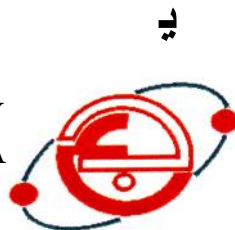


BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



Faculté des Sciences de l'Ingénierat
Département de Génie des Procédés

Année 2014

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT**

Elimination de perturbateurs endocriniens, produits pharmaceutiques et colorants en milieu aqueux par une technique d'extraction avancée

Option :

Génie des Procédés

Par

DAAS Attef

DIRECTEUR DE THESE : HAMDAOUI Oualid

Professeur

Université BM - Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT :	SAMAR Mohamed El Hadi	Professeur	Université BM - Annaba
EXAMINATEURS :	DERRADJI Ahmed	Professeur	Université BM - Annaba
	MEDJRAM Mohamed Salah	Professeur	Université de Skikda
	EL BERRICHI Fatima Zohra	MCA	Université de Guelma
	BENOUNIS Messaoud	MCA	Université de Khenchela

Remerciements

Avant de commencer la présentation de ce travail, j'ai le plaisir de remercier toutes les personnes qui ont contribué de près comme de loin à son aboutissement.

Je remercie le directeur du Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE), le Professeur Lakhdar Tifouti, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je vous remercie de m'avoir soutenu en plusieurs occasions dans mon cursus universitaire qui ne sont pas limitées à l'aspect scientifique de mon travail.

Merci à Monsieur le Professeur Oualid Hamdaoui d'avoir encadré ce travail. Je vous remercie vivement pour votre esprit critique et votre rigueur en matière de recherche scientifique. Votre passion et votre appoin ont largement contribué à l'évolution de ce projet.

J'adresse également tous mes remerciements et je tiens à manifester mon profond respect à l'égard de tous les membres du jury qui ont accepté de participer au jury de ma thèse et qui m'ont fait l'honneur de juger le fruit de toutes ces années de recherche.

Je tiens enfin à remercier Fethi Saoudi, Sihem Boutmedjet et Hamza Ferkous, ainsi que tous les doctorants du LGE pour leur bonne humeur, pour leur soutien et leur aide.

Un merci tout particulier à Slimane Merouani et Lakhdar Mansouri, qui ont partagé avec moi les moments les plus difficiles, mais aussi les meilleurs.

Je remercie mes parents, mon oncle Salah et ma femme pour leur soutien.

Résumé

Ce travail a pour objectif d'optimiser la préparation des émulsions E/H et de les utiliser pour la séparation des colorants anioniques, des perturbateurs endocriniens (PEs) et des anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINSs), présents à faibles concentrations dans des solutions aqueuses, par la technique d'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE).

Les résultats obtenus montrent qu'une émulsion E/H contenant une phase aqueuse de carbonate de sodium (Na_2CO_3), un tensioactif nonionique (Span 80) et de l'hexane comme diluant est capable d'extraire les molécules des colorants anioniques. La préparation de cette émulsion avec une excellente stabilité a été réalisée en utilisant une concentration de tensioactif de 4 % (en masse), une concentration de Na_2CO_3 dans la phase interne de 0,1 N et un rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane de 1 sous une agitation à très grande vitesse pendant 5 minutes. Les résultats de l'extraction du rouge Congo (RC) par MLE montrent que l'utilisation d'une concentration de 0,1 N d'acide sulfurique dans la phase externe, pour ajuster le pH et pour équilibrer la pression osmotique d'un côté et de l'autre de la membrane liquide, améliore l'efficacité d'élimination du colorant. L'augmentation de la vitesse d'agitation augmente le transport du RC, mais pour une vitesse d'agitation de 400 tr/min, le gonflement de l'émulsion devient important et l'efficacité d'extraction diminue. Dans les meilleures conditions expérimentales, le rendement de séparation du RC est supérieur à 98% et l'efficacité d'extraction de ce colorant n'est pas affectée en présence de NaCl jusqu'à 5 g/L. Pour des concentrations élevées en sel (10-35 g/L), l'efficacité d'enlèvement diminue graduellement. L'élimination totale du colorant anthraquinonique "Acid Blue 25" (AB25) est atteinte après 10 minutes d'extraction et du mélange équimassique des deux colorants anioniques (AB25 et RC) est obtenue après 15 minutes de temps de contact dans les conditions optimales. Après une désémulsification chimique, une excellente efficacité de piégeage du colorant (> 99%) dans la phase interne est obtenue. La récupération de la membrane liquide est totale et le rendement d'extraction du colorant anionique est maintenu jusqu'à sept utilisations de la membrane organique récupérée, sans aucun appoint en tensioactif.

Pour l'élimination du bisphénol A (BPA) par MLE, une émulsion E/H formée de Span 80 comme tensioactif, d'hexane comme diluant et d'une phase aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) est utilisée. L'étude de la stabilité montre qu'un temps d'émulsification de 5 minutes, une concentration de tensioactif de 3 % (en masse), une concentration de la phase interne de 0,05 N en NaOH et un rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane de 1 conduisent à la formulation d'une émulsion stable avec un taux de rupture inférieur à 1 % pendant l'extraction. Les résultats de l'extraction du bisphénol A (BPA) montrent que la présence de 0,1 N d'acide sulfurique dans la phase externe est nécessaire pour assurer la forme moléculaire du BPA dans cette phase, pour équilibrer la pression osmotique d'un côté et de l'autre de la membrane liquide et pour améliorer l'efficacité d'élimination du BPA. Un rapport de traitement de 50/400 assurant le maximum d'enrichissement et une cinétique d'extraction rapide des molécules de BPA a été choisi. L'hexane et l'heptane ont été sélectionnés comme meilleur choix pour l'élimination du BPA par MLE car ils ont conduit à une excellente efficacité d'extraction et une bonne stabilité de l'émulsion. L'extraction du 4-cumylphénol (4-Cyp) a donné un rendement de séparation de 86%. La présence de NaCl dans la phase d'alimentation n'a pas d'effet notable sur la cinétique et l'efficacité d'extraction du BPA même à des concentrations élevées. La meilleure concentration d'hydroxyde de sodium dans la phase

interne conduisant à une très bonne efficacité de désextraction du BPA (98%) et une excellente stabilité de l'émulsion est de 0,05 N.

Pour la séparation des AINSs par MLE, l'émulsion préparée pour l'extraction des colorants anioniques est utilisée. Les résultats de l'extraction de l'ibuprofène (IBU) montrent que pour une meilleure efficacité d'élimination, il faut une concentration en tensioactif de 3 % (massique), un temps d'émulsification de 5 minutes, une concentration de la phase interne de 0,1 N en Na_2CO_3 et un rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane de 1. La présence de 0,1 N d'acide sulfurique dans la phase externe est nécessaire pour assurer la forme moléculaire de l'IBU dans cette phase, équilibrer la pression osmotique d'un côté et de l'autre de la membrane liquide et améliorer l'efficacité d'élimination de l'IBU et du kétoprofène (KTO). Un rapport de traitement de 60/600 assurant le maximum d'enrichissement et une cinétique d'extraction rapide des molécules d'IBU a été choisi. L'hexane a été sélectionné comme le meilleur choix et la présence de NaCl dans la phase d'alimentation a un faible effet négatif sur la cinétique et l'efficacité d'extraction de l'IBU. La meilleure vitesse d'agitation conduisant à une très bonne efficacité d'extraction de l'IBU, à partir de l'eau pure (99,3%), de l'eau minérale (97,3%) et de l'eau de mer (94,0%), est de 250 tr/min. Dans les conditions expérimentales optimisées, environ 97,4% de KTO sont éliminés en moins de 20 minutes de temps de contact.

Abstract

This work aims to optimize the preparation of W/O emulsions and to use them in the removal of anionic dyes, endocrine disruptors, and non steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) present at low concentrations in aqueous solutions by emulsion liquid membrane (ELM) technology.

The obtained results show that W/O emulsion containing an aqueous solution of sodium carbonate as stripping phase, nonionic surfactant (Span 80) and hexane as diluent is able to extract the anionic dye molecules. The preparation of this emulsion with an excellent stability was carried out with a surfactant concentration of 4 % (w/w), a concentration of Na₂CO₃ in the internal aqueous phase of 0.1 N, a volume ratio of the internal phase to membrane phase of 1 and an emulsification time of 5 minutes. The results of the extraction of Congo red (CR) by ELM show that the use of a concentration of 0.1 N of sulfuric acid in the external phase, to adjust the pH, to equilibrate the osmotic pressure on both side of the liquid membrane and to improve the elimination efficiency of the dye is necessary. Increasing stirring speed increases the transport of CR, but for a stirring speed of 400 rpm, the swelling of the emulsion becomes important and the extraction efficiency decreases. Under the best experimental conditions, the separation of CR is higher than 98% and the extraction efficiency of this dye is not affected in the presence of NaCl up to 5 g/L. For high concentrations of salt (10-35 g/L), the removal percentage decreases gradually. The complete removal of the anthraquinonic dye, Acid Blue 25 (AB25), is reached after 10 minutes and of the mixture of two anionic dyes (AB25 and CR) is obtained after 15 minutes of contact time under the optimal conditions. After demulsification, an excellent stripping efficiency (> 99%) is obtained. The recovery of the liquid membrane is total and the extraction efficiency of the anionic dye is maintained up to seven runs of the recovered organic membrane without any addition of surfactant.

For the removal of endocrine disruptors, W/O emulsion is used, which is composed of Span 80 as surfactant, hexane as diluent and an aqueous phase of sodium hydroxide (NaOH). The stability study shows that an emulsification time of 5 minutes, a concentration of surfactant of 3% (w/w), a concentration of the internal phase of 0.05 N (NaOH) and a volume ratio of the internal phase to the membrane phase of 1 lead to the formulation of a stable emulsion with a rate of breakage lower than 1% during the extraction. The results of the extraction of bisphenol A (BPA) show that the presence of 0.1 N of sulfuric acid in the external phase is necessary to ensure the molecular form of BPA in this phase, to equilibrate the osmotic pressure on both side of the liquid membrane and to improve the removal efficiency of BPA. A treatment ratio of 50/400, ensuring maximum enrichment and fast extraction kinetics of the molecules of BPA, was selected. Hexane and heptane were selected as the better diluents for the removal of BPA by ELM because they led to excellent extraction efficiency and a good stability of the emulsion. The extraction of 4-cumylphenol (4-Cyp) gave a separation efficiency of 86%. The presence of NaCl in the feed phase has no significant effect on the extraction kinetics and efficiency, even at high salt concentrations. The best concentration of sodium hydroxide in the internal phase leading to a very good stripping efficiency of BPA (98%) and an excellent stability of the emulsion is 0.05N.

