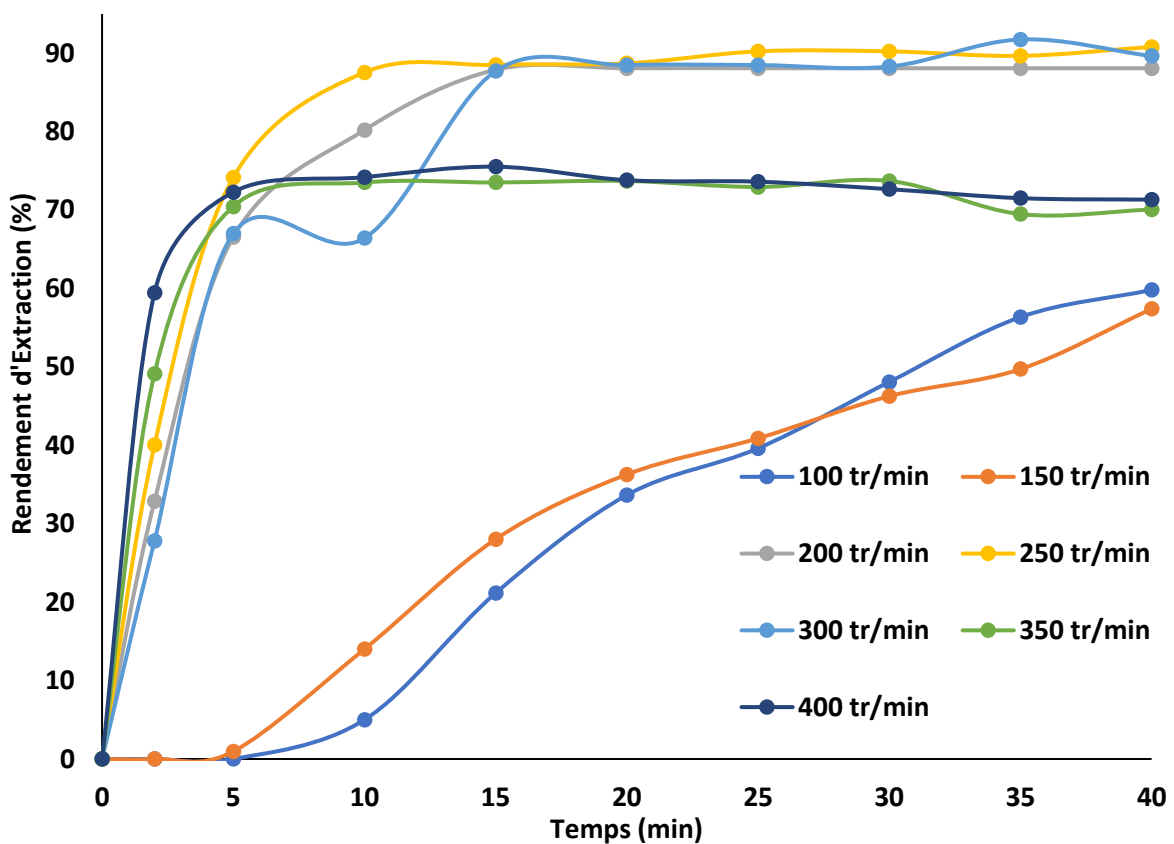


Figure 42: Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction d'acide diatrizoïque.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 250 mL, rapport volumique de l'émulsion E/H sur la phase externe 20/250. Concentration initiale de DAT dans la phase externe 10 mg/L, Hydroxyde d'ammonium (NH₄ OH) dans la phase externe : pH 10, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (KCl) : 0.3N, concentration de Span 80 : 3% (en masse),

diluant : Kérosène, extractant (Aliquat 336) :1 % (en masse), temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 100 à 350 tr/min).

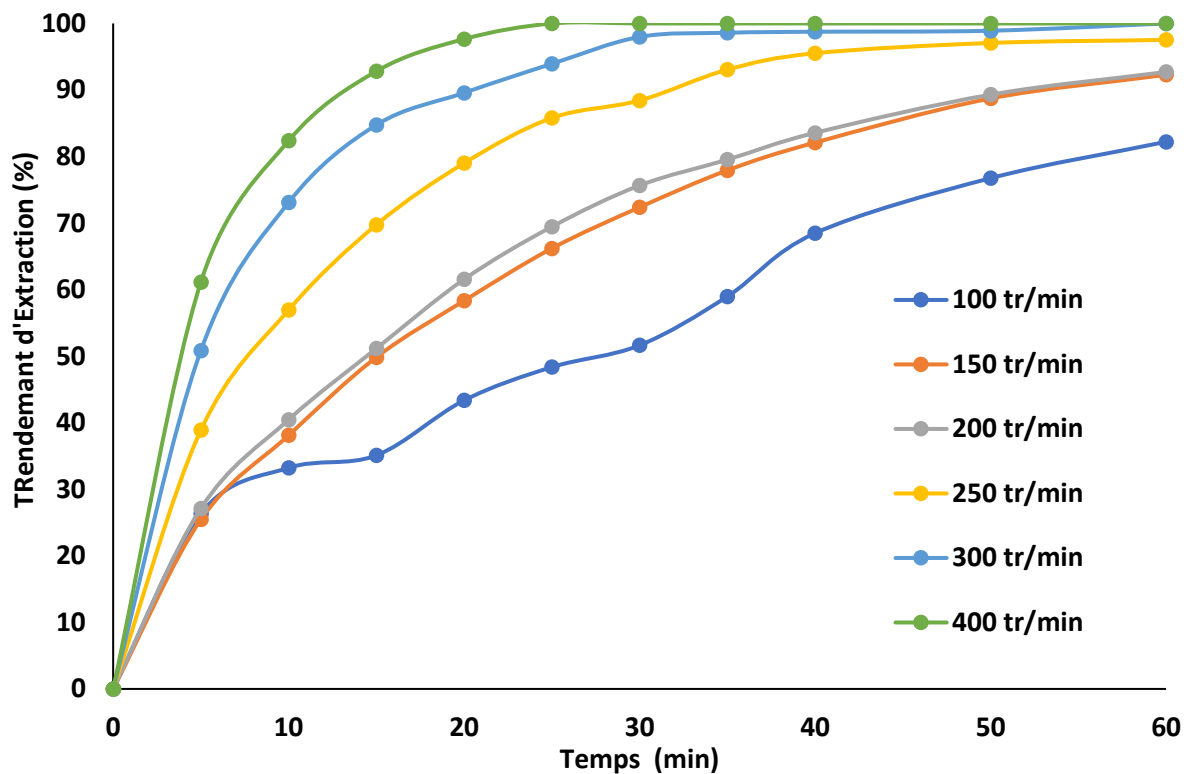


Figure 43: Effet de la vitesse d'émulsification sur l'extraction de Ranitidine.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 200 mL, rapport volumique de l'émulsion E/H sur la phase externe 20/200. Concentration initiale de RAN dans la phase externe 15 mg/L, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (H_2SO_4) : 0.2N, concentration de span 80 : 3% (en masse), diluant : Kérosène, extractant (D2EHPA) : 2.3 % (en masse), temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 100 à 400 tr/min).

Tableau 18: Effet de la vitesse d'agitation sur la stabilité de l'émulsion.

Vitesse d'agitation (tr/min)	Rupture (%)
100	0.97
200	1.06
300	0.8

400	11.81
-----	-------

Le taux d'extraction d'ADT et de RAN sont augmentés en augmentant la vitesse d'agitation passant de 100 à 250 tr/min dans les deux figures 42 et 43, en suite une diminution remarquable au-delà 250tr/min dans l'efficacité d'extraction d'ADT. En revanche, le rendement d'extraction de RAN ne cesse pas à augmenter jusqu'à la vitesse 400 tr/min. En effet, le taux de diffusion du soluté devient plus important, cela est dû à l'amélioration de l'interface externe de l'émulsion par un bon cisaillement de l'émulsion pour former des globules plus petits. Mais à une vitesse d'agitation considérable, l'émulsion devient moins stable, ce qui est prouvé par le résultat de l'étude de stabilité dans le tableau 18, cela peut être dû au phénomène de gonflement des globules puis à la rupture de la membrane. L'efficacité de l'extraction d'ADT et de RAN est plus faible à faible vitesse d'agitation (<200 tr/min) et (<300 tr/min) respectivement. Ceci est dû à la réduction de l'aire interfaciale externe de l'émulsion (gouttelettes plus grosses) et à l'épaisseur élevée de la membrane[97] [84]. Une vitesse d'agitation de 200 tr/min est choisie comme une vitesse idéale pour l'extraction d'ADT. Ainsi, une vitesse d'agitation de 300 tr/min est choisi pour les opérations suivantes de l'enlèvement de RAN.

3.2.12 Rapport de traitement

L'une des variables les plus importantes pour déterminer l'efficacité d'une technologie ELM est le rapport volumique de l'émulsion à la phase aqueuse d'alimentation, qui contrôle le transfert de masse interfacial. Il est en effet nécessaire de s'assurer que la quantité d'agent de dans la solution réceptrice est Suffisant pour réagir avec le contaminant dans la solution d'alimentation, son changement ne peut pas être aléatoire. La figure 44 et 45 montrent l'impact du rapport de traitement sur l'efficacité d'extraction d'ADT d'un côté et sur l'efficacité d'extraction de RAN d'un autre côté.

Les résultats illustrés sur la figure 44, montrent au bout de 10 minutes, le taux d'extraction d'ADT augmente en augmentant le rapport de traitement de 5/250 à 40/250. Il est très logique que le nombre de globules et l'aire interfaciale par unité de volume de la phase d'alimentation augmentent, ce qui accélère le transfert d'ADT. A un rapport

supérieur à 40/250 le taux d'élimination diminue, à cause de la diminution de l'air interfacial externe engendré par la formation de globules de grande taille, l'émulsion est devenue plus visqueuse, ce qui se traduit par l'épaississement de la membrane et une diminution de la diffusion du complexe ADT-Aliquat336 vers la phase interne.