For the separation of NSAIDs by ELM, the emulsion prepared for the extraction of anionic dyes was used. The results of the extraction of ibuprofen (IBU) show that for better removal efficiency a surfactant concentration of 3 % (w/w), an emulsification time of 5 minutes, a concentration of the internal phase of 0.1 N Na_2CO_3 and a volume ratio of internal phase to the membrane phase of 1 were selected. The presence of 0.1 N sulfuric acid in the external phase is necessary to obtain the molecular form of IBU in this phase, to equilibrate the osmotic pressure on both side of the liquid membrane and to improve the removal efficiency of IBU and ketoprofen (KTO). A treatment ratio of 60/600 conducting to maximum enrichment and extraction kinetics of IBU molecules was chosen. Hexane was selected as the best diluent and the presence of NaCl in the feed phase has a weak negative effect on the separation kinetics of IBU even at high concentrations. The best stirring speed leading to a very good extraction efficiency of IBU from pure water (99.3 %), mineral water (97.3 %) and sea water (94.0%) was 250 rpm. Under the optimized experimental conditions, approximately 97.4% of KTO was removed in less than 20 min of contact time.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحسين إعدادات المستحلبات (ماء- في- زيت) و استعمالها لإزالة الأصباغ الأيونية، المركبات المسببة لاختلال الغدد الصماء و الأدوية المضادة للالتهابات الغير ستيرويدية (NSAIDs)، المتواجدون بتركيز منخفضة في المحاليل المائية، بواسطة تقنية الاستخلاص بالغشاء السائل المستحلب.

تبيّن النتائج أنّ المستحلب (ماء- في- زيت) الذي جانبه المائي يحتوي على كربونات الصوديوم و جانبه الزيتي يحتوي على السطحي Span 80 و على الهكسان كمخفف، قادر على استخلاص جزيئات الأصباغ الأيونية. وقد تمّ تحضير هذا المستحلب مع استقرار ممتاز حيث أن كمية السطحي في الغشاء 4% (حسب الكتلة)، تركيز كربونات الصوديوم في الجانب المائي الداخلي هو 0,1 ن و نسبة حجم الجانب الداخلي على حجم الغشاء هي 1 و هذا تحت مزج بسرعة فائقة لمدة 5 دقائق. نتائج استخلاص أحمر الكونغو (RC) بواسطة الغشاء السائل المستحلب تبيّن أنه باستخدام حمض الكبريت بتركيز 0,1 في الجانب الخارجي لتعديل درجة الحموضة و لتحقيق التوازن الأسموزي على طرفي الغشاء السائل قد حسن مردود إزالة الصبغ. و بزيادة سرعة المزج زاد نقل أحمر الكونغو ولكن عند سرعة 400 دورة في الدقيقة، فإن انتفاخ المستحلب أصبح كبيراً مما أدى إلى انخفاض مردود الاستخلاص. في ظلّ الظروف التجريبية المثلى، تحصلنا على مردود فصل أحمر الكونغو أكبر من 98%. لم تتأثر فعالية استخلاص الصبغ في وجود كلوريد الصوديوم إلى غاية 5 غ/ل. عند التراكيز المرتفعة من الملح (10-35 غ/ل)، فعالية إزالة الصبغ نقصت تدريجياً. الإزالة التامة للصبغ (Acid Blue25) الأنتراكينوني (AB25) نت خلال 10 دقائق استخلاص و لمزيج من الصبغين الأنيونيين (AB25+RC) تمّت بعد 15 دقيقة من المزج و هذا في ظلّ الظروف التجريبية المثلى. بعد تحطيم المستحلب كيميائياً، تم الحصول على إعادة استخلاص ممتازة للصبغ في الجانب المائي الداخلي (أكبر من 99%) و تمّ كذلك استعادة الغشاء السائل كاملاً و مردود الاستخلاص لم يتأثر بإعادة استعمال الغشاء السائل المستعاد للمرّة السابعة دون أية إضافة للسطحي.

من أجل إزالة المركبات المسببة لاختلال الغدد الصماء بواسطة تقنية الغشاء السائل المستحلب تم استعمال مستحلب مكون من السطحي Span 80 مع الهكسان كمخفف مع محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم. أظهرت دراسة استقرار المستحلب أن مدة الاستحلاب الضرورية هي 5 دقائق و كمية السطحي داخل الغشاء هي 3% (حسب الكتلة) مع تركيز هيدروكسيد الصوديوم في الجانب المائي 0,05 ن و نسبة حجم الجانب الداخلي على حجم الغشاء هي 1, كل هذه الشروط تؤدي إلى تحضير مستحلب مستقر بمعدل تمزق أقل من 1% طوال مدة الاستخلاص. نتائج استخلاص ال bisphenol A (BPA) تبيّن أنّ استخدام حمض الكبريت بتركيز 0,1 ن في الجانب المائي الخارجي ضروري من أجل ضمان تواجد ال BPA على شكله الجزيئي و من أجل تحقيق التوازن الأسموزي على طرفي الغشاء السائل كذلك من أجل تحسين فعالية إزالة ال BPA من الجانب المائي الخارجي. و تمّ اختيار النسبة الحجمية للمعالجة 400/50 التي تضمن الحد الأقصى من التخفيف و حركة استخلاص سريعة لجزيئات ال BPA. كما تمّ كذلك اختيار الهكسان و الهبتان كأفضل مخففين لإزالة ال BPA بواسطة الغشاء السائل المستحلب. أدى استخلاص 4-cumylphenol (4-Cyp) إلى مردود فصل قدر ب 86%. وجود كلوريد الصوديوم في الجانب المائي الخارجي ليس له اثر واضح على حركة و فعالية استخلاص ال BPA حتى في وجود تراكيز مرتفعة من الملح. التركيز الأمثل لهيدروكسيد الصوديوم في الجانب المائي

الداخلي الذي يؤدي إلى فعالية إعادة استخلاص جيدة للـ BPA (98%) داخل الجانب المائي الداخلي و إلى استقرار ممتاز للمستحلب هو 0,05 ن.

لفصل الأدوية (NSAIDs) بواسطة تقنية الغشاء اللد للـ المستحلب تم استعمال المستحلب الذي أعد سابقا لاستخلاص الأصباغ الأنيونية. تظهر نتائج استخلاص الإيبوبروفين (IBU) أنه لتحسين كفاءة الإزالة يجب أن يتحقق ما يلي : كمية السطحي داخل الغشاء هي 3% (نسبة كتلية)، وقت الإستحلاب 5 دقائق مع تركيز كاربونات الصوديوم في الجانب المائي 0,1 ن و النسبة الحجمية للجانب الداخلي على الغشاء هي 1. وجود 0.1 ن من حمض الكبريتيك في الجانب لخارجي ضروري لبقاء الـ IBU على هيئته الجزيئية و لتحقيق التوازن الموزني على جانبي الغشاء السائل التي من شأنها تحسين كفاءة إزالة IBU و كيتوبروفين (KTO) . وقد تم اختيار نسبة المعالجة 60\600 لضمان أقصى تخصيب ممكن وأسرع إستخلاص. كما تم اختيار الهكسان كأفضل مخفف و وجود كلوريد الصوديوم في الجانب لخارجي له تأثير سلبي ضعيف على حركية فصل IBU حتى عند التراكيز العالية للملح. أفضل سرعة تحريك أدت إلى كفاءة استخلاص جيدة جدا للـ IBU من المياه النقية (99.3 %)، و المياه المعدنية (97.3 %) و مياه البحر (94.0 %) هي 250 دورة/دقيقة. تحت الظروف التجريبية المثلى، تمت إزالة ما يقارب من 97.4 % من KTO في أقل من 20 دقيقة.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	4
I.1. INTRODUCTION	4
I.2. COLORANTS DANS L'ENVIRONNEMENT : UNE CONTAMINATION PREOCCUPANTE	5
I.2.1. Colorants et pollution associés à leurs utilisations	5
I.2.2. Colorants anioniques	5
I.2.2.1. Colorants acides	6
I.2.2.2. Colorants à mordant	6
I.2.2.3. Colorants métallifères	7
I.2.2.4. Colorants directs	7
I.2.3. Sources et problèmes des colorants dans l'environnement	8
I.3. PERTURBATEURS ENDOCRINIENS	10
I.3.1. Généralités sur les perturbateurs endocriniens	11
I.3.2. Système endocrinien	11
I.3.3. Produits chimiques potentiellement des perturbateurs endocriniens	12
I.3.4. Bisphénol A, utilisations et caractéristiques	12
I.3.5. Bisphenol A : Un Xénoestrogène Omniprésent	14
I.3.5.a. Mécanisme d'action du BPA dans les cellules	15
I.3.5.b. Effets du BPA sur l'environnement	15
I.4. COMPOSES PHARMACEUTIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT	16
I.4.1 Source et dispersion des médicaments dans les eaux naturelles	16
I.4.2 Anti-inflammatoires non stéroïdiens	17
I.4.3 Effets de l'ibuprofène sur l'environnement	19
I.5. TRAITEMENT AVANCE DES EAUX RESIDUAIRES INDUSTRIELLES	20
I.5.1. Besoin d'un traitement avancé des eaux résiduares industrielles	22
I.5.2. Élimination des contaminants organiques	23
I.5.3. Comparaison entre les procédés de traitement avancé	23
I.5.4. Comparaison entre la membrane liquide et les procédés avancés	24
I.6. GENERALITES SUR LES MEMBRANES LIQUIDES	26
I.6.1.1. Comparaison entre les différents types de ML	26
I.6.1.2. Mécanismes de transport dans les MLs	27
I.6.2. Généralités sur les membranes liquides émulsionnées	28
I.6.2.1. Mécanismes et force motrice d'extraction	31
I.6.2.1.1. Système de type I	31
I.6.2.1.2. Mécanisme de transport dans le système de type I	31
I.6.2.1.3. Système de type II	32
I.6.2.1.4. Mécanisme de transport dans le système de type II	32
I.6.2.2. Applications industrielles de la membrane liquide émulsionnée	33
I.6.3. Description générale du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée	34
I.6.4. Composition et préparation des membranes liquides émulsionnées	35
I.6.4.1. Composition de l'émulsion	35
I.6.4.1.1. Phase interne	35
I.6.4.1.2. Tensioactifs	35
I.6.4.1.3. Extractants	37
I.6.4.1.4. Diluants	38
I.6.4.2. Formation de l'émulsion	39

I.6.4.3. Extraction et séparation de l'émulsion (décantation)	39
I.6.4.4. Désémulsification	41
I.6.4.4.1. Traitement chimique	41
I.6.4.4.2. Traitements physiques	41
I.6.4.4.2.1. Traitement thermique	41
I.6.4.4.2.2. Traitement électrostatique	42
I.6.4.4.2.3. Traitement acoustique	42
I.6.4.4.2.4. Traitement membranaire	43
I.7. CONCLUSION	43
CHAPITRE II : ENLEVEMENT DES COLORANTS ANIONIQUES PAR MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE	44
II.1. INTRODUCTION	44
II.2. MATERIEL ET METHODES	45
II.2.1. Réactifs et matériel	45
II.2.1.1. Tensioactif (Span 80)	45
II.2.1.2. Diluants	46
II.2.1.3. Colorants	46
II.2.1.4. Autres réactifs	47
II.2.1.5. Homogénéiseur	47
II.2.2. Méthodes	48
II.2.2.1. Préparation de l'émulsion	48
II.2.2.2. Stabilité de l'émulsion	48
II.2.2.3. Calcul du taux de rupture de la membrane	48
II.2.2.4. Méthode analytique	48
II.2.2.5. Extraction du colorant	49
II.2.2.6. Désémulsification	49
II.3. RESULTATS ET DISCUSSION	50
II.3.1. Étude de la stabilité de l'émulsion	50
II.3.1.1. Effet du temps d'émulsification	50
II.3.1.2. Effet de la concentration de la phase interne	51
II.3.1.3. Effet de la concentration du tensioactif	52
II.3.1.4. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane	53
II.4. ETUDE DE L'EXTRACTION DES COLORANTS ANIONIQUES PAR MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE	54
II.4.1. Effet de la concentration de l'acide sulfurique dans la phase externe	55
II.4.2. Effet du type d'acide dans la phase externe	56
II.4.3. Effet de la concentration de la phase interne	56
II.4.4. Effet du type de la phase interne	57
II.4.5. Effet de la concentration du tensioactif	57
II.4.6. Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction	59
II.4.7. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique	60
II.4.8. Effet du rapport volumique de traitement (émulsion/externe)	61
II.4.9. Effet du type de diluant	62
II.4.10. Effet de la concentration initiale du colorant dans la phase externe	63
II.4.11. Effet de la présence de sel sur le rendement d'extraction	64
II.4.12. Etude de l'extraction de l'"Acid Blue 25" et du mélange de deux colorants anioniques	65
II.4.13. Effet de la concentration de la phase interne sur l'efficacité de dés-extraction	66
II.4.14. Effet du recyclage de la membrane sur l'efficacité d'extraction	67
II.5. CONCLUSION	68

CHAPITRE III : ELIMINATION DES PERUTBATEURS ENDOCRINIENS PAR MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE	70
III.1. INTRODUCTION	70
III.2. MATERIEL ET METHODES	72
III.2.1. Réactifs	72
III.2.2. Préparation des solutions d'alimentation	72
III.2.3. Préparation de l'émulsion	72
III.2.4. Stabilité de la membrane	73
III.2.5. Extraction du BPA	73
III.2.6. Désémulsification	74
III.2.7. Méthode analytique	74
III.3. RESULTATS ET DISCUSSION	74
III.3.1. Étude de la stabilité de l'émulsion	74
III.3.1.1. Effet de la concentration du tensioactif	76
III.3.1.2. Effet du temps d'émulsification	77
III.3.1.3. Effet de la concentration de la phase interne	78
III.3.1.4. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane	78
III.3.2. Etude de l'extraction du bisphénol A par membrane liquide émulsionnée	79
III.3.2.1. Effet de la concentration de l'acide sulfurique dans la phase externe	80
III.3.2.2. Effet du type d'acide dans la phase externe	81
III.3.2.3. Effet de la concentration de la phase interne	81
III.3.2.4. Effet du type de la phase interne	83
III.3.2.5. Effet de la concentration du tensioactif	84
III.3.2.6. Effet de la vitesse d'agitation	84
III.3.2.7. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique	86
III.3.2.8. Effet du rapport volumique de traitement (émulsion/externe)	87
III.3.2.9. Effet de la concentration du BPA dans la phase externe	88
III.3.2.10. Effet du type de diluant	88
III.3.2.11. Extraction de 4-cumylphénol dans les conditions optimisées	89
III.3.2.12. Effet de la présence de sel sur le rendement d'extraction	90
III.3.2.13. Effet de la concentration de la phase interne sur l'efficacité de désextraction	91
III.4. CONCLUSION	93
CHAPITRE IV : ELIMINATION DE L'IBUPROFENE ET DU KETOPROFENE PAR MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE	94
IV.1. INTRODUCTION	94
IV.2. MATERIEL ET METHODES	96
IV.2.1. Réactifs	96
IV.2.2. Préparations des solutions d'alimentation et de l'émulsion	96
IV.2.3. Conditions expérimentales et analytiques	97
IV.2.4. Mécanismes d'extraction de l'IBU et du KTO par membrane liquide émulsionnée	97
IV.3. RESULTATS ET DISCUSSION	98
IV.3.1. Effet de la concentration du tensioactif	99
IV.3.2. Effet du temps d'émulsification	100
IV.3.3. Effet de la concentration de l'acide sulfurique dans la phase externe	101
IV.3.4. Effet du type d'acide dans la phase externe	102
IV.3.5. Effet de la concentration de la phase interne	102
IV.3.6 Effet du type de la phase interne	103
IV.3.7. Effet de la vitesse d'agitation	103
IV.3.8. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la membrane	104
IV.3.9. Effet du rapport de traitement (émulsion/externe)	106
IV.3.10. Effet du type de diluant	107

IV.3.11. Effet de la présence de sel sur le rendement d'extraction	107
IV.3.12. Extraction de l'IBU à partir des eaux minérale et de mer par MLE	108
IV.3.13. Extraction du kétoprofène dans les conditions optimales par MLE	109
IV.4. CONCLUSION	110
CONCLUSION GENERALE	111
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	114
PUBLICATIONS	132

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Classification des colorants et polluants associés.	6
Tableau I.2 : Liste des PEs classés par différentes organisations.	13
Tableau I.3 : Caractéristiques du BPA	14
Tableau I.4 : Classification chimique des AINSs.	18
Tableau I.5 : Caractéristiques de quelques AINSs.	18
Tableau I.6. Comparaison entre les procédés de traitement avancé des ERIs.	25
Tableau I.7. Comparaison entre les caractéristiques de différents types de ML.	26
Tableau I.8 : dispositifs d'émulsification.	40
Tableau II.1. Propriétés physicochimiques des diluants choisis.	46
Tableau II.2. : Caractéristiques de l'homogénéiseur PHILIPS HR1364.	47

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Différentes structures de colorants anioniques	7
Figure I.2. Intercalation du colorant anthraquinonique dans l'ADN.	8
Figure I.3. Réduction du rouge Congo en amine cancérigène par des bactéries anaérobies.	9
Figure I.4. L'interaction entre les récepteurs de l'œstrogène et le Bisphénol A.	16
Figure I.5. Les différentes Classes thérapeutiques détectés dans l'environnement.	19
Figure I.6. Dégradation oxydative et anoxique de l'ibuprofène.	20
Figure I.7. Chaîne de traitement avancé des contaminants organiques.	21
Figure I.8. Devenir de contaminants organiques durant les procédés de traitement	23
Figure I.9. Gamme de concentration en soluté pour des techniques de séparation	24
Figure I.10. Principe et configurations spécifiques des membranes liquides.	27
Figure I.11. Représentation schématique du transport de soluté à travers une membrane liquide: a) transport non-facilité; b) Contre-transport; c) co-transport.	28
Figure I.12. Système de membrane liquide émulsionnée.	30
Figure I.13. Mécanisme de transfert dans un système de MLE de type I.	32
Figure I.14. Mécanisme de transfert dans un système de MLE de type II.	33
Figure I.15. Etapes du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée	34
Figure I.16. Structure d'un tensioactif.	36
Figure II.1. Structures chimiques des réactifs	46
Figure II.2. Effet du temps d'émulsification sur la stabilité de l'émulsion	51
Figure II.3. Effet de la concentration de la phase interne sur la stabilité de l'émulsion	51
Figure II.4. Effet de la concentration du tensioactif sur la stabilité de l'émulsion	52
Figure II.5. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique sur la stabilité de l'émulsion	53
Figure II.6. Structures chimiques du RC dans des solutions aqueuses à différents pH.	54
Figure II.7. Effet de la concentration de l'acide sulfurique dans la phase externe sur l'extraction du RC.	55
Figure II.8. Effet du type d'acide dans la phase externe sur l'extraction du RC.	56
Figure II.9. Effet de la concentration de Na_2CO_3 dans la phase interne sur l'extraction du RC.	57
Figure II.10. Effet du type de la phase interne sur l'extraction du RC.	58
Figure II.11. Effet de la concentration du tensioactif sur l'extraction du RC.	58

Figure II.12. Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction du RC.	59
Figure II.13. Gonflement de l'émulsion pour une vitesse d'agitation de 400 tr/min.	60
Figure II.14. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique sur l'extraction du RC.	61
Figure II.15. Effet du rapport volumique de traitement sur l'extraction du RC.	62
Figure II.16. Effet du type de diluant sur l'extraction du RC.	63
Figure II.17. Effet de la concentration initiale du colorant dans la phase externe sur l'efficacité d'extraction.	64
Figure II.18. Effet de la présence de sel sur l'extraction du RC.	65
Figure II.19. Cinétique d'extraction des colorants anioniques.	66
Figure II.20. Effet de la concentration de la phase interne en carbonate de sodium sur l'efficacité de dés extraction du rouge Congo.	67
Figure II.21. Photos des différentes étapes du procédé d'extraction du rouge Congo par MLE dans les conditions optimisées.	67
Figure II.22. Cinétique d'extraction du RC (10 mg/L) par MLE en utilisant une membrane fraîche et une membrane recyclée sept fois.	68
Figure III.1. Structures chimiques des perturbateurs endocriniens.	71
Figure III.2. Schéma du montage expérimental utilisé pour l'étude de la stabilité de l'émulsion	73
Figure III.3. Effet de la concentration du tensioactif sur la stabilité de l'émulsion	76
Figure III.4. Effet du temps d'émulsification sur la stabilité de l'émulsion	77
Figure III.5. Effet de la concentration de la phase interne sur la stabilité de l'émulsion	78
Figure III.6. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique sur la stabilité de l'émulsion	79
Figure III.7. Effet de la concentration de l'acide sulfurique sur l'extraction du BPA.	81
Figure III.8. Effet du type d'acide dans la phase externe sur l'extraction du BPA.	82
Figure III.9. Effet de la concentration de la phase interne sur l'extraction du BPA.	82
Figure III.10. Effet du type de la phase interne sur l'extraction du BPA.	83
Figure III.11. Effet de la concentration du tensioactif sur l'extraction du BPA.	84
Figure III.12. Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction du BPA.	85
Figure III.13. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique sur l'extraction du BPA.	86
Figure III.14. Effet du rapport volumique de traitement sur l'extraction du BPA.	87
Figure III.15. Effet de la concentration de la phase externe sur l'extraction du BPA.	88

Figure III.16. Effet du type de diluant sur l'extraction du BPA.	89
Figure III.17. Cinétique d'extraction de 4-cumylphénol.	90
Figure III.18. Effet de la présence de sel sur l'extraction du BPA.	91
Figure II.19. Effet de la concentration de la phase interne en hydroxyde de sodium sur l'efficacité de désorption du BPA.	92
Figure IV.1. Structures chimiques de l'IBU et du KTO.	96
Figure IV.2. Mécanismes d'extraction de l'IBU et du KTO par MLE.	98
Figure IV.3. Effet de la concentration du tensioactif sur l'extraction de l'IBU.	99
Figure IV.4. Effet du temps d'émulsification sur l'extraction de l'IBU.	100
Figure IV.5. Effet de la concentration de l'acide sulfurique sur l'extraction de l'IBU.	101
Figure IV.6. Effet du type d'acide dans la phase externe sur l'extraction de l'IBU.	102
Figure IV.7. Effet de la concentration de la phase interne sur l'extraction de l'IBU.	103
Figure IV.8. Effet du type de la phase interne sur l'extraction de l'IBU.	104
Figure IV.9. Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction de l'IBU.	105
Figure IV.10. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane sur l'extraction de l'IBU.	105
Figure IV.11. Effet du rapport de traitement sur l'extraction de l'IBU.	106
Figure IV.12. Effet du type de diluant sur l'extraction de l'IBU.	107
Figure IV.13. Effet de la présence de sel sur l'extraction de l'IBU.	108
Figure IV.14. Extraction de l'IBU à partir des eaux naturelles et de mer.	109
Figure IV.15. Cinétique d'extraction du KTO par MLE.	109

INTRODUCTION GENERALE

Il est bien difficile de trouver une définition précise du terme « polluant émergent ». Ce terme assez générique regroupe les polluants d'origine chimique ou biologique. Il s'agit bien souvent de molécules, pas nécessairement d'usage nouveau, mais nouvellement recherchées et pour lesquelles les données sont rares. La plupart de ces substances identifiées dans les eaux sont connues ou suspectées pour avoir des effets néfastes sur les fonctions endocriniennes, la santé et la nature des écosystèmes aquatiques.