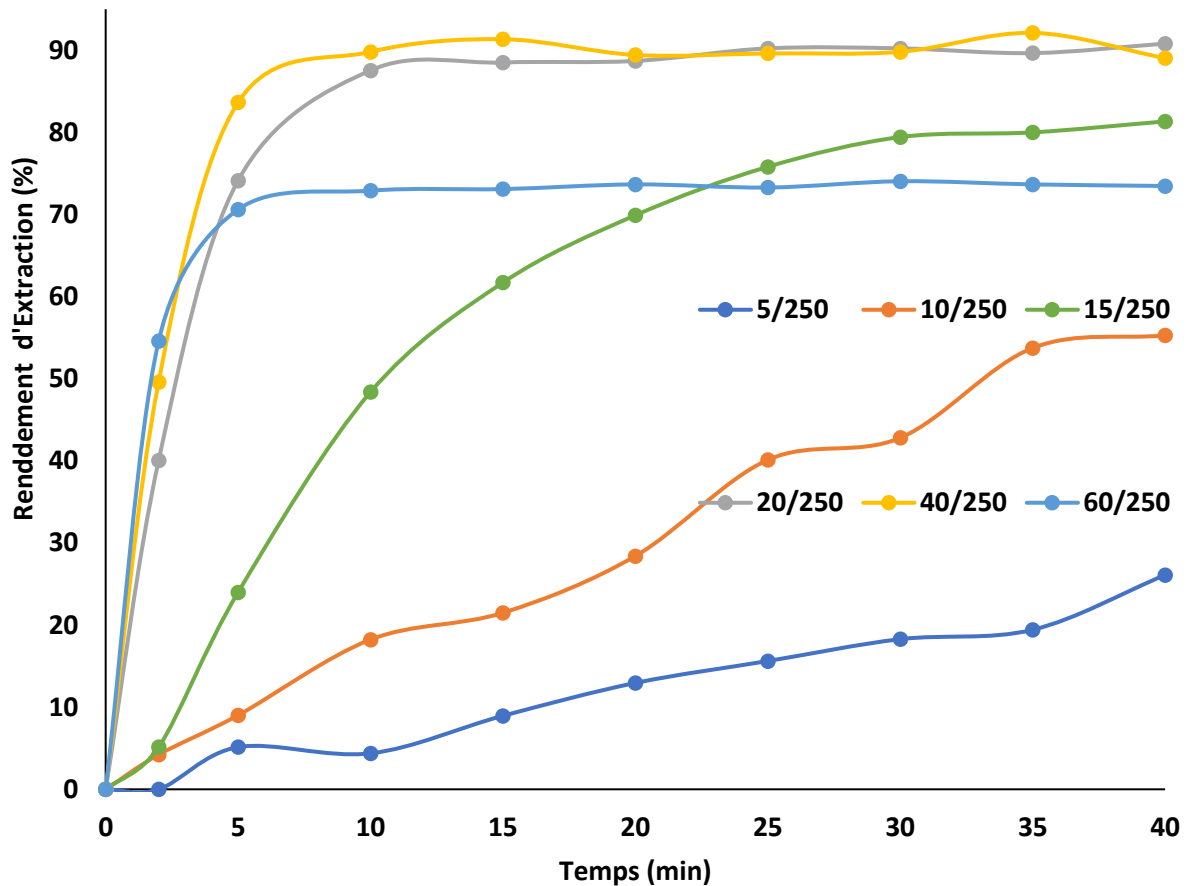


Figure 44: Effet de rapport de traitement sur l'extraction d'acide diatrizoïque.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 250 mL, rapport volumique de l'émulsion E/H sur la phase externe de 5/250 à 60/250. Concentration initiale de DAT dans la phase externe 20 mg/L, Hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) dans la phase externe : pH 10, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (KCl) : 0.3N, concentration de span 80 : 3% (en masse), diluant : Kérosène, extractant (Aliquat 336) : 1% (en masse), temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 250 tr/min).

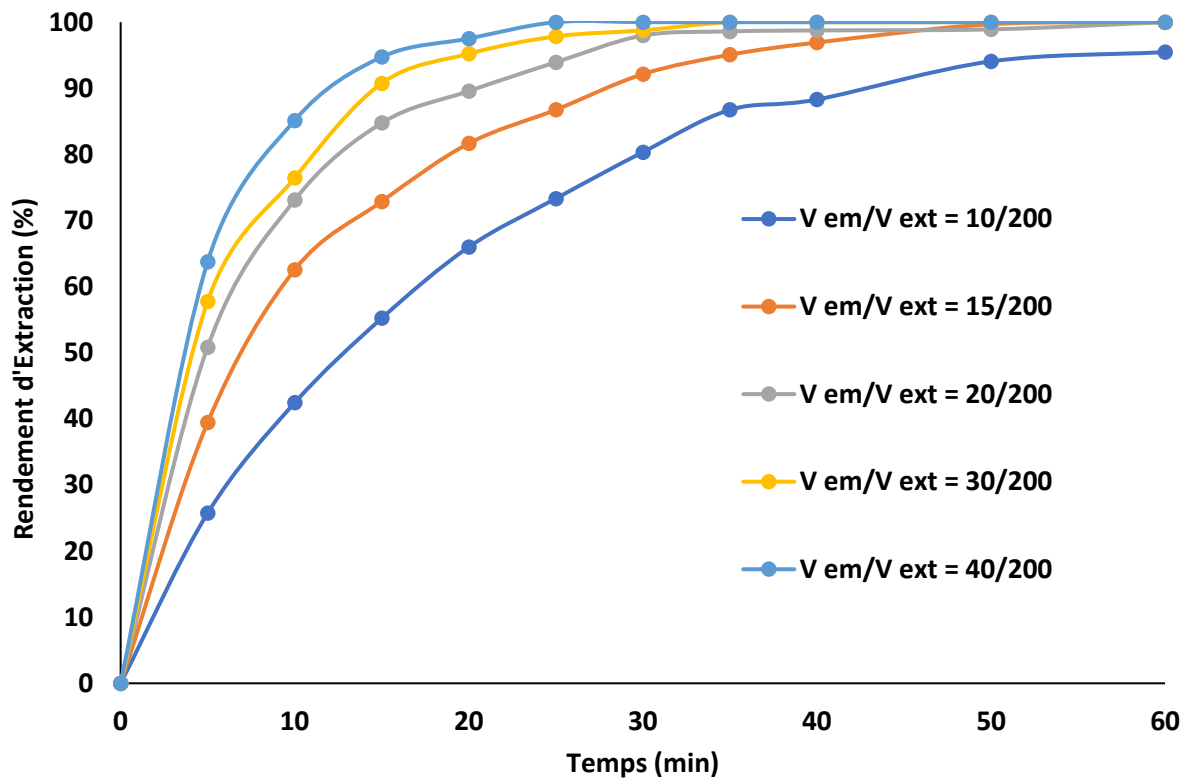


Figure 45: Effet de rapport de traitement sur l'extraction de Ranitidine.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 200 mL, rapport volumique de l'émulsion E/H sur la phase externe : 10/200 à /200. Concentration initiale de RAN dans la phase externe 15 mg/L, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (H_2SO_4) : 0.2N, concentration de span 80 : 3% (en masse), diluant : Kérosène, extractant (D2EHPA) : 2.3 % (en masse), temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 300 tr/min).

La figure 45 présente l'impact du rapport volumique de l'émulsion à la solution externe dans l'intervalle de 10/200 -40/200 sur l'efficacité et le taux d'élimination du RAN. L'efficacité et le taux d'extraction augmentaient à mesure que le rapport de l'émulsion à la phase externe aqueuse augmentait. Cela est dû au fait qu'à mesure que la quantité d'émulsion dans la solution d'alimentation augmente, les globules accessibles et la surface interfaciale par unité de volume de la solution d'alimentation augmentent, ce qui augmente le taux de transfert des contaminants et l'efficacité de l'extraction. La dispersion de l'émulsion dans la solution d'alimentation étant difficile, l'augmentation de la quantité

d'émulsion plus visqueuse a entraîné un mélange insuffisant des phases et une diminution de l'extraction lorsque le rapport atteignait 30/200 et 40/200. La taille des globules augmente et la membrane s'épaissit à mesure que le rapport volumique augmente, ce qui complique le transport du contaminant. Pour assurer une dispersion adéquate de l'émulsion dans la phase externe et augmenter la concentration du polluant dans la phase réceptrice, un rapport volumique de 20/200 s'est avéré être le rapport volumique idéal entre l'émulsion et la solution d'alimentation.

En conclusion, le rapport de traitement idéal est de 20/200.

3.2.13 Concentration initiale d'alimentation

L'impact de la concentration initial sur l'extraction d'ADT ainsi sur l'extraction de RAN sont testés et les résultats obtenus, présentés sous forme d'histogrammes, sont illustrés à la figure 46 et 47 respectivement.