Parmi les problèmes environnementaux liés à la pollution organique des eaux, ceux qui sont provoqués par des composés organiques tels que les colorants, les perturbateurs endocriniens (PEs) et les médicaments anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINSs) sont très fréquents. Ces composés synthétiques sont produits en très grandes quantités et ont de très larges utilisations et/ou consommations.

La fixation des colorants sur les fibres est relative et les effluents rejetés sont chargés en colorants. Ces rejets posent des problèmes désastreux pour la chaîne alimentaire aquatique par l'inhibition de la photosynthèse de la flore aquatique. Les colorants synthétiques sont des composés récalcitrants, résistants à la biodégradation et ont des effets mutagènes, tératogènes, cancérigènes et/ou toxiques à la vie aquatique. Les PEs sont très répandus dans les effluents aqueux des usines de plastique et des résines et provoquent des perturbations endocriniennes dans les corps de la faune aquatique. Aussi, les AINSs sont connus pour avoir des risques potentiels pour l'écosystème aquatique tels que des effets perturbateurs endocriniens et des effets secondaires graves, car ils provoquent à l'origine des effets biologiques spécifiques ou parfois ils sont difficiles de prévoir.

Ces dernières années, les influences de plusieurs polluants organiques sur l'environnement sont devenues plus claires et la recherche est continue pour développer des procédés efficaces d'élimination des ces contaminants récalcitrants. Ces polluants sont généralement des produits et/ou des sous-produits industriels. S'ils ne sont pas récupérables, un traitement destructif et/ou élimination appropriée est nécessaire. Les eaux résiduaires industrielles sont traitées avant l'évacuation à l'aide d'une chaîne de traitement primaire, secondaire et parfois tertiaire. La majorité des techniques de traitement avancées utilisées pour l'élimination des polluants organiques solubles dans ces eaux sont basées sur l'adsorption sur charbon actif, l'osmose inverse et la nanofiltration, l'oxydation chimique, biologique et les technologies d'oxydation avancées. Quelques une de ces méthodes possèdent des capacités d'élimination limitées et d'autres ont des coûts d'investissement très élevés, ce qui rend leurs utilisations inadéquates.

Le procédé de séparation par membrane liquide émulsionnée (MLE) est un nouveau procédé membranaire basé sur l'extraction liquide-liquide. Cette technique est principalement utilisée pour l'élimination, la récupération et la concentration de divers polluants ou des solutés de valeur, solubles dans des solutions aqueuses et surtout lorsque le soluté à séparer est présent à faibles concentrations. L'extraction par MLE est un

important sujet de recherche du fait de sa grande variété d'application qui couvre la séparation des gaz, des hydrocarbures, la récupération des composés organiques, des ions métalliques et des terres rares, l'élimination des polluants et la séparation de substances radioactives, bioactives et des produits pharmaceutiques.

L'objectif principal de ce travail est de déterminer la possibilité de développer deux systèmes de membrane liquide émulsionnée pour l'élimination des colorants anioniques, des PEs et des médicaments AINSs à partir de solutions aqueuses diluées. Deux idées directrices ont servi de point de départ à la conception de cette thèse :

- L'optimisation de la préparation d'une émulsion E/H stabilisée par le Span 80 comme tensioactif nonionique dans de l'hexane comme diluant et une phase aqueuse interne (de réception) de carbonate de sodium. L'émulsion stable produite est utilisée pour l'élimination des colorants anioniques et les AINSs présents à faible concentrations dans des solutions aqueuses.
- La préparation d'une autre émulsion E/H en employant le tensioactif Span 80 dans de l'hexane comme diluant et une phase aqueuse interne d'hydroxyde de sodium. Cette émulsion est utilisée pour extraire les molécules de bisphénol A et de 4-cumylphénol présentes dans des phases aqueuses externes.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est une étude bibliographique détaillée consacrée à la description des colorants, des perturbateurs endocriniens, des médicaments, à leurs effets sur l'environnement, aux procédés de séparation utilisés dans le traitement avancé des eaux résiduaires industrielles et aux différentes étapes du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée.

Dans le second chapitre, une étude complète de l'extraction des colorants anioniques par membrane liquide émulsionnée est conduite. Dans un premier temps, les effets des paramètres opératoires tels que le temps d'émulsification, la concentration de la phase aqueuse interne, la concentration du tensioactif et le rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane sur la stabilité de l'émulsion E/H sont étudiés. Dans un deuxième temps, l'utilisation de l'émulsion E/H stable pour l'extraction des colorants anioniques présents dans des solutions aqueuses acides est examinée. Le rouge Congo est choisi comme colorant anionique modèle. Les effets des conditions expérimentales tels que la concentration et le type d'acide dans la phase externe, la concentration et le type de base dans la phase interne, la concentration du tensioactif, la vitesse d'agitation, les rapports volumiques de la phase interne sur la phase organique et de l'émulsion sur la phase externe, le type de diluant, la concentration initiale du colorant anionique et la présence de sel sur l'efficacité d'extraction du rouge Congo sont examinés et discutés. L'extraction d'un autre colorant anionique, l'"Acid Blue 25", ainsi que l'extraction du mélange de deux colorants anioniques dans les conditions optimisées sont également étudiées. L'efficacité de la

désémulsification de l'émulsion épuisée et la réutilisation de la membrane liquide sont aussi évaluées.

Le troisième chapitre a pour objectif l'étude de l'extraction des perturbateurs endocriniens par membrane liquide émulsionnée. Premièrement, les effets de la concentration du tensioactif, du temps d'émulsification, de la concentration de la phase aqueuse interne et du rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane sur la stabilité de l'émulsion E/H sont examinés. Deuxièmement, l'utilisation de l'émulsion E/H préparée pour l'extraction des molécules de bisphénol A en solutions aqueuses est étudiée. Les effets des paramètres opératoires tels que la concentration et le type d'acide dans la phase externe, la concentration et le type de base dans la phase interne, la concentration du tensioactif, la vitesse d'agitation, les rapports volumiques de la phase interne sur la phase organique et de l'émulsion sur la phase externe, la concentration initiale du bisphénol A dans la phase à traiter, le type de diluant et la force ionique sur l'extraction du bisphénol A sont étudiés et discutés. L'extraction du 4-cumylphénol et l'effet de la concentration de la phase interne sur l'efficacité de désextraction des molécules de bisphénol A est aussi examiné.

Le dernier chapitre présente l'étude de l'extraction de l'ibuprofène et du kétoprofène par membrane liquide émulsionnée. On a gardé la même émulsion E/H préparée pour l'extraction des molécules de colorants anioniques pour la séparation des AINSs et l'ibuprofène est choisi comme médicament modèle. Les effets des paramètres opératoires tels que la concentration du tensioactif, le temps d'émulsification, la concentration et le type d'acide dans la phase externe, la concentration et le type de base dans la phase interne, la vitesse d'agitation, les rapports volumiques de la phase interne sur la phase organique et de l'émulsion sur la phase externe, la concentration initiale d'ibuprofène dans la phase alimentation, le type de diluant et la présence de sel sur l'extraction de l'ibuprofène sont examinés. L'extraction du kétoprofène par MLE et dans les conditions opératoires optimisées est étudiée. La séparation des molécules d'ibuprofène à partir des eaux naturelle et de mer est aussi examinée.

Finalement, une conclusion générale à ce travail, consacrée au rappel de la démarche globale de recherche, des objectifs et des résultats, s'attachera en outre à la présentation de différentes continuations et perspectives envisageables du point de vue théorique et appliqué.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. INTRODUCTION

Afin de mieux comprendre et affirmer les objectifs et les enjeux de l'élimination des colorants anioniques, des perturbateurs endocriniens et des médicaments anti-inflammatoires non stéroïdiens, cette revue bibliographique est consacrée à la description détaillée des colorants, des perturbateurs endocriniens et des composés pharmaceutiques, à leurs effets sur l'environnement aquatique, à la comparaison entre les procédés de séparation utilisés dans le traitement avancé des eaux résiduaires industrielles et au procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée.

Dans une première partie, la définition et les classifications des colorants synthétiques, les types et les caractéristiques des colorants anioniques ainsi que leurs utilisations sont présentées. Les sources et les effets de la pollution des eaux naturelles par les colorants synthétiques sont également révisés.

Dans une deuxième partie, les définitions de la perturbation endocrinienne et le système endocrinien sont rappelés. Les produits chimiques présents dans l'eau connus comme étant des perturbateurs endocriniens et leurs effets sur la faune et l'homme ainsi que l'utilisation, les caractéristiques, le mécanisme d'action et l'influence du bisphénol A sur l'environnement sont résumés.

Dans une troisième partie, les sources des composés pharmaceutiques dans l'environnement sont détaillées. Les effets des médicaments anti-inflammatoires non stéroïdiens et de l'ibuprofène sur l'écosystème aquatique ainsi que leurs importances sont rapportés.

La quatrième partie présente succinctement le traitement avancé des eaux résiduaires industrielles et la nécessité d'élimination des contaminants organiques xénobiotiques. Les différents procédés de séparation utilisés dans le traitement avancé de ces eaux sont également revus et comparés.

Enfin, quelques généralités sur les membranes liquides, leurs principes, les membranes liquides émulsionnées et leurs mécanismes d'extraction et les applications industrielles de ce procédé de séparation sont évoqués. Les étapes du procédé d'extraction par la membrane liquide émulsionnée telles que la formulation et la préparation de l'émulsion, l'extraction et la désémulsification sont détaillées.

I.2. COLORANTS DANS L'ENVIRONNEMENT : UNE CONTAMINATION PREOCCUPANTE

I.2.1. Colorants et pollution associés à leurs utilisations

Les colorants, composés chimiques colorés naturels ou synthétiques en général organiques, ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. [1]. Ils ont été utilisés très largement comme médicament anti-infectieux avant la découverte des sulfamides et des antibiotiques [2]. Les colorants synthétiques contiennent des groupes aromatiques substitués et hétéroaromatiques. La couleur des colorants résulte des chaînes ou des noyaux conjugués qui peuvent absorber dans différentes régions de longueur d'onde. Les chromophores des colorants organiques sont composés habituellement de double liaison carbone-carbone, de double liaison azote-azote, de double liaison carbone-azote, de noyaux aromatiques et d'hétérocycliques contenant l'oxygène, l'azote ou le soufre [3].

On dénombre environ 8 000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le "Colour Index" (CI) sous 40000 dénominations commerciales. Les colorants y sont classés dans le CI avec deux systèmes. Le premier est numérique, avec cinq chiffres, par exemple CI 11110. Le deuxième système est un nom de CI indiquant la catégorie chimique, la couleur et un numéro d'identification par exemple C.I. Acid Blue 25 [4,5]. Les colorants peuvent être classés par couleur, utilisation prévue, nom commercial, constitution chimique et domaine d'application. Le Tableau I.1 (inspiré des références [5-11]) résume la classification la plus appropriée, le degré de fixation et le type de pollution associé pour chaque classe.

I.2.2. Colorants anioniques

Les colorants sont des molécules insaturées qui doivent avoir une affinité pour les fibres sur lesquels sont appliquées. Les groupements fonctionnels du colorant (NH_2 ou OH) sont physiquement liés à la fibre par une ou plusieurs forces physiques (liaison d'hydrogène, forces ioniques) et dans certains cas chimiquement liés par des liaisons covalentes [8,11]. Dans ce travail, nous nous intéresserons aux colorants contenant des groupes fonctionnels anioniques. Cette catégorie contient les colorants acides, à mordant, métallifères et directs. Certains de ces colorants contiennent des groupes fonctionnels qui sont les sels de sodium des acides sulfoniques ou carboxyliques. Ces groupes fonctionnels fournissent la solubilité dans l'eau au colorant [8]. Les colorants anioniques sont probablement parmi les types les plus simples et sont appliqués directement sur le tissu avec une large gamme de couleurs. Cependant, ils ont tendance à avoir une mauvaise fixation, engendrant sur les effluents textiles une contamination du fait qu'ils sont cancérigènes et/ou toxiques [12].

I.2.2.1. Colorants acides

Les colorants acides ont des masses moléculaires entre 300 et 500 et contiennent un ou plusieurs groupes fonctionnels de sel d'acide sulfonique ou carboxylique (Figure I.1.a). Ils sont appliqués sur les fibres à partir d'une solution acide. La charge positive de la fibre dans les solutions acides agit en tant que force motrice pour la diffusion et la migration du colorant dans la fibre. Seulement les fibres qui développent une charge positive en présence de l'acide, comme la laine, la soie et d'autres fibres de protéine, le nylon et certaines fibres synthétiques modifiées, sont aisément teintées par les colorants acides [8,11,13]. Cette classe de colorants est largement utilisée de nos jours et la palette des nuances réalisables est parmi les plus complètes [4].

Tableau I.1: Classification des colorants et polluants associés.

Classes	Descriptions	Fixation (%)	Polluants associés
Acides	Colorants anioniques très solubles dans l'eau	80-93	Couleur, acides organiques, colorant non-fixé, additifs de coloration.
A mordant		>95	Couleur, colorant non-fixé, métaux lourds (Al, Fe, Co, Cr)
Métallifères		-	Couleur, colorant non-fixé, métaux (Cr, Ni, Co)
Directs		70-95	Couleur, sels, fixateurs de colorant, colorant non-fixé, tensioactifs, diluant, retardant
Basiques	Colorants cationiques très solubles dans l'eau	97-98	Couleur, acides organiques, colorant non-fixé, additifs de coloration
Azoïques insolubles	Colorants insolubles dans l'eau et nécessitant une réaction chimique avant l'utilisation	-	Couleur, alcalins, colorant non-fixé, naphтол, bases diazotées, détergents.
Au soufre		60-70	Couleur, alcalins, oxydants, réducteurs, colorant non-fixé
A cuve		80-95	Couleur, hydrosulfate de sodium, alcalins, détergents
Disperse	Colorants de classe spéciale	80-92	Couleur, acides organiques, transporteur de colorant, phosphates,
Pigment		100	Couleur, additifs de coloration, catalyseur de polymérisation

I.2.2.2. Colorants à mordant

Les colorants à mordant (Figure I.1.b) sont des colorants acides qui ont des sites spéciaux autres que les groupes acides anioniques de sel qui peuvent réagir avec un mordant de sel métallique. Les colorants à mordant sont chélatés avec des ions métalliques pour former un complexe organométallique fort d'une solubilité limitée et de plus grande solidité à la couleur [8]. Ce terme générique a des origines très anciennes : en effet, un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après

traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co, Cr) avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile [4,8,11].

I.2.2.3. Colorants métallifères

Ce sont des colorants d'une constitution différente avec un métal associé au complexe moléculaire, qui donne au colorant des propriétés supplémentaires (léger, humide, possibilité de collage sur la fibre) [14]. Ainsi, les colorants métallifères sont des colorants contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co). L'atome métallique peut être associé à une molécule de colorant (Figure I.1.c) ou à deux molécules de colorant (Figure I.1.d). Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides [4,11,14].

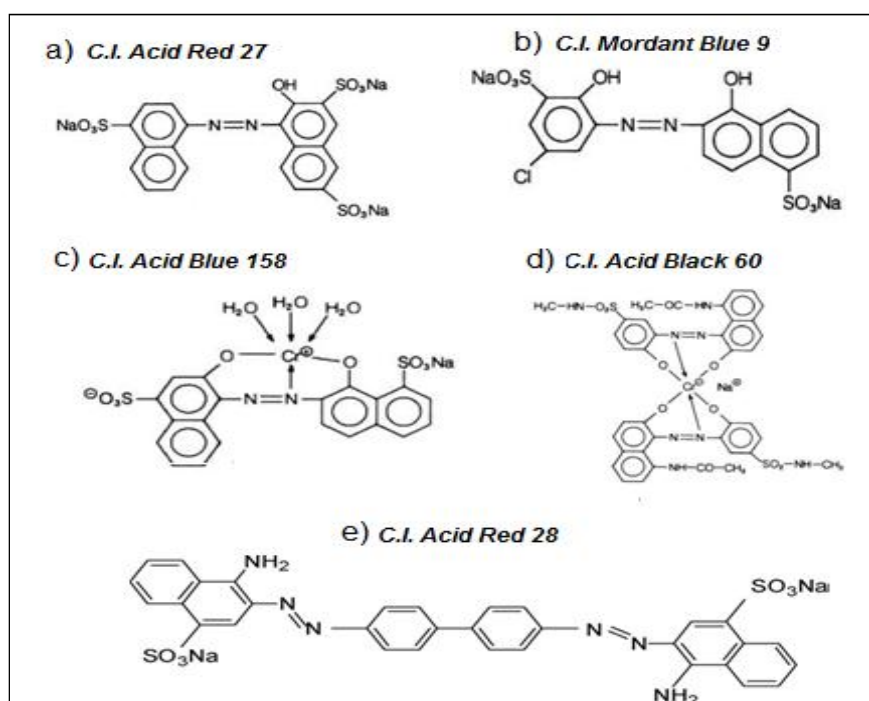


Figure I.1. Différentes structures de colorants anioniques

I.2.2.4. Colorants directs

Le premier colorant de cette série fut le rouge Congo (Figure I.1.e) qui s'avère capable de teindre directement le coton sans intervention d'aucun mordant. Les colorants directs (également appelés substantifs) sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates) et ont des masses moléculaires supérieures à 500 [13]. Ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques, une affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatiques entrant dans leur constitution [4]. Les colorants directs contiennent souvent un ou plusieurs groupes azoïques reliant les chromophores aromatiques, fournissant de ce fait une molécule de teinture de chaîne droite [8]. La famille des colorants directs est la deuxième en nombre de

représentants (après les colorants acides et métallifères qui ne constituent qu'une seule classe dans le "Colour Index"). Les principaux avantages de ces colorants sont la grande variété des coloris, leur facilité d'application et leur prix modique. Par contre, leur inconvénient principal réside dans leur faible solidité au mouillé [4,8,11].

I.2.3. Sources et problèmes des colorants dans l'environnement

Plus de 700 mille tonnes de colorants synthétiques sont produits annuellement dans le monde entier. Aussi, plus de 10000 colorants et pigments ont été appliqués dans l'industrie [9,15]. Les colorants trouvent une multitude d'application dans la vie quotidienne : le papier, le cuir, le cosmétique, le plastique, l'électronique et l'impression. A partir du Tableau I.2, il est évident qu'un bain de teinture ne s'épuise jamais complètement et que la couleur inépuisable, soluble dans l'eau ou non, trouve son chemin dans l'effluent aqueux.

L'industrie du textile consomme 80% de tous les colorants synthétiques appliqués pour teindre 40 millions de tonnes annuellement [15,16]. Après la consommation, 15% des colorants synthétiques sont perdus pendant la fabrication et les transformations. Les effluents aqueux provenant des industries de production et d'application de colorants présentent un problème écologique très grave même à faibles concentrations en colorant [17]. Sans compter la couleur inesthétique de l'effluent, les colorants dans les eaux usées présentent un problème spécifique dû à leur toxicité, leur bioaccumulation et leur faible biodégradabilité [3,16]. Aussi, ils sont difficiles à décolorer en raison de leur structure complexe et leur origine synthétique.

Selon la durée d'exposition et la concentration en colorant, les colorants peuvent avoir des effets nuisibles aigus et/ou chroniques sur les organismes exposés [3]. Les colorants anthraquinoniques provoquent la génotoxicité par intercalation. Dans ce cas, ils agissent par l'intermédiaire de l'insertion de la partie planaire d'anthraquinone du colorant entre les paires de bases adjacentes de l'ADN (Figure I.2) [18].

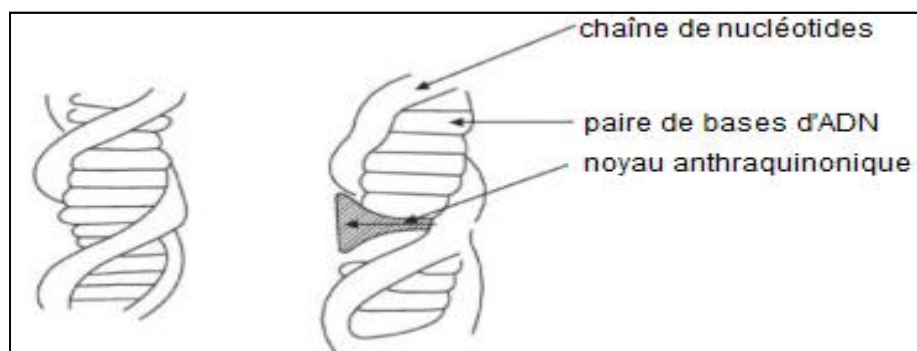


Figure I.2. Intercalation du colorant anthraquinonique dans l'ADN.

Les colorants sont généralement conçus pour résister à la dégradation et à durer pendant une longue période d'utilisation. Ils sont beaucoup plus difficiles à éliminer dans les unités de traitement conventionnel. Aussi, les colorants pénètrent dans les effluents

sous forme de mélange de plusieurs types et les concentrations de colorants varient en fonction de la variation journalière de la production de textiles [19]. Les colorants ne sont pas très biodégradables, ils colorent les eaux résiduaires même à des quantités en trace (moins de 1 ppm) et ont donc un effet visuellement inquiétant [3,6,7,14].