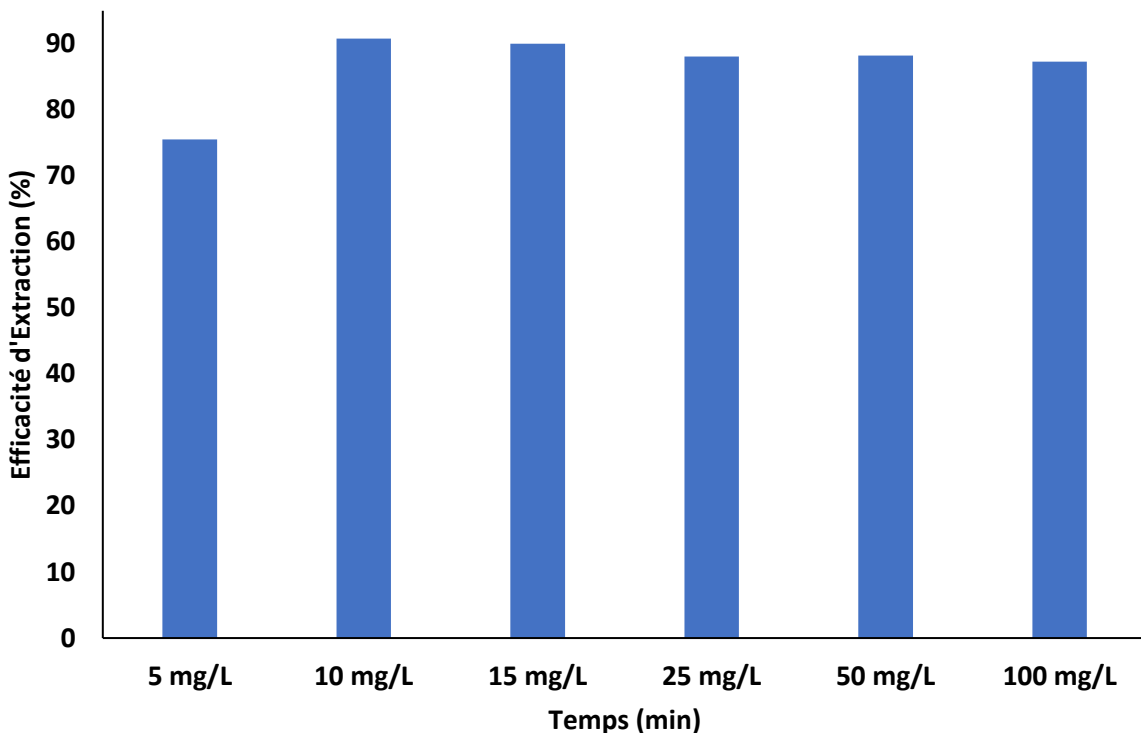


Figure 46: Effet de la concentration d'acide diatrizoïque dans la phase externe

Après le même temps de traitement, le rendement d'extraction d'ADT augment avec l'augmentation de la concentration initiale de 5 à 10 mg/L dans la phase d'alimentation, au-

delà une diminution légère de la perméation d'ADT. L'amélioration du gradient de concentration augmente la force motrice de diffusion. L'abaissement de taux d'élimination est justifié par la saturation rapide des gouttelettes périphérique, obligeant le soluté de pénétrer profondément à l'intérieur du globule d'émulsion, ce qui correspond à une augmentation de la longueur du trajet de diffusion. Ceci montre que, la résistance au transfert de matière dans le globule d'émulsion est importante [98]. En général, l'élimination d'ADT par la technique ELM est réalisée à la fois à des concentrations faibles et élevées, ce qui constitue un avantage très intéressant.

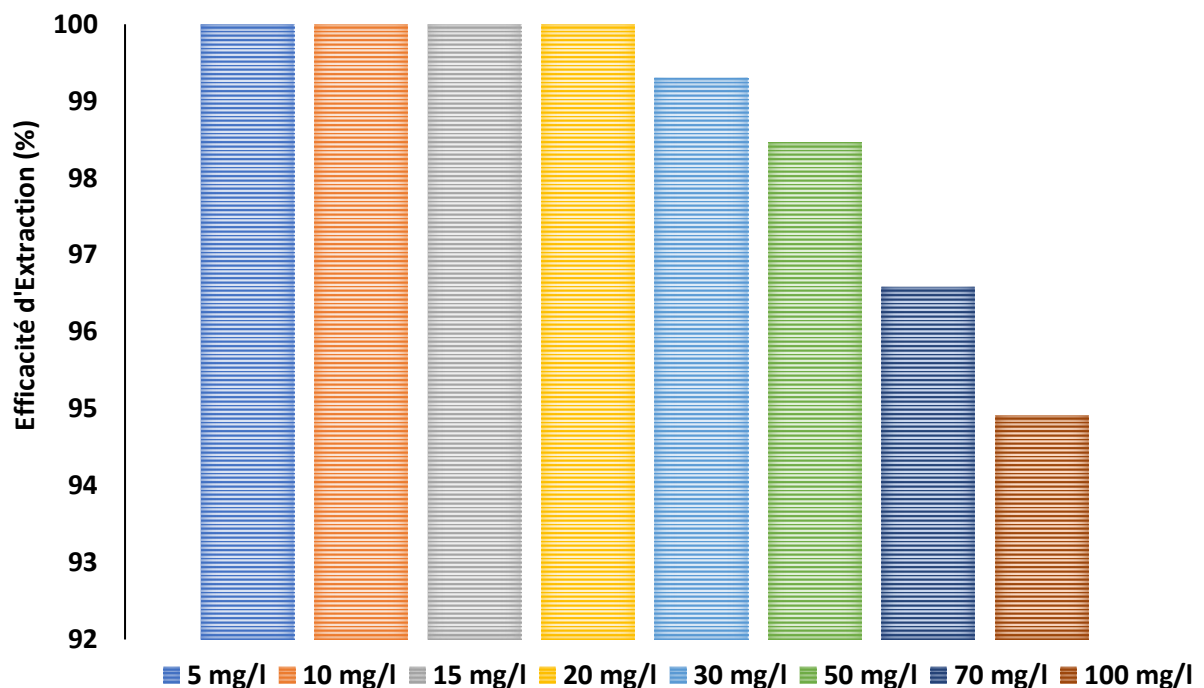


Figure 47: Effet de la concentration de Ranitidine dans la phase externe.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 200 mL, rapport volumique de l'émulsion E/H sur la phase externe 20/200. Concentration initiale de RAN dans la phase externe : 5 à 100 mg/L, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (H₂ SO₄) : 0.2N, concentration de span 80 : 3% (en masse), diluant : Kérosène, extractant (D2EHPA) : 2.3 % (en masse), temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 300 tr/min).

L'impact de la concentration initiale en RAN, comprise entre 5 et 100 mg/L, sur le rendement d'élimination est examiné. La figure 47 montre qu'une concentration en RAN comprise entre 5 et 20 mg/L permet d'éliminer complètement le contaminant de la solution d'alimentation externe. L'efficacité d'extraction diminue légèrement lorsque la concentration en RAN augmente de 30 à 100 mg/L. En effet, les gouttelettes de solution réceptrice situées à la périphérie de l'émulsion se saturent plus rapidement à des concentrations élevées de contaminants dans la phase externe. À mesure que la concentration initiale augmente, les gouttelettes périphériques sont rapidement vidées de leur contaminant, forçant les molécules de RAN à pénétrer davantage dans le globule avant d'être extraites[97], [99]. Par conséquent, les longueurs des chemins de diffusion augmentent avec la concentration initiale de contaminant. De bons pourcentages et taux d'élimination ont souvent été obtenus sur toute la plage de concentrations de contaminants étudiée. Il s'agit d'un avantage significatif pour la capacité du système ELM à traiter l'eau contaminée par ce médicament.

3.2.14 Matrices naturelles

Dans le cadre de la vérification de l'efficacité de La technique de traitement ELM dans les milieux aquatiques naturelles. L'élimination d'ADT ainsi de RAN par ELM sont testés dans des matrices d'eau réelles telles que : l'eau de mer et l'eau minérale naturelle.

Les espèces qui composent la matrice aqueuse peuvent avoir un impact significatif sur l'élimination des contaminants. Ces constituants comprennent à la fois des minéraux et des matières organiques dissoutes. Cette étude examine l'effet de ces espèces sur la capacité de l'ELM à éliminer les substrats. En dissolvant le médicament dans de l'eau du robinet, de l'eau de mer et de l'eau minérale, l'impact de la matrice aqueuse sur l'élimination d'ADT de la phase d'alimentation ainsi que, sur l'extraction du Ran sont étudiés.

Les principales propriétés de l'eau minérale naturelle sont les suivantes : $Ca^{2+} = 68$ mg/L, $Mg^{2+} = 50$ mg/L, $Na^+ = 58$ mg/L, $K^+ = 2$ mg/L, $Cl^- = 81$ mg/L, $HCO_3^- = 376$ mg/L, $SO_4^{2-} = 65$ mg/L, $NO_3^- = 15$, salinité = 478 mg/L and pH= 7.5. Les principales caractéristiques de

l'eau de mer, prélevée à Oued Boukrat, Annaba, Algérie, sont les suivantes : Ca^{2+} = 400 mg/L, Mg^{2+} = 1300 mg/L, Na^+ = 11000 mg/L, Cl^- = 20000 mg/L, SO_4^{2-} = 3000 mg/L, salinité = 35000 mg/L and pH= 8.4).

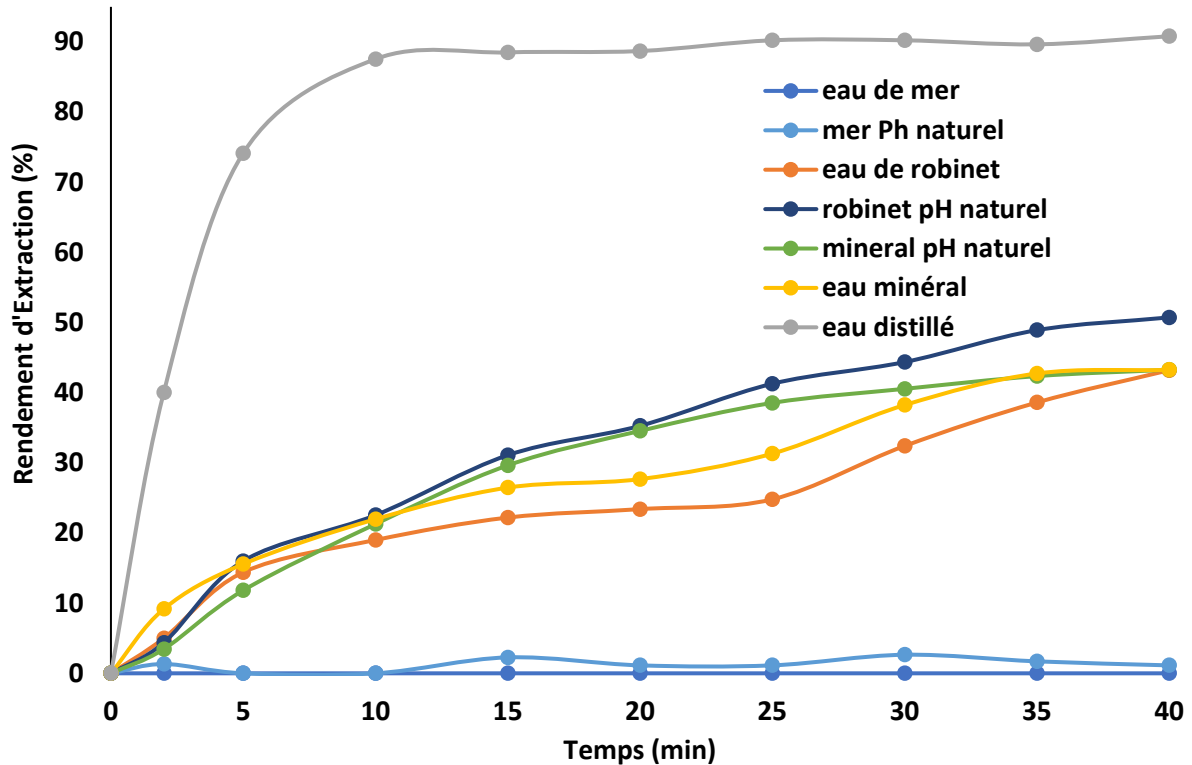


Figure 48: Effet de type de matrice sur l'extraction d'acide diatrizoïque.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 250 mL, rapport volumique de l'émulsion E/H sur la phase externe 20/250. Concentration initiale de DAT dans la phase externe 20 mg/L, Hydroxyde d'ammonium ($\text{NH}_4 \text{OH}$) dans la phase externe : pH 10, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (KCl) : 0.3N, concentration de span 80 : 3% (en masse), diluant : Kérosène, extractant (Aliquat 336) : 1 % (en masse), temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 250 tr/min).

Les figures 48 et 49 présentent les résultats obtenus de l'effet des matrices réelles sur l'efficacité d'extraction d'ADT et de RAN respectivement.

D'après les résultats illustrés sur la figure 48, le taux d'extraction d'ADT est dans l'ordre suivant : eau pure > eau de robinet à pH > eau de minérale à pH naturel > eau minérale à pH=10 > eau de robinet à pH=10. Le rendement de l'extraction de RAN est nul dans l'eau de mer à pH naturel et plus élevé dans l'eau pure (90.80%). Dans les autres sources l'efficacité de l'extraction d'ADT est de l'ordre de 40%, ceci est peut-être due à la présence de d'autres ions concurrents qui rentrent dans le mécanisme réactionnel.

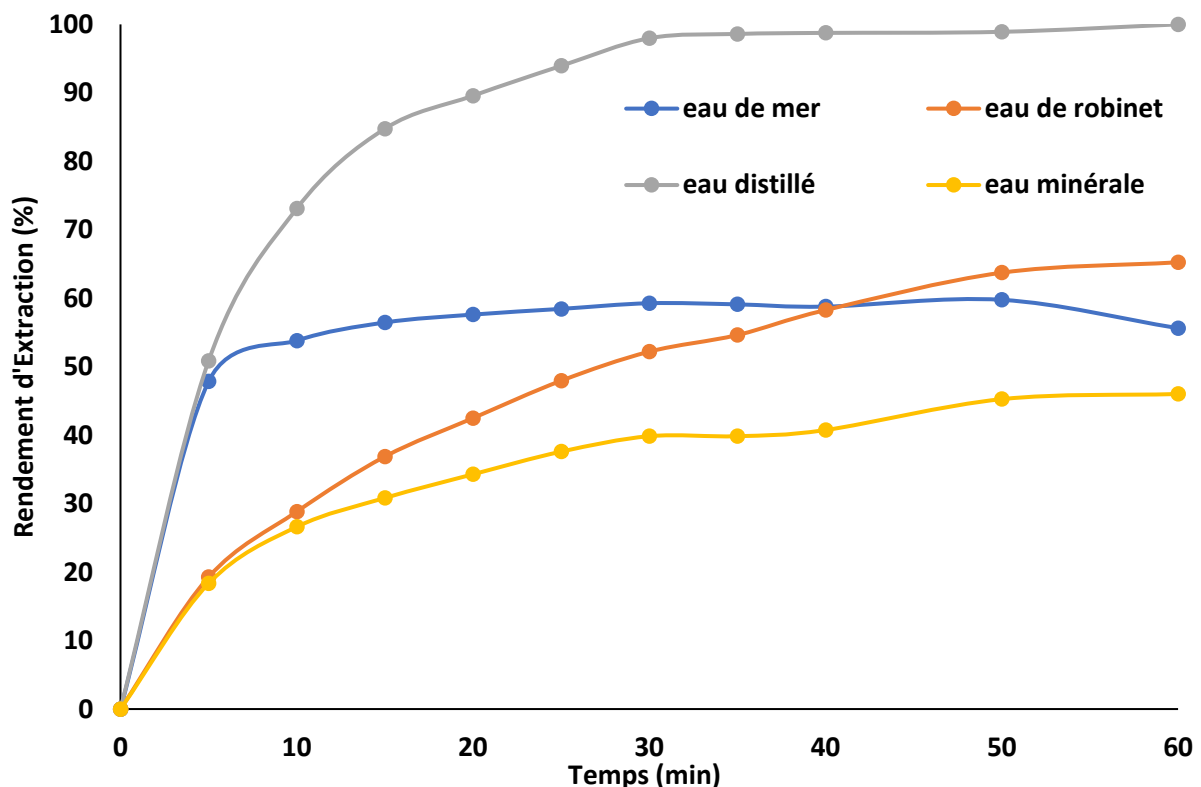


Figure 49: Effet de type de matrice sur l'extraction de Ranitidine.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 200 mL, rapport volumique de l'émulsion E/H sur la phase externe 20/200. Concentration initiale de RAN dans la phase externe 15 mg/L, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (H_2SO_4) : 0.2N, concentration de span 80 : 3% (en masse), diluant : Kérosène, extractant (D2EHPA) : 2.3 % (en masse), temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 300 tr/min).

La figure 49 : La concentration initiale pour les essais était de 15 mg/L. Les principales propriétés de l'eau de mer, de l'eau du robinet et de l'eau minérale sont répertoriées dans le tableau 1. Les résultats obtenus dans les différentes matrices sont présentés dans la figure 49. L'eau distillée a systématiquement une efficacité d'élimination supérieure à celle des matrices aqueuses naturelles. Lors de la première étape d'extraction, soit jusqu'à 40 minutes, l'élimination présente la tendance suivante : eau de mer > eau du robinet > eau minérale. Lors de la dernière étape, soit entre 40 et 60 minutes, l'élimination présente la tendance suivante : eau de mer > eau du robinet > eau minérale. Il semble que des recherches supplémentaires soient nécessaires pour étudier l'effet de divers ions sur l'efficacité d'élimination et expliquer les résultats obtenus dans une matrice aqueuse réelle.

3.2.15 Décapage

Le principal objectif du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée c'est la capacité de récupérer le substrat ainsi le recyclage de la membrane pour un nouvel usage.

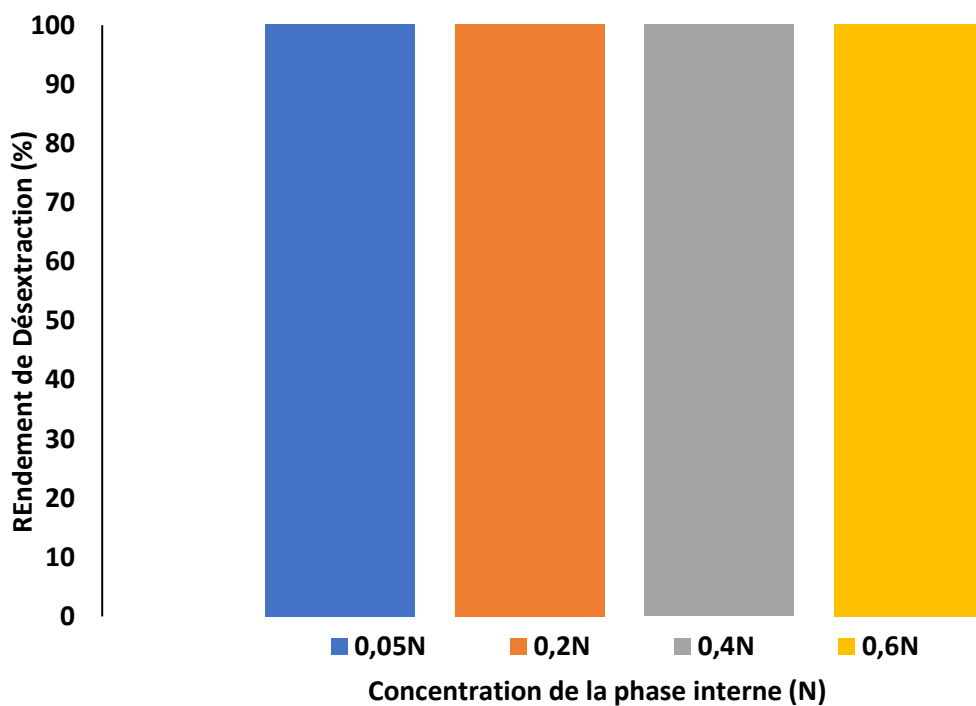


Figure 50: Effet de concentration de la phase interne sur la désélection de Ranitidine.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 200 mL, rapport volumique de l'émulsion E/H sur la phase externe 20/200. Concentration initiale de RAN dans la phase externe 15 mg/L, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (H_2SO_4) : 0.05 à 0.6 N, concentration de span 80 : 3% (en masse), diluant : Kérosène, extractant (D2EHPA) : 2.3 % (en masse), temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 300 tr/min).