Les plus grands problèmes environnementaux causés par les colorants sont leur absorption et réflexion de lumière du soleil [11]. L'absorption de la lumière diminue l'activité photosynthétique des algues [3,20], des plantes aquatiques [7] et provoque l'asphyxie des poissons [11]. Aussi, les bactéries ne peuvent pas se développer suffisamment dans l'eau. Donc, ils ont des effets désastreux sur la chaîne alimentaire [11,17].

La plupart des colorants ont une structure compacte avec un contenu organique élevé et sont appliqués dans un état soluble [11]. Ils peuvent rester dans les milieux aquatiques des périodes prolongées à cause de leur photosabilité et stabilité thermique. Par exemple, la demi-vie du "Reactive Blue19" est environ 46 ans à pH 7 et à 25°C [3].

La plupart des contaminants dangereux provenant des effluents textiles sont des amines aromatiques qui ont des effets mutagènes, tératogènes, cancérigènes et/ou toxiques à la vie aquatique et peuvent causer la méthémoglobinémie. Elles sont des sous-produits générées lors de la dégradation partielle des colorants (Figure I.3.) pendant le traitement des eaux résiduaires industrielles (ERIs) et comme des impuretés dans les colorants commerciaux [3,7,17,18]. Même s'il y a des colorants hydrosolubles qui ne sont pas cancérigènes, c'est le métabolite du colorant qui est carcinogène [18].

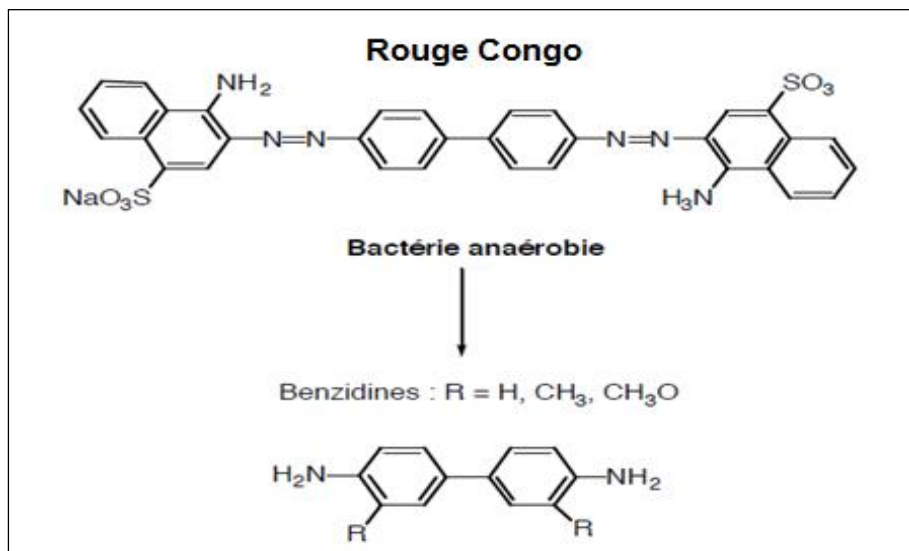


Figure I.3. Réduction du rouge Congo en amine cancérigène par des bactéries anaérobies [7].

Les colorants synthétiques contiennent de 20 à 80% de substances actives. Les colorants peuvent eux-mêmes contenir des polluants et des matériaux dangereux comme les métaux lourds tels que le cuivre, le nickel, le chrome, le mercure et le cobalt. Dans la plupart des

colorants, les métaux sont présents seulement comme impuretés à l'état de trace. Cependant, ils sont fortement dangereux du fait de leur résistance absolue à la biodégradation et leur tendance à s'accumuler à des concentrations plus élevées, augmentant de ce fait leur toxicité aux êtres vivants [6,18,20].

Les effluents aqueux chargés en colorant peuvent causer des maladies telles que la nausée, les dommages de rein, la perte de moelle osseuse conduisant à l'anémie [21] et des allergies telles que la dermatite de contact, les maladies respiratoires, les réactions allergiques dans les yeux, l'irritation de la peau, l'irritation de la membrane muqueuse et de la région respiratoire supérieure [3,21].

L'utilisation des oxydants de chlore pour désinfecter les ERIs provoque la formation de composés chlorés qui sont dans la plupart des cas plus toxiques et cancérigènes que les colorants [17]. Les sous-produits de chloration sont responsables du développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [7].

La pollution engendrée par les processus de coloration se produit de deux façons importantes. Tout d'abord, lorsque le colorant est appliqué sur le tissu (fibre), si la teinture est effectuée à un stade plus précoce de la production, le colorant n'est pas totalement capté par les fibres. Il y a inévitablement des quantités résiduelles de colorant qui ne peuvent pas être absorbées. Aussi, il y a de grandes quantités d'effluents aqueux qui ne peuvent être réutilisées, soit parce que la teinte particulière n'est plus applicable pour le prochain lot de tissu ou parce que la dilution est trop grande pour une récupération économiquement viable, d'où la nécessité d'installer un procédé adéquat de récupération et de reconcentration de la matière colorante pour la recycler.

I.3. PERTURBATEURS ENDOCRINIENS

La perturbation endocrinienne est un mécanisme d'action potentiel de plusieurs polluants et particulièrement ceux qui affectent la reproduction. Ce terme a été défini de différentes manières selon les circonstances et l'audience prévue [22]. Les termes œstrogènes environnementaux, perturbateurs endocriniens, modulateurs endocriniens, hormones de l'environnement, xœstrogènes, substances toxiques liés aux hormones et les phytoestrogènes ont tous une chose en commun : ils décrivent les produits chimiques synthétiques et les composés d'origine végétale ou animale qui peuvent affecter le système endocrinien (des messagers biochimiques ou des systèmes de communication, des glandes, des hormones et des récepteurs cellulaires qui contrôlent les fonctions internes du corps) de divers organismes [23,24]. Les perturbateurs endocriniens (PEs) sont des produits chimiques similaires aux hormones endogènes. Par conséquent, ils ont des effets nuisibles tels que les compromis de la forme reproductrice, les défauts de naissance fonctionnels ou morphologiques, le cancer et les changements dans les fonctions immunitaires [24,25]. Le terme "perturbateur endocrinien" est employé pour décrire les substances qui ne sont pas produites dans le corps mais agissent par des effets imitant et contrariant les hormones naturelles [25,26]. Les PEs peuvent être responsables de quelques problèmes de

reproduction dans les deux sexes (femelle et male) et des augmentations de la fréquence de certains types de cancer. Ils ont été également liés aux insuffisances développementales et aux incapacités mentales chez les enfants [27].

I.3.1. Généralités sur les perturbateurs endocriniens

Plusieurs définitions ont été proposées pour les PEs. La plus précise a été proposée par l'Atelier Européen (European Workshop) [25,28,29] et par l'Organisation Mondiale de la Santé (WHO) [30] sur l'impact des PEs sur la santé des personnes et la faune : " *Un perturbateur endocrinien est une substance exogène qui cause des effets défavorables sur la santé d'un organisme intact ou sa progéniture, à la suite des changements dans les fonctions endocriniennes.*"

L'Agence Américaine de la Protection de l'Environnement (U.S.EPA) a proposé une définition plus détaillée d'un perturbateur endocrinien : " *Un perturbateur endocrinien est un composé exogène qui interfère la synthèse, la sécrétion, le transport, l'attache, l'action ou l'élimination des hormones naturelles dans le corps qui sont responsables de l'entretien de l'homéostasie, de la reproduction, du développement et/ou du comportement* [28,29]."

Puisque les systèmes de réception d'hormone sont semblables chez l'homme et les animaux, les effets observés sur la faune soulèvent des inquiétudes à des effets néfastes sur la santé des personnes. Pendant le développement fœtal et la petite enfance, l'exposition à une petite dose de PE peut avoir des effets profonds non observés chez les adultes tels la capacité mentale réduite et les malformations génitales [25,28,31]. Il est évident que les produits chimiques synthétiques dans l'environnement peuvent perturber les hormones en envoyant des signaux incorrects ou en bloquant les signaux légitimes. Puisque les hormones font partie du système endocrinien, les perturbateurs d'hormone s'appellent également les perturbateurs endocriniens [25,28]. Les effets des PEs sur la faune ont été découverts pour la première fois dans les années 70. On l'a constaté que des concentrations extrêmement faibles de ces polluants peuvent avoir des incidences très nuisibles sur la reproduction de la faune [30].

I.3.2. Système endocrinien

Le système endocrinien, parfois dénommé le système hormonal, est présent dans tous les animaux vertébrés et est constitué de glandes, des hormones et des récepteurs qui régulent les fonctions biologiques, y compris le métabolisme, la croissance, le comportement et la reproduction [32]. Le système endocrinien est un réseau complexe, de signalisation chimique et d'expression de gène, qui est responsable des fonctions critiques dès la conception, par le développement et par la maturation [33-35]. Celles-ci sont des substances actives transportées par le sang jusqu'à leurs organes cibles. Elles régulent de nombreuses fonctions telles que la croissance, le métabolisme du sucre, le cycle reproducteur, le maintien du milieu intérieur (homéostasie), et jouent un rôle dans le comportement émotionnel, etc [33,34,36].

Le système endocrinien se compose des glandes, des hormones et des récepteurs. Les glandes incluent l'hypothalamus, les pinéaux endocriniens, les pituitaires, la thyroïde, la parathyroïde, le thymus, la surrénal, les ovaires, la prostate et les testicules [25,33,36,37]. Les glandes produisent des hormones telles que le corticostéroïde, l'adrénaline, l'œstrogène, la testostérone, l'androgène, l'insuline, le triiodothyronine et la thyroxine. Les hormones sont concernées dans chaque fonction biologique. Elles sont mieux connues en tant que messagers chimiques du corps parce qu'elles voyagent par la circulation sanguine et causent des réactions dans d'autres parties du corps. La quantité d'hormone produite par le corps d'un animal dépend du stimulus que son corps reçoit. Ils peuvent également fonctionner à très faible concentration (partie par milliard ou même billion) [25,34].

I.3.3. Produits chimiques potentiellement des perturbateurs endocriniens

Les animaux et les plantes ont un système de messagers chimiques qui contrôlent les différentes fonctions fondamentales telles que la reproduction, l'accroissement et l'entretien. Chez les animaux, ce système emploie plusieurs glandes qui produisent ces messagers chimiques (hormones) qui sont alors transportés aux organes cibles [25,38]. Les récepteurs, qui sont dans les cellules de divers organes et tissus de cible, reconnaissent et répondent aux hormones. Ils font partie d'un système de rétroaction biologique complexe qui régule la réponse. N'importe quelle perturbation de l'équilibre peut causer des changements de ces réactions [25].

Plusieurs substances, connues comme des PEs potentiels, ont été classés en tant que micropolluants organiques tels que les alkylphénols, les alkylphénol polyéthoxylates, les hydrocarbures polyaromatiques, les polychlorobiphényles, les phtalates, les retardants de flamme polybromés, les dioxines, les furfurals, les herbicides, les pesticides et les hormones stéroïdes (par exemple: œstrogènes) [25,29,34].