L'effet de concentration de la phase interne sur l'élimination et l'efficacité de récupération de soluté dans les deux système ELM est examiné.

L'un des facteurs les plus importants pour la stabilité de l'émulsion et l'élimination des médicaments est la concentration en acide sulfurique dans la phase aqueuse réceptrice. La figure 50 illustre l'effet de la concentration de H_2SO_4 dans la phase de décapage sur le rendement de desextraction de RAN. Le Taux de récupération est de l'ordre de 100% quel que soit la concentration de la phase interne en H_2SO_4 . A des concentrations élevées (supérieur à 0.2N) de l'acide sulfurique, en remarque l'apparition du phénomène de gonflement de l'émulsion à cause de la différence de la force ionique entre les phases interne et externe, ce qui favorise le passage de l'eau vers la phase réceptrice, ce qui entraîne la diminution de l'efficacité de l'extraction. La très bonne stabilité de l'émulsion et l'efficacité de l'extraction suggèrent que 0,2N est la concentration optimale.

La figure 51 présente l'effet de la concentration de KCl dans la phase réceptrice sur le rendement de desextraction d'ADT. Le taux de décapage d'ADT est de l'ordre de 96.8% avec 0.2 et 0.3 N en KCl dans la phase interne au-delà, la récupération d'ADT diminue. A cause de, la fuite de volume de la phase interne provoqué par la rupture de l'émulsion. Par conséquence, 0.2 N en H_2SO_4 ainsi 0.3N en KCl sont choisis comme étant les meilleures concentrations dans la phase réceptrice en raison de la très bonne stabilité de l'émulsion et de l'excellente efficacité de décapage sont achevée.

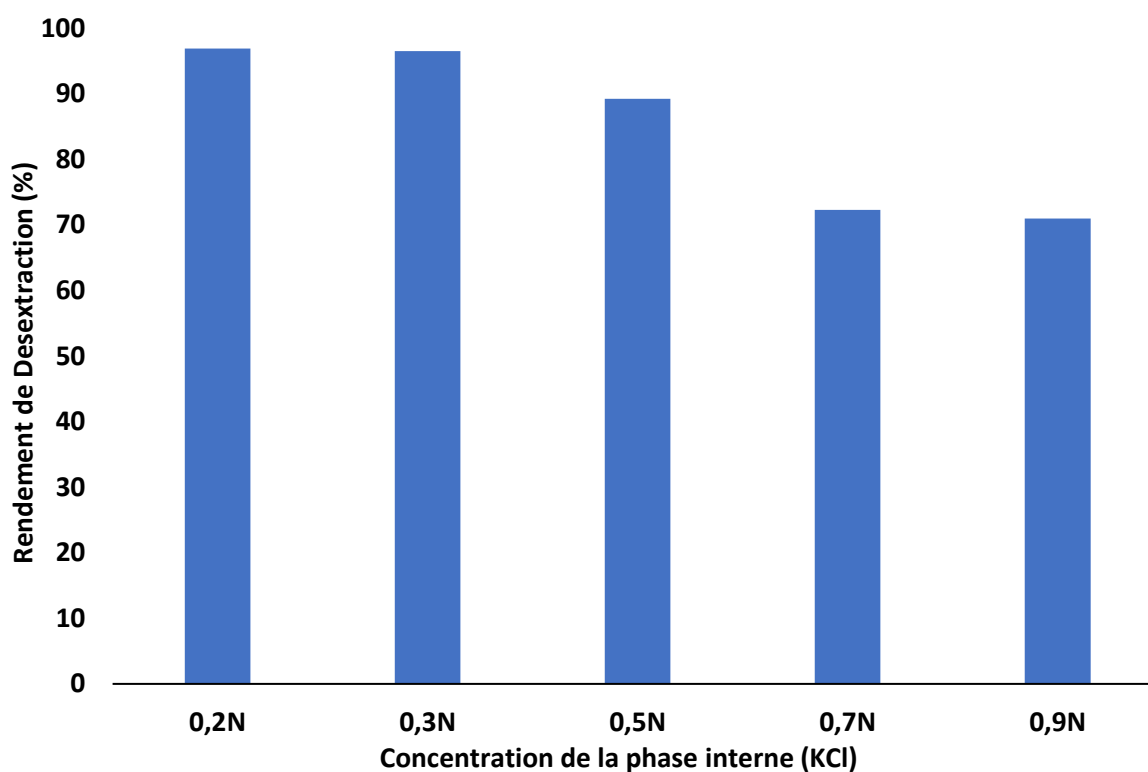


Figure 51: Effet de la concentration de la phase interne sur la dés extraction d'acide diatrizoïque.

(Conditions expérimentales : volume de l'émulsion : 20 mL, volume de la phase externe : 250 mL, rapport volumique de l'émulsion E/H sur la phase externe 20/250. Concentration initiale de DAT dans la phase externe 20 mg/L, Hydroxyde d'ammonium ($\text{NH}_4 \text{OH}$) dans la phase externe : pH 10, rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1/1, concentration de la phase interne (KCl) : 0.2 à 0.9 N, concentration de span 80 : 3% (en masse), diluant : Kérosène, extractant (Aliquat 336) : 1 % (en masse), temps d'émulsification : 4 min, Vitesse d'émulsification : 20,000 tr/min, Vitesse d'agitation : 250 tr/min).

Conclusion

Conclusion

La pollution aquatique désigne l'ensemble des rejets de composés toxiques et des substances émergents que l'homme libère dans l'écosphère. Les eaux sont vulnérables à plusieurs sources de pollution, en mettant l'accent sur les polluants pharmaceutiques, d'un côté, d'origine identifiable provenant des rejets industriels pharmaceutiques et les rejets des hôpitaux, d'un côté indirectement, les ruissellements de certains micropolluants issus de activités intensives citant l'élevage et l'aviculture et aussi les rejets domestiques.

Un agent diurétique comme le furosémide (FSM ou FM), un agent antihistaminique comme le Ranitidine (RAN) ainsi un agent de contraste comme l'Acide Diatrizoïque (ADT) sont retrouvés dans divers milieux aquatiques en teneur observable qui tire la sonnette d'alarme. Actuellement, ces substances sont considérées comme des polluants émergents, d'où leur toxicité directe est inconnue. Néanmoins, leurs sous-produits exercent une influence dangereuse sur les êtres vivants.

L'extraction par membrane liquide émulsionnée est un procédé de séparation équivalent à un processus de transfert de matière. C'est une technique très avantageuse par rapport à sa mise en œuvre relativement facile, sa capacité d'extraire et de concentrer dans un petit volume, applicable sur nombreux éléments et son aptitude de recycler la membrane pour plusieurs traitements successifs. Cette méthode fiable et robuste pour l'isolement des traces fines et importantes de substances.

Ce manuscrit, est pour objectif d'explorer le procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée pour éliminer Furosémide, Ranitidine et Acide Diatrizoïque présentés sous forme de trace dans les milieux aquatiques.

Dans cette étude, nous soulignons deux types de transfert, dont les effets des paramètres expérimentaux au cours du processus d'extraction du polluant est examiné, à savoir :

Transfert facilité est employé dans l'extraction de FM. En milieu acide de pH 2.5. Un taux d'extraction et de piégeage est de l'ordre de 100% pour une composition adéquate d'émulsion : 5% en Span80, Hexane, 0.01N NaOH comme phase interne.

Le transfert facilité par un catalyseur de transport est exercé dans l'extraction de RAN ainsi ADT. Un enlèvement de 90.80% d'ADT est obtenue à partir d'une solution alcaline de pH 10 pour une constitution optimale de système d'émulsion : 3% en Span80 et 1% en Aliquat336 dissoutes dans le Kérosène et 0.3N de KCl comme phase de décapage. Une élimination de 100% de RAN est achevée pour une construction d'émulsion bien optimisé : de Kérosène contenant une fraction massique de 3% en Span 80 et une fraction de 2.3% en D2EHPA, une phase interne acide 0.2N en H₂SO₄. Un taux de décapage de l'ordre de 100% et 96.53% pour le RAN et l'ADT respectivement est acquérir.

D'un point de vue économique de produit et d'énergie : un rapport de traitement 20/200 pour l'extraction de FM et de RAN, un rapport de 20/250 pour l'élimination d'ADT sont choisis. Un rapport équivolumentique (1/1) entre la phase aqueuse et la membrane est établi dans la préparation des trois systèmes d'émulsion correspond aux trois polluants. Une vitesse et un temps d'émulsification de 20000 tr/min et 4 min sont distingués et prouvés comme optimum dans ce procédé, pour obtenir une émulsion suffisamment stable de nombre et de taille de gouttelette bien déterminé qui assure une surface de contact très élevé et qui abaisse le phénomène de cohésion des gouttelettes. Une bonne dispersion de globule de taille adéquate sont assurés par l'application d'une vitesse d'agitation de 200tr/min, 250 tr/min et 300 tr/min dans l'élimination de FM, de DTA et de RAN respectivement, à partir de la solution d'alimentation, de plus le phénomène de gonflement est réduit.

A l'échelle réelle, le procédé d'extraction est applicable sur les matrices naturelles contaminé comme l'eau de mer, l'eau minérale et l'eau de robinet. Une efficacité d'extraction de FM est supérieure à 94% dans les matrices précédentes. Un rendement de récupération de RAN et DTA relativement moyen de l'ordre de 40% dans l'alimentation naturelle.