La liste des substances chimiques qui présentent ces propriétés de perturbation endocrine augmente. Les deux principales approches pour déterminer n'importe quelle fonction chimique de perturbateur endocrinien sont les essais *in vitro* et *in vivo*. La majorité des données disponibles sur les PEs sont venues à partir des études *in vitro*. Le Tableau I.2 résume quelques produits chimiques qui ont été déjà classés en tant que perturbateurs endocriniens par les différentes organisations mondiales [29,34]. Plusieurs métaux (par exemple, cadmium, mercure) ont également montrés des activités de perturbation des endocrines, particulièrement sous leur forme organique (par exemple, méthyle de mercure) [29].

I.3.4. Bisphénol A, utilisations et caractéristiques

Le monomère de plastique bisphenol A (BPA) a d'abord été synthétisé par A.P. Dinnin en 1891 par la combinaison de l'acétone et du phénol [39]. Dans les années 30, le BPA a été découvert pour la première fois comme œstrogène mais n'a jamais été développé à des fins pharmaceutiques [39,40]. En 1953, le procédé de fabrication de polycarbonate a décrit l'utilisation du BPA comme matière première. La production commerciale des

polycarbonates a commencé en 1957 aux Etats-Unis et en 1958 en Europe. En raison de l'utilisation répandue du BPA en plastiques et en résines époxydes, la production de BPA continue à augmenter [40,41].

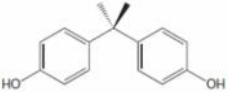
Tableau I.2 : Liste des PE classés par différentes organisations.

Perturbateurs endocriniens	UKEA⁽¹⁾	USEPA⁽²⁾	OSPAR⁽³⁾	JEA⁽⁴⁾	WWF⁽⁵⁾
Stéroïde					
Ethinylestradiol	X		X		
17 -estradiol	X		X		
Estrone	X		X		
Mestranol			X		
Diethylstilbestrol	X		X	X	X
Alkylphénols					
Nonylphénol	X	X	X	X	X
Nonylphénol éthoxylate	X		X		
Octylphénol	X	X	X	X	
Octylphénol éthoxylate	X				
Polyaromatiques					
Polychlorobiphényles	X	X	X	X	X
Retardant de flame bromé			X	X	X
Poly-aromatiques		X			
Composés Oxygénés					
Phthalates	X	X	X	X	X
Bisphénol A	X	X		X	X
Pesticides					
Atrazine	X	X	X	X	X
Simazine	X	X	X	X	X
Dichlorvos	X				
Endosulfane	X	X	X	X	X
Trifluraline	X	X			X
Déméton-S-méthyle	X				
Diméthoate	X				X
Linuron					X
Perméthrine	X	X		X	X
Lindane	X	X			X
Chlordane	X		X	X	X
Dieldrine	X	X	X	X	X
Hexachlorobenzène	X		X	X	X
Pentachlorophénol	X	X		X	X
Autres					
Dioxines and furanes	X		X	X	X
Tributylétain	X	X	X	X	
⁽¹⁾ UKEA — United Kingdom Environment Agency					
⁽²⁾ USEPA — United States Environmental Protection Agency					
⁽³⁾ OSPAR — Oslo and Paris Commission					
⁽⁴⁾ JEA — Japan Environment Agency					
⁽⁵⁾ WWF — World Wildlife Fund					

Le BPA (2,2-bis-(4-hydroxyphényl) propane) est une substance chimique dont les caractéristiques sont regroupées dans le Tableau I.3. La production mondiale estimée de BPA était de 2,8 millions de tonnes en 2002 [41], de 3 millions de tonnes en 2003 [42] et de 5,2 millions de tonnes en 2008 [43]. L'EPA estime que plus de 500 tonnes de BPA est déchargé annuellement dans l'environnement [42]. Approximativement 90% de tout le BPA est employé comme intermédiaire dans la production des résines époxydes et des plastiques de polycarbonates [41] et il est principalement utilisé comme matière première pour la production des enduits de laque [42,44].

Les résines époxydes sont employées en tant qu'emballage de contact pour les nourritures, couvercles de fiole métallique, enduits, pièces d'automobile, adhésifs, applications aérospatiales et comme enduit pour les parois de conduite d'eau en PVC. Les polycarbonates sont des plastiques durs employés pour fabriquer de nombreux produits de consommation courants tels que les lunettes de soleil, les CDs, des récipients pour l'eau et la nourriture et l'électroménager [23,41].

Tableau I.3 : Caractéristiques du BPA [45]

Structure chimique	Formule	Masse molaire	Solubilité	log K octanol/eau
	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228,28 g/mol	300 mg/L	3,51

Le BPA est employé comme matériaux stabilisant pour quelques types de polymères synthétiques comme le polychlorure de vinyle (PVC), comme réactif pour la production d'ignifuge (tetrabromobisphénol A) et comme antioxydant dans les fluides hydrauliques. Il est également employé comme réactif dans la production du papier thermosensible, dans le recyclage du papier [46] et les mastics dentaires [41].

En raison de la grande importance de ce perturbateur endocrinien, le BPA a un site Web (<http://www.bisphenol-a.org>) sponsorisé par le Polycarbonate/BPA Global Group (groupe régional organisé par le Conseil Américain de la Chimie), Plastics Europe et l'Association Japonaise des industries chimiques. Ce site est une ressource complète pour la santé et la sécurité des informations de l'environnement sur le BPA.

I.3.5. Bisphenol A : Un Xénoestrogène Omniprésent

Les effluents contaminés par le BPA peuvent provenir des usines produisant du BPA, des installations qui produisent du plastique et de la lixiviation des pertes et des centres d'enfouissement des déchets en plastique recyclé [47]. Le BPA est déchargé sous sa forme initiale et après dépolymérisation thermique [48]. La concentration de BPA dans les eaux de surface peut atteindre jusqu'à 21µg/L et dans les sédiments jusqu'à 191 ng/g. Dans les boues d'épuration municipales, les concentrations de BPA ont été trouvées dans une plage

de 28 à 330 µg/g [48]. Il y a une grande inquiétude au sujet de l'effet de la petite dose du BPA sur les organismes vivants dans les différentes matrices environnementales. Le BPA peut augmenter le risque d'infertilité, les problèmes cardio-vasculaires, le diabète et les cancers de sein et de prostate [35,42]. L'exposition au BPA concentré pendant la période pré-pubertaire peut avoir des effets inhibiteurs sur le développement et la fonction ovarienne [49].

Le BPA possède les caractéristiques requises pour diffuser rapidement et complètement à travers les membranes cellulaires. Les plus importantes sont que le BPA (i) est nonionique malgré la présence de deux parties phénoliques, (ii) a un pKa de 10 approximativement et il est moléculaire à pH physiologique et (iii) a un coefficient de partage octanol/eau de 3,52.

I.3.5.a. Mécanisme d'action du BPA dans les cellules

Les récepteurs d'œstrogène (d'hormone) sont présents dans le cytoplasme de nombreux types de cellules. Ils sont de grosses molécules protéiques avec un site de liaison spécifique qui a une spécificité conformationnelle de la molécule d'œstrogène (Figure I.4.a). Lorsque le récepteur est occupé par un œstrogène, un signal est envoyé par l'intermédiaire d'un système de messenger moléculaire au noyau de la cellule qui stimule la synthèse de protéines spécifiques [50,51]. Les vrais œstrogènes (par exemple l'Estradiol, l'Estrone, l'Estroil) et leurs analogues synthétiques (par exemple le BPA est analogue à l'Estradiol, Figure I.4.b) sont capables d'agir comme des agonistes complets du récepteur d'œstrogène et les substances analogues peuvent être encore plus puissantes que les hormones [23,51].

Le BPA contient deux noyaux benzéniques et deux substituants (4,4')OH (Figure I.4.b). Cette structure simple permet à la molécule de s'intégrer dans le récepteur des œstrogènes (ER) proche de la liaison [39,51].

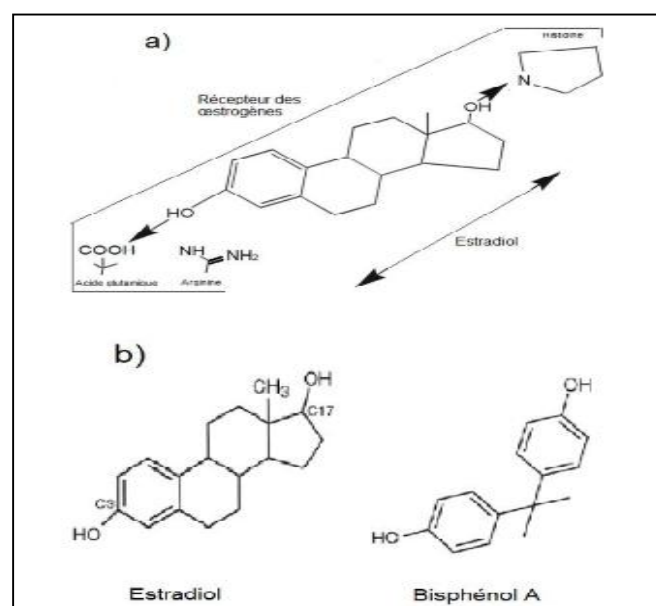


Figure I.4. L'interaction entre les récepteurs de l'œstrogène et le Bisphénol A [50].

I.3.5.b. Effets du BPA sur l'environnement

Il a été démontré que le BPA provoque des dommages aux glandes, aux testicules, aux reins, au foie, à la rate, au pancréas et aux poumons. Les mécanismes de ces effets peuvent être liés à la formation des adduits d'ADN cellulaire [47,52]. Ce produit chimique agit sur les récepteurs d'estrogène, d'androgène et de la thyroïde [35,53]. Les dysfonctionnements hormonaux produisent la transformation des activités biologiques dans les organismes exposés telles que des changements morphologiques et fonctionnels des parties génitales et des glandes mammifères [35,39,54].

Le BPA altère le développement de la prostate et de l'utérus, réduit le nombre de spermatozoïde, cause la puberté (adolescence) précoce et provoque le diabète [39,55]. L'exposition des nourrissons au bisphénol A provoque une perturbation chimique potentielle du système hormonal. D'autres répercussions sur la santé incluent la prolifération de tumeur de prostate, la réduction de la réaction immunitaire et les changements dans la chimie et le comportement du cerveau [42,51,55]. Il a été spéculé que l'augmentation de l'exposition au BPA au cours des dernières décennies a contribué à plusieurs maladies humaines, y compris l'infertilité masculine et féminine, les cancers du sein et de la prostate et l'épidémie d'obésité [39].

Le BPA est un composé fortement biotoxique qui tue beaucoup de micro-organismes à une faible concentration [56]. Selon des procédures standards courantes d'évaluation, le BPA était modérément à légèrement toxique pour les poissons et les invertébrés. Bien qu'il ne soit pas mutagène, son exposition induit des aberrations chromosomiques et une cytotoxicité [39].