References

- [1] T. Rasheed, M. Bilal, F. Nabeel, M. Adeel, and H. M. N. Iqbal, "Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment," *Environ Int*, vol. 122, no. November 2018, pp. 52–66, 2019, doi: 10.1016/j.envint.2018.11.038.
- [2] I. Gasmi, "Contrôle paramétrique et intensification de la dégradation des polluants émergents en phase aqueuse par Sonochimie, Galvano-Fenton et Sono-Galvano-Fenton," 2022.
- [3] "Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques-Synthèse documentaire-BOCALY Melissa," 2010.
- [4] É. Boné, "Foi, science et avenir," *Revue théologique de Louvain*, vol. 10, no. 4, pp. 413–441, 1979, doi: 10.3406/thlou.1979.1729.
- [5] É. Boné, "Foi, science et avenir," *Revue théologique de Louvain*, vol. 10, no. 4, pp. 413–441, 1979, doi: 10.3406/thlou.1979.1729.
- [6] P. Katell, "Synthèse des connaissances sur la présence de substances médicamenteuses dans les milieux aquatiques En France et dans quelques pays," 2013.
- [7] "Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques-Synthèse documentaire-BOCALY Melissa," 2010.
- [8] I. Gasmi, "Contrôle paramétrique et intensification de la dégradation des polluants émergents en phase aqueuse par Sonochimie, Galvano-Fenton et Sono-Galvano-Fenton," 2022.
- [9] P. Katell, "Synthèse des connaissances sur la présence de substances médicamenteuses dans les milieux aquatiques En France et dans quelques pays," 2013.
- [10] "furosémide toxicité".
- [11] M. Isidori, A. Nardelli, A. Parrella, L. Pascarella, and L. Previtiera, "A multispecies study to assess the toxic and genotoxic effect of pharmaceuticals: Furosemide and its photoproduct," *Chemosphere*, vol. 63, no. 5, pp. 785–793, 2006, doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.07.078.
- [12] J. Oppel, G. Broll, D. Löffler, M. Meller, J. Römbke, and T. Ternes, "Leaching behaviour of pharmaceuticals in soil-testing-systems: A part of an environmental risk assessment for groundwater protection," *Science of the Total Environment*, vol. 328, no. 1–3, pp. 265–273, 2004, doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.02.004.
- [13] V. L. Cunningham, S. P. Binks, and M. J. Olson, "Human health risk assessment from the presence of human pharmaceuticals in the aquatic environment," *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, vol. 53, no. 1, pp. 39–45, 2009, doi: 10.1016/j.yrtph.2008.10.006.
- [14] C. Viguié, *l'alimentation à découvert*. 2017. doi: <https://doi.org/10.4000/books.editions-cnrs.10428>.
- [15] R. Des and P. D. E. Contraste, "O m m i s s i o n d e l a," no. 2012, pp. 1–14, 2013.

- [16] M. Isidori, A. Nardelli, A. Parrella, L. Pascarella, and L. Previtiera, "A multispecies study to assess the toxic and genotoxic effect of pharmaceuticals: Furosemide and its photoproduct," *Chemosphere*, vol. 63, no. 5, pp. 785–793, 2006, doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.07.078.
- [17] M. T. Elias, J. Chandran, U. K. Aravind, and C. T. Aravindakumar, "Oxidative degradation of ranitidine by UV and ultrasound: Identification of transformation products using LC-Q-ToF-MS," *Environmental Chemistry*, vol. 16, no. 1, pp. 41–54, 2019, doi: 10.1071/EN18155.
- [18] R. L. Boeglin J, *Pollution industrielle de l'eau: caractérisation, classification, mesure, Technique de l'ingénieur*. 2007.
- [19] Y. Y. Huang Y, "Adsorption of phenol with modified rectorite from aqueous solution," *Chemical Engineering*, vol. 141, pp. 1–8, 2008.
- [20] M. Djenouhat, "Préparation assistée par ultrasons des émulsions eau-dans-l'huile (E/H): Application à l'élimination des colorants cationiques présents dans l'eau par membrane liquide émulsionnée," Université d'ANNABA, 2007.
- [21] S. H. Techobanoglous G, Burton F, *Wastewater Engineering treatment and reuse*. New York, USA, 2003.
- [22] R. L. Boeglin J, *Inventory de traitement des eaux résiduaires, Technique de l'ingénieur J3*.
- [23] Sullivan P, Nemerow N, Agardy F, *Environmental Engineering: Water, Wastewater, Soil and Groundwater Treatment and Remediation*. New Jersey, USA, 2009.
- [24] K. H. Koprivanc N, "Hazardous organic pollutants in colored wastewaters," *Nova Science Publishers*, pp. 1–4, 2009.
- [25] Lin, "US," 1968
- [26] Chan K, "Selective emulsion liquid membrane extraction of silver from liquid photographic waste industries," Université de Technologie de Malysia, 2006.
- [27] S. K. Volk W, "Extraction of Free Phenols from Blood by a Liquid Membrane Enzyme Reactor," *Membrane Science*, vol. 11, pp. 333–347, 1982.
- [28] Daas A, "Élimination des colorants anioniques et d'un perturbateur endocrinien en milieu aqueux par une technique d'extraction avancée," Université Badji Mokhtar Annaba, 2010.
- [29] Kargari A, "Role of Emulsifier in the Extraction of Gold (III) Ions from Aqueous Solutions Using the Emulsion Liquid Membrane Technique," in *Desalination*, 2004, pp. 237–247.
- [30] B. M. Annaba and U. Badji Mokhtar -Annaba, "Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique وزارة التعليم العالي والبحث العلمي جامعة باجي مختار-عنابة" ".
- [31] N. Benyahia, "Séparation de Bi(III) et Pb(II) par membrane liquide émulsionnée. Optimisation et modélisation du procédé," Université de Badji Mokhtar, Telemcen, 2015.
- [32] B. H. Gurel L, "Investigation of Organic Matter Release in Emulsion Liquid Membrane Treatments," *Journal of Engineering and Environmental Science*, vol. 31, pp. 265–272, 2007.
- [33] S. P. Fournier-Salaum M, "Influence of operating parameters on chromic ions removal from aqueous solution by liquid membranes," *Desalination*, vol. 249, pp. 549–553, 2009.

-
- [34] Patnaik P, "Liquid Emulsion Membranes: Principles, Problems and Applications in fermentation Processes," *Biotechnology Advances*, vol. 13, pp. 175–208, 1995.
- [35] M. M. Bukhari N, Chaudry M, "Cobalt (II) transport through triethanolaminecyclohexanone supported liquid membranes," *J Memb Sci*, vol. 234, pp. 157–165, 2004.
- [36] Kargari A, "Role of Emulsifier in the Extraction of Gold (III) Ions from Aqueous Solutions Using the Emulsion Liquid Membrane Technique," in *Desalination*, 2004, pp. 237–247.
- [37] Ata O, "Modelling of copper ion transport through supported liquid membrane containing LIX 984," *Hydrometallurgy*, vol. 77, pp. 269–277, 2005.
- [38] S. P. Fournier-Salaum M, "Influence of operating parameters on chromic ions removal from aqueous solution by liquid membranes," *Desalination*, vol. 249, pp. 549–553, 2009.
- [39] E. L. Alexandrova S, Saboni A, Boyadzhev L, Mouhab N, "Récupération de substances par pertraction à films tournants," *Chemical Engineering journal*, vol. 79, pp. 155–163, 2000.
- [40] Larpent. C, *Tensioactifs*. 1995.
- [41] G. W. Perera M, "Use of Emulsion Liquid Membrane Systems in Chemical and Biotechnological Separations," *Taylor and Francis*, pp. 709–740, 2009.
- [42] Daas A, "Élimination des colorants anioniques et d'un perturbateur endocrinien en milieu aqueux par une technique d'extraction avancée," Université Badji Mokhtar Annaba, 2010.
- [43] Mesli M, "Séparation et pré-concentration du Pb(II) et du Cu(II) par la technique de membrane liquide émulsionnée (MLE)," université de Abou Bekr Belkaid Telemcene, 2012.
- [44] Mesli M, "Séparation et pré-concentration du Pb(II) et du Cu(II) par la technique de membrane liquide émulsionnée (MLE)," université de Abou Bekr Belkaid Telemcene, 2012.
- [45] C. J. Poux M, *Procédés d'émulsification-Techniques et appareillage*. 2004.
- [46] Patnaik P, "Liquid Emulsion Membranes: Principles, Problems and Applications in fermentation Processes," *Biotechnology Advances*, vol. 13, pp. 175–208, 1995.
- [47] T. E. Cheremissionoff N, "Oil-water separation technology, Encyclopedia of Environmental Control Technology," *Gulf Publishing Company*, 1976.
- [48] M. F. Canizares P, "Evaluation of a simple batch distillation for treating wastes from metal working industries," *Journal of Chimical Technology and Biotechnology*, vol. 79, pp. 533–539, 2004.
- [49] Rostan P, *le procédé de traitement des Huiles Solubles par Ultrafiltration*. 1977.
- [50] Maurel A, "Techniques séparatives à membrane," in *Technique de l'ingénieur*, 1993, ch. Traité gén, p. J2790.
- [51] Y. S. Ha J, "Breakup of a Multiple Emulsion in a Uniform Electric Field," *J Colloid Interface Sci*, vol. 213, pp. 92–100, 1999.
- [52] Vandevenne, "Procédés de traitement des émulsions usées d'huile soluble," *la technique de l'eau et l'assainissement*, vol. 328, pp. 27–45, 1978.

-
- [53] M. P. Alexander D, "Evaluation of a treatment system for spent machine coolants and oily wastewater," *wast conf*, pp. 41–47, 1989.
- [54] M. P. Cen M, Yang M, "Influence of ph on the stability of Water in Oil emulsions stabilized by seplittable surfactant," *Colloid and surface: APhysicochemical and Engeneering Aspect*, vol. 170, pp. 173–179, 2000.
- [55] M. A. O. H. Manteil, Y. Péchard, N. Oturan, "A review on efficiency and cost effectiveness of electro and bio-electro-Fenton processes: Application to the treatment of pharmaceutical pollutants in water," *Chem. Eng*, vol. J336, 2018.
- [56] K. V. J.Roth, R.S.Rapaka, "An HPLC Procedure for the Analysis of Furosemide in of Furosemide Tablets and Furosemide Injection," *Anal.latters*, vol. 13, pp. 1013–1030, 2007, doi: <https://doi.org/10.1080/00032718108081445>.
- [57] J. G. J. Besse, "Human pharmaceuticals in surface waters Implementation of a prioritization methodology and application to the French situation," *Toxical.Lett*, vol. 176, pp. 104–123, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2007.10.012>.
- [58] "furosémide toxicité".
- [59] "POF du furosémide".
- [60] S. B. D. Geneviève, "Les pérturbateurs endocréniens : un enjeux sanitaire pourleE XXIème siècle," *Air Pur*, vol. 79, p. 9, 2010.
- [61] V. L. T. C. Mimeault, A.J. Woodhouse, X.S. Miao, C.D. Metcalfe, T.W. Moon, "The human lipid regulator, gemfibrozil bioconcentrates and reduces testosterone in the goldfish, *Carassius auratus*," *Aquat. Toxical*, vol. 13, pp. 44–54, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.01.009>.
- [62] "MONOGRAPHIE DE PRODUIT Pr."
- [63] "MONOGRAPHIE DE PRODUIT Pr."
- [64] E. Medicines Agency, "Suspension of ranitidine medicines in the EU."
- [65] M. Husson, "Produits de contraste iodés et barytés pour radiographie et tomodensitométrie En bref," p. 6.
- [66] R. Des and P. D. E. Contraste, "O m m i s s i o n d e l a," no. 2012, pp. 1–14, 2013.
- [67] S. Chaouchi and O. Hamdaoui, "Acetaminophen extraction by emulsion liquid membrane using Aliquat 336 as extractant," *Sep Purif Technol*, vol. 129, pp. 32–40, 2014, doi: [10.1016/j.seppur.2014.03.021](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.03.021).
- [68] S. Chaouchi and O. Hamdaoui, "Acetaminophen extraction by emulsion liquid membrane using Aliquat 336 as extractant," *Sep Purif Technol*, vol. 129, pp. 32–40, 2014, doi: [10.1016/j.seppur.2014.03.021](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.03.021).
- [69] A. Taamallah, O. Hamdaoui, K. Kerboua, and A. Alghyamah, "Extraction of cerium(lii) ions from dilute aqueous solutions by emulsion liquid membrane: Effects of operating conditions, salts and natural water matrices," *Desalination Water Treat*, vol. 238, pp. 218–230, 2021, doi: [10.5004/dwt.2021.27820](https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27820).

- [70] S. Chaouchi and O. Hamdaoui, "Extraction of endocrine disrupting compound propylparaben from water by emulsion liquid membrane using trioctylphosphine oxide as carrier," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 22, pp. 296–305, 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2014.07.023.
- [71] A. Dâas and O. Hamdaoui, "Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs ibuprofen and ketoprofen from water by emulsion liquid membrane," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 21, no. 3, pp. 2154–2164, 2014, doi: 10.1007/s11356-013-2140-9.
- [72] A. Dâas and O. Hamdaoui, "Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs ibuprofen and ketoprofen from water by emulsion liquid membrane," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 21, no. 3, pp. 2154–2164, 2014, doi: 10.1007/s11356-013-2140-9.
- [73] S. Chaouchi and O. Hamdaoui, "Extraction of Priority Pollutant 4-Nitrophenol from Water by Emulsion Liquid Membrane: Emulsion Stability, Effect of Operational Conditions and Membrane Reuse," *J Dispers Sci Technol*, vol. 35, no. 9, pp. 1278–1288, 2014, doi: 10.1080/01932691.2013.844704.
- [74] S. Chaouchi and O. Hamdaoui, "Extraction of endocrine disrupting compound propylparaben from water by emulsion liquid membrane using trioctylphosphine oxide as carrier," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 22, pp. 296–305, 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2014.07.023.
- [75] S. Chaouchi and O. Hamdaoui, "Extraction of Priority Pollutant 4-Nitrophenol from Water by Emulsion Liquid Membrane: Emulsion Stability, Effect of Operational Conditions and Membrane Reuse," *J Dispers Sci Technol*, vol. 35, no. 9, pp. 1278–1288, 2014, doi: 10.1080/01932691.2013.844704.
- [76] H. Kortejärvi¹ · M. Yliperttula¹ · J.B. Dressman² · ... · K.K. Midha⁴ · V.P. Shah⁵ · D.M. Barends, "Biowaiver monographs for immediate release solid oral dosage forms: Ranitidine hydrochloride," *Pharmaceutical science*, vol. 94, no. 8, 2005.
- [77] "MONOGRAPHIE DE PRODUIT Comprimés de ranitidine USP 150 mg et 300 mg de ranitidine (sous forme de chlorhydrate de ranitidine)," 2022.
- [78] G. W. Perera M, "Use of Emulsion Liquid Membrane Systems in Chemical and Biotechnological Separations," *Taylor and Francis*, pp. 709–740, 2009.
- [79] M. Lacheheb, O. Hamdaoui, M. Alrashed, and I. Gasmi, "Removal of furosemide from water by emulsion liquid membrane : Influence of experimental conditions and real water matrices," *Journal of Engineering Research*, no. March, 2024, doi: 10.1016/j.jer.2024.03.016.
- [80] D. H. Mortaheb R, Amini M, Sadeghian F, Moukhtarani B, "Study on a new surfactant for removal of phenol from wastewater by emulsion liquid membrane," *J Hazard Mater*, vol. 160, pp. 582–588, 2008.
- [81] A. Dâas and O. Hamdaoui, "Extraction of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane," *J Memb Sci*, vol. 348, no. 1–2, pp. 360–368, 2010, doi: 10.1016/j.memsci.2009.11.026.
- [82] M. Chiha, M. H. Samar, and O. Hamdaoui, "Extraction of chromium (VI) from sulphuric acid aqueous solutions by a liquid surfactant membrane (LSM)," *Desalination*, vol. 194, no. 1–3, pp. 69–80, 2006, doi: 10.1016/j.desal.2005.10.025.

-
- [83] A. Dâas and O. Hamdaoui, "Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane," *J Hazard Mater*, vol. 178, no. 1–3, pp. 973–981, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.02.033.
- [84] S. Chaouchi and O. Hamdaoui, "Acetaminophen extraction by emulsion liquid membrane using Aliquat 336 as extractant," *Sep Purif Technol*, vol. 129, pp. 32–40, 2014, doi: 10.1016/j.seppur.2014.03.021.
- [85] A. Dâas and O. Hamdaoui, "Extraction of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane," *J Memb Sci*, vol. 348, no. 1–2, pp. 360–368, 2010, doi: 10.1016/j.memsci.2009.11.026.
- [86] C. R. Tereza M, Reis A, "Modelling of zinc extraction from sulphate solutions with bis (2-ethylhexyl) thiophosphoric acid by emulsion liquid membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 237, pp. 97–107, 2004.
- [87] S. M. Kargari A, Kaghazchi T, Souleimani M, "Batch extraction of gold(III) ions from aqueous solutions using emulsion liquid membrane via facilitated carrier transport," *Desalination*, vol. 62, pp. 97–107, 2004.
- [88] R. Algerienne *et al.*, "LES LIQUIDES IONIQUES & LE D2EHPA/TBP DANS L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DE Zn(II), Cd(II) & Hg(II)," 2012.
- [89] F. N. Takahiko K, Masahiro G, "Separation of platinum and palladium by liquid surfactant membranes utilizing a novel bi-functional surfactant," *J Memb Sci*, vol. 120, pp. 77–88, 1996.
- [90] H. U. Heidler J, "Mass balance assessment of triclosan removal during conventional sewage treatment," *Chemosphere*, vol. 66, pp. 362–369, 2007.
- [91] T. E. Bazin I, Gadal A, "Hydroxyl Benzoate Preservatives (Parabens) in the Environment: Data for Environmental Toxicity Assessment," *Environmental Pollution*, vol. 16, p. 245-257, 2010.
- [92] H. A. Ng S, Jayakumar S, "Performance Evaluation of Organic Emulsion Liquid Membrane on Phenol Removal," *J Hazard Mater*, vol. 184, pp. 255–260, 2010.
- [93] M. Djenouhat, "Préparation assistée par ultrasons des émulsions eau-dans-l'huile (E/H): Application à l'élimination des colorants cationiques présents dans l'eau par membrane liquide émulsionnée," Université d'ANNABA, 2007.
- [94] A. Dâas and O. Hamdaoui, "Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs ibuprofen and ketoprofen from water by emulsion liquid membrane," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 21, no. 3, pp. 2154–2164, 2014, doi: 10.1007/s11356-013-2140-9.
- [95] A. Fetimi *et al.*, "Optimization and prediction of safranin-O cationic dye removal from aqueous solution by emulsion liquid membrane (ELM) using artificial neural network-particle swarm optimization (ANN-PSO) hybrid model and response surface methodology (RSM)," *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 5, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105837.
- [96] D. A. M. S. A. A. H. M. H. O. et al. Fetimi A, "Predicting emulsion breakdown in the emulsion liquid membrane process: Optimization through response surface methodology and a particle swarm artificial neural network.," *Chem Eng Process*, 2022.

-
- [97] M. Lecheheb, O. Hamdaoui, and M. Alrashed, "Impacts of experimental parameters and natural water matrix on the elimination of ranitidine from water by emulsion liquid membrane," *Desalination Water Treat*, vol. 320, Oct. 2024, doi: 10.1016/j.dwt.2024.100702.
- [98] L. K. Lee C, Chang H, Ahn S, "Mathematical modeling of silver extraction by an emulsion liquid membrane process," *J Memb Sci*, vol. 114, pp. 171–185, 1996.
- [99] M. Djenouhat, O. Hamdaoui, M. Chiha, and M. H. Samar, "Ultrasonication-assisted preparation of water-in-oil emulsions and application to the removal of cationic dyes from water by emulsion liquid membrane. Part 2. Permeation and stripping," *Sep Purif Technol*, vol. 63, no. 1, pp. 231–238, 2008, doi: 10.1016/j.seppur.2008.05.005.

Résumé

Dans ce travail, cette technique est utilisée pour éliminer en premier temps le Furosémide (FM) par un transport de type I, ensuite le Ranitidine (RAN) et au final l'Acide Diatrizoïque (ADT) par un type de transport II.

Un système ELM est mis en place pour l'extraction et la concentration de FSM à partir de solutions aqueuses à faible pH. L'effet des paramètres expérimentaux sur le processus d'extraction du FM est examiné. Un volume de 20mL de l'émulsion est constitué de : diluant : hexane, tensioactif Span 80 : 5 % (p/p), concentration de la solution de stripping interne (NaOH) : 0,01 N, Rapport volumique de phase interne/phase organique rapport : 1/1, rapport de traitement : 20/200, pH de la phase d'alimentation : 2,5, vitesse d'agitation : 200 tr/min sont les paramètres expérimentaux idéaux pour augmenter le taux et l'efficacité d'extraction. En 20 minutes, toutes les molécules FM sont complètement éliminées de la phase d'alimentation externe de l'ordre de 100%. La technique ELM est une méthode très prometteuse pour extraire les FM de différentes matrices naturelles.

Deux systèmes ELM de même type de transport, transport facilité sont mis en œuvre pour éliminer le RAN ainsi que l'ADT des solutions aqueuses. Le premier système ELM, est élaboré à l'extraction et la récupération de RAN en solution aqueuse. Cet appareil se compose d'acide sulfurique comme solution réceptrice interne, de kérosène comme diluant, de Span 80 comme émulsifiant et de D2EHPA comme agent d'extraction. Une émulsion métastable avec élimination complète du médicament, c'est à dire 100%, de la solution aqueuse contaminée est obtenue après 60 minutes à une concentration d'émulsifiant de 3 % (en masse), une concentration d'agent d'extraction de 3,2 % (en masse), du kérosène comme diluant, une concentration de la solution réceptrice interne de 0,2 N d'acide sulfurique, une vitesse d'émulsification de 20 000, un temps d'émulsification de 4 minutes, une vitesse d'agitation de 300 tr/min, un rapport volumique de la solution réceptrice à la membrane liquide de 1/1, un rapport volumique de traitement 20/200 et une concentration initiale en RAN \leq 20 mg/L. Une excellente efficacité d'extraction est obtenue, même dans l'intervalle initial de concentration en

RAN de 5 à 100mg/L. La perméation du RAN à partir de diverses matrices aqueuses réelles est également étudiée. Pour l'extraction du RAN de l'eau, le système ELM mis en œuvre offre une technique de séparation avancée intéressante.

La deuxième structure ELM, pour enlever l'ADT des milieux aquatiques, est formé de deux phases. Une phase organique se compose d'un agent surfactant : Span 80 (3% (en masse)), Kérosène come diluant et Aliquat 336 (1% (en masse)) comme transporteur. Une phase aqueuse réceptrice en KCl de concentration 0.3N, un rapport volumique binaire est introduit entre la membrane et la phase interne aqueuse, rapport de traitement E/H : 20/250, le temps et la vitesse d'émulsification est respectivement : 4 min, 20,000 tr/min et la vitesse d'agitation : 250 tr/min). L'impact de ces paramètres expérimentaux sur l'efficacité d'éliminer l'ADT sont bien examinés. Le rendement de décapage de la molécule ADT est excellent de l'ordre de 100%, ce qui démontre la capacité remarquable et sélective d'MLE d'éliminer et récupérer les eaux chargées en ADT.

Abstract:

In this work, this technique is used to first eliminate Furosemide (FM) by a type I transport, followed by Ranitidine (RAN) and finally Diatrizoid Acid (ADT) by a type of transport II.

An ELM system was implemented for the extraction and concentration of FSM from low pH aqueous solutions. The effect of experimental parameters on the FSM extraction process was examined. The emulsion was made by: diluent as hexane, surfactant Span 80 5% (w/w), internal stripping solution concentration (NaOH): 0.01 N, volume ratio of internal phase/organic phase: 1/1, solution volume ratio of emulsion/external: 20/200, feed phase pH: 2.5, stirring speed: 200 rpm are the ideal experimental parameters to increase the extraction rate and efficiency. Within 20 min, all FSM molecules were completely eliminated from the external feed phase using the optimal operating settings. The ELM technique is a very promising method for extracting FSM from real water matrices.

Two ELM systems of the same type of transport, facilitated transport, are implemented to remove RAN and ADT from aqueous solutions. The first ELM system is designed for the extraction and recovery of Ran in aqueous solution. This device consists of sulfuric acid as the internal receiving solution, kerosene as the diluent, Span 80 as the emulsifier and D2EHPA as the extraction agent. A metastable emulsion with complete, i.e., 100%, drug removal from the contaminated aqueous solution is obtained after 60 minutes at an emulsifier concentration of 3% (by mass), an extractant concentration of 3.2% (by mass), kerosene as a diluent, an internal receptor solution concentration of 0.2 N sulfuric acid, an emulsification rate of 20,000, an emulsification time of 4 minutes, a stirring speed of 300 rpm, a volume ratio of receptor solution to liquid membrane of 1/1, a volume ratio of emulsion to feed solution of 20/200, and an initial RAN concentration of ≤ 20 mg/L. Excellent extraction efficiency was achieved even in

the initial RAN concentration range of 5 to 100 mg/L. The permeation of RAN from various real aqueous matrices was also studied. For the extraction of RAN from water, the implemented ELM system offers an interesting advanced separation technique. The second ELM structure, for removing ADT from aquatic environments, is formed by two phases. An organic phase consists of a surfactant: Span 80 (3% (by mass)), Kerosene as diluent and Aliquat 336 (1% (by mass)) as carrier. A receiving aqueous phase in KCl of concentration 0.3N, a binary volume ratio is introduced between the membrane and the internal aqueous phase, W/O treatment ratio: 20/250, the time and the emulsification speed are respectively: 4 min, 20,000 rpm and the stirring speed: 250 rpm). The impact of these experimental parameters on the efficiency of removing ADT are well examined. The stripping efficiency of the ADT molecule is excellent in the order of 100%, which demonstrates the remarkable and selective capacity of ELM to remove and recover DTA-laden waters.

Key words: ELM, transport type I and II., DTA, FM, RAN, Effectiveness.

الملخص:

. في هذا العمل، يتم استخدام هذه التقنية للقضاء على الفوروسيميد (FM) أولاً عن طريق النقل من النوع الأول، يليه رانيتيدين (RAN) وأخيراً حمض دياتريزويد (ADT) عن طريق نوع من النقل الثاني.

تم إنشاء نظام الغشاء السائل المستحلب لاستخراج وتركيز الفوروسيميد من المحاليل المائية ذات الويط قاعدي. يتم فحص تأثير العوامل التجريبية على عملية استخراج FM. حجم محلول التغذية الخارجي: 200 مل، المذيب العضوي: هكسان، تركيز خافض للتوتر السطحي: 5٪، حجم المستحلب: 20 مل، تركيز محلول الماء الداخلي (NaOH): 0.01 N، نسبة حجم الطور الداخلي/ حجم الطور العضوي: 1/1 وقت الاستحلاب: 4 دقائق، سرعة الاستحلاب: 20000 دورة في الدقيقة، سرعة التحريك: تم تحسين 200 دورة في الدقيقة. في 20 دقيقة، يتم التخلص تمامًا من جميع جزيئات FM من مرحلة التغذية الخارجية باستخدام معلمات التشغيل المثلى. تقنية الغشاء السائل المستحلب هي طريقة واعدة للغاية لاستخراج FM من المياه الملوثة نظرًا لكفاءتها الجيدة في إزالة FM من مصفوفات المياه الحقيقية.

تم تنفيذ نظامين ELM من نفس نوع النقل، النقل الميسر، لإزالة RAN وكذلك ADT من المحاليل المائية. نظام الأول ELM لاستخراج واستعادة Ran في المحلول المائي. يتكون هذا الجهاز من حمض الكبريتيك كمحلول استقبال داخلي، والكيروسين كمذيب، و Span 80 كمستحلب، و D2EHPA كمستخرج. يتم الحصول على مستحلب مستقر مع إزالة كاملة للدواء، أي 100٪، من المحلول المائي الملوث بعد 60 دقيقة عند تركيز مستحلب 3٪ (بالكتلة)، وتركيز مستخلص 3.2٪ (بالكتلة)، والكيروسين كمخفف، وتركيز محلول مستقبل داخلي 0.2 N حمض الكبريتيك، وسرعة استحلاب 20000 دورة/دورة، ووقت استحلاب 4 دقائق، وسرعة تحريك 300 دورة في الدقيقة، ونسبة حجم محلول المستقبل طور العضوي 1/1، ونسبة حجم المستحلب على طور الخارجي 200/20، وتركيز RAN الأولي ≥ 20 مجم / لتر. تم تحقيق كفاءة استخلاص ممتازة حتى في نطاق تركيز RAN الأولي من 5 إلى 100 مجم / لتر. تمت أيضًا دراسة نفاذية RAN من مصفوفات مائية حقيقية مختلفة. لاستخراج RAN من الماء، يوفر نظام ELM المطبق تقنية فصل متقدمة ومثيرة للاهتمام. يتكون هيكل الثاني ELM، لإزالة ADT من البيئات المائية، من طورين. تتكون الطور العضوي من مادة فعالة سطحية: Span 80 (3٪ (بالكتلة))، الكيروسين كمخفف و Aliquat 336 (1٪ (بالكتلة)) كحامل. أما المحلول المستقبل المائي يتمثل في كلوريد البوتاسيوم بتركيز 0.3 نظامي، يتم دمج هذان الطورين بسرعة استحلاب 20000 دورة في الدقيقة لمدة 4 د. ان نسبة معالجة الماء/الأكسجين: 250/20، وسرعة التحريك: 250 دورة في الدقيقة تزيد من كفاءة إزالة جزيئة ADT ، حوالي 100 % ، وهو ما يوضح القدرة الرائعة والانتقائية لـ MLE على إزالة واستعادة المياه المحملة بـ ADT.