I.4. COMPOSES PHARMACEUTIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT

I.4.1 Source et dispersion des médicaments dans les eaux naturelles

Les milieux aquatiques sont soumis à un nombre croissant de polluants anthropogéniques et xénobiotiques générés lors de l'activité et/ou la consommation humaine [28]. La plupart de ces contaminants sont relativement nouveau, ce qui signifie que leur observation dans l'environnement a débuté depuis le milieu des années 90 du dernier siècle [57]. En raison de leur forte consommation, les composés pharmaceutiques (CPs), tels que le sulfaméthoxazole, la carbamazépine et l'ibuprofène et leurs métabolites finissent par trouver leur chemin dans les eaux de surfaces, principalement par les excréments, décomposition de médicaments non utilisés ou périmés ou directement à partir des effluents de l'industrie pharmaceutique [28,58-61]. Les effluents de l'industrie pharmaceutique contiennent divers types de composés organiques récalcitrants tels que le toluène, les phénols, les nitrophénols, la nitroaniline, le trichlorométhyle propanol et d'autres polluants qui présentent une résistance contre la biodégradation [62]. Ces CPs (drogues, médicaments, vaccins, potions, remèdes, topiques, excipients, etc.) sont des substances biologiquement actives désignées pour une utilisation dans le diagnostic médical, la guérison, le traitement ou la prévention de la maladie [63].

Plus de 3000 substances chimiques sont utilisées en médecine humaine et vétérinaire. Ces composés couvrent plusieurs classes thérapeutiques différentes, y compris les analgésiques, les anti-inflammatoires, les contraceptifs, les bêta-bloquants, les régulateurs de lipides, les tranquillisants, les antiépileptiques et les antibiotiques. La présence de CPs dans l'environnement peut présenter des risques accrus pour la faune et la santé écologique, par rapport à la santé humaine [43]. Ces Produits pharmaceutiques résiduels dans l'environnement peuvent perturber le métabolisme normal des organismes, produisant ainsi un effet toxique sur les organismes ou induire la prolifération de souches résistantes aux médicaments [64]. Leurs toxicité et impacts écotoxicologiques sur les organismes aquatiques et terrestres sont relativement inconnus [65]. Parfois ils sont connus pour avoir des risques potentiels pour l'écosystème aquatique tels que des effets perturbateurs endocriniens et des effets secondaires graves, car ils provoquent à l'origine des effets biologiques spécifiques [66] parfois difficiles à prévoir [67].

Les stations d'épuration (STEP) sont considérées comme l'une des sources les plus importantes de résidus pharmaceutiques dans l'environnement aqueux. Jusqu'à présent, les STEP sont principalement exploités pour éliminer les contaminants classiques tels que des solides, des nutriments et des matières organiques, non axées sur l'élimination des polluants émergents tels que les produits pharmaceutiques [61,67]. Bien que la majorité des composés médicamenteux et leurs métabolites ne sont pas totalement éliminés par les techniques de traitement conventionnelles (<50 %) ils trouvent leur chemin vers les eaux de surface [60,61,68]. Les CPs ont été trouvés dans les sols irrigués avec des eaux usées à de faibles concentrations (<1 mg/kg) et poseraient un risque pour l'environnement et la santé humaine sur la base des données existantes [69].

I.4.2 Anti-inflammatoires non stéroïdiens

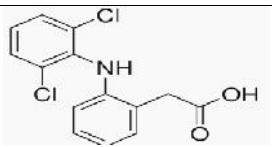
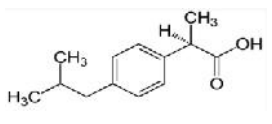
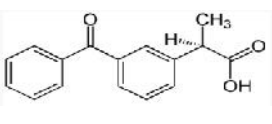
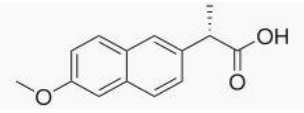
Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) ayant des effets analgésiques, antipyrétiques et anti-inflammatoires forment le groupe de médicaments le plus fréquemment utilisé (Tableau I.4). L'ibuprofène et le paracétamol suivi par le diclofénac, le kétoprofène et le naproxène sont les membres les plus connus de ce groupe. Leur utilisation extensive est causée par le fait que de nombreux médicaments de ce groupe n'ont pas besoin de prescription médicale [GD=68].

Les AINS sont largement utilisés dans la pratique vétérinaire, administrés avec ou sans antibiotiques, pour le traitement de la mammite en raison de l'augmentation de l'efficacité de ces agents sur les antibiotiques seuls [68+HC]. Leur caractéristique commune est leur caractère acide (anti-inflammatoires acides) [68n]. Beaucoup de ces composés sont largement utilisés et produits, avec des volumes annuels de production en kilotonnes et mégatonnes. Par exemple, selon une étude récente, l'ibuprofène, le diclofénac, le naproxène et le kétoprofène (Tableau I.5), sont parmi les composés pharmaceutiques les plus vendus dans le monde [43,73].¹¹

Tableau I.4 : Classification chimique des AINSs [71].

<p>acides salicyliques et leurs esters</p> <p>Aspirine, Diflunisal, Bénorylate, Trisalicylate, Salsalate, Salicylate de sodium</p>	<p>acides acétiques</p> <p>Diclofénac, Acéclofénac, Fentiazac, fenclofenac, Etodolac, Indométacine, sulindac, Tolmétine, Tenidep, Zornepirac, Clopirac, kétorolac, Trométhamine</p>	<p>acides propénoïques</p> <p>Carprofen, Fenbufène, flurbiprofène, kétoprofène, Oxaprozin, Suprofen, Tiaprofenic, Ibuprofène, naproxène, fénoprofène, Indoprofène, Bénoxaprofène, piroprofène</p>
<p>acides Fenarnic</p> <p>Flufénamique, Méfénamique, Méclofénamique, Niflumic</p>	<p>acides énoliques</p> <p>Oxyphenbutazone, Phenylbutazone, Azapropazone, Feprazone, Piroxicam, Sudoxicam, Isoxicam, Tenoxicam, Meloxicam</p>	<p>composés non acides</p> <p>Nabumétone, proquazone, Fluproquazone, Tiamamide, Befexamac, Flunizole, Tinoridine, Rofécoxib, Célécoxib, Sulfonanilide, Nimésulide.</p>

Tableau I.5 : Caractéristiques de quelques AINSs [73]

Composé	structure	Masse molaire (g/mole)	pKa	log K _{octanol/eau}
<p>Diclofénac C₁₄H₁₁Cl₂NO₂</p>		318,13	4,15	4,71
<p>Ibuprofène C₁₃H₁₈O₂</p>		206,28	4,54	3,69
<p>Kétoprofène C₁₆H₁₄O₃</p>		254,28	3,88	3,00
<p>Naproxène C₁₄H₁₄O₃</p>		230,25	4,19	3,10

1111

11111L'évaluation quantitative de la présence des AINSs dans les effluents de 117 STEPs de différents coins du monde a montré que cette catégorie représente 20% de tous les médicaments présents IHEn1et représente 16 % de tous les CPs présents dans

l'environnement (Figure I.5) [64]. Ils ne sont pas éliminés efficacement dans les STEPs en raison de leurs caractéristiques de lipophilicité et de persistance biologique [70].

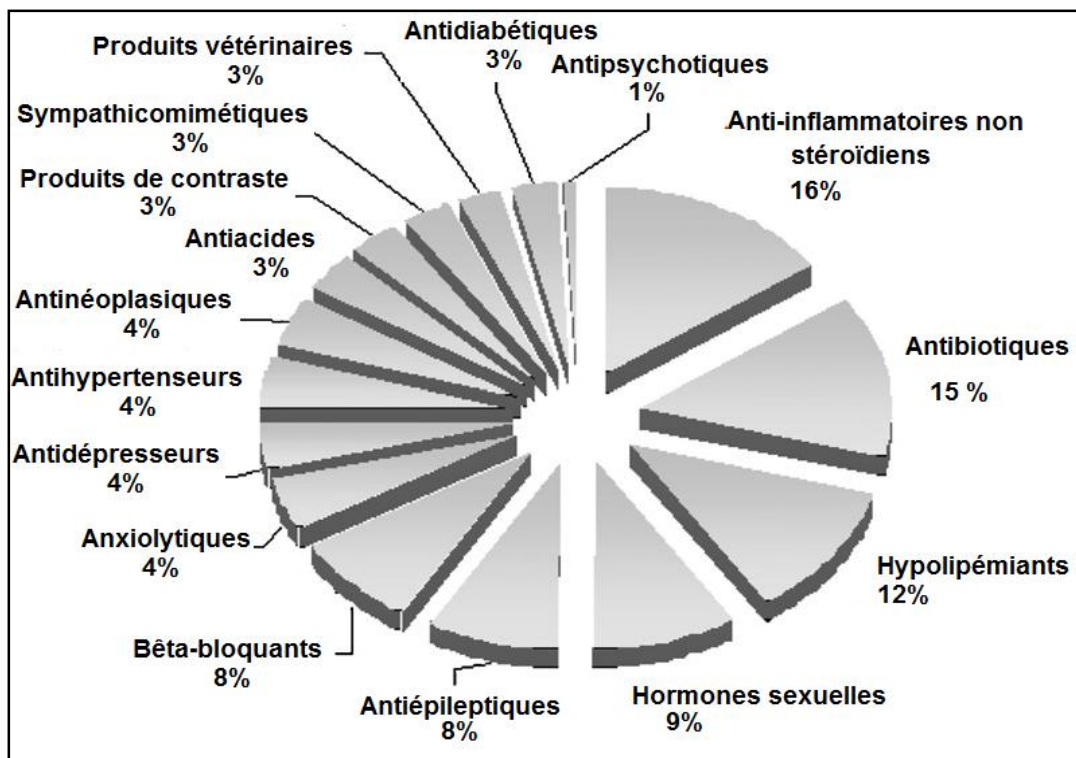


Figure I.5. Les différentes Classes thérapeutiques détectés dans l'environnement [64]

Les AINSs sont largement rapportés dans les eaux sous-terraines à des concentrations allant de 0,2 à 31 $\mu\text{g/L}$ [64,75,76] et dans les rivières à des teneurs supérieures à 0,5 $\mu\text{g/L}$ [64,77,78] pour chaque composé. Dans les eaux souterraines, les concentrations minimales sont supérieures à 100 ng/L pour de nombreux CPs, en particulier pour les analgésiques et les antibiotiques les teneurs sont supérieures à 1 $\mu\text{g/L}$ [79].

I.4.3 Effets de l'ibuprofène sur l'environnement

L'ibuprofène (IBU) est un médicament important consommé sans ordonnance et a une dose thérapeutique relativement élevée (600-1200 mg/jour). L'ibuprofène est excrété à un degré significatif (70-80% de la dose thérapeutique) comme composé d'origine et sous forme de métabolites hydroxy-ibuprofène et carboxy-ibuprofène (Figure I.6) [49,80]. Il a été rapporté que les concentrations de l'IBU dans les effluents de STEP, hospitalières et d'industrie pharmaceutique peuvent arriver à 200, 150 [64] et 1500 $\mu\text{g/L}$ respectivement [81], tandis que les concentrations dans les rivières des deux métabolites et de molécule mère peuvent atteindre 1 [64] et 33 $\mu\text{g/L}$ [82]. Les effets de ce composé émergent sur la structure et la fonction des biofilms peuvent provoquer des altérations importantes sur le fonctionnement des écosystèmes de la rivière. L'ibuprofène et le paracétamol sont associés à des effets négatifs sur la photosynthèse et avec la diminution du rapport algues vertes/cyanobactéries. L'ibuprofène principalement affecte l'autotrophe et la biomasse des

organismes photosynthétiques dans les biofilms, ainsi que leur capacité photosynthétique IHHn.

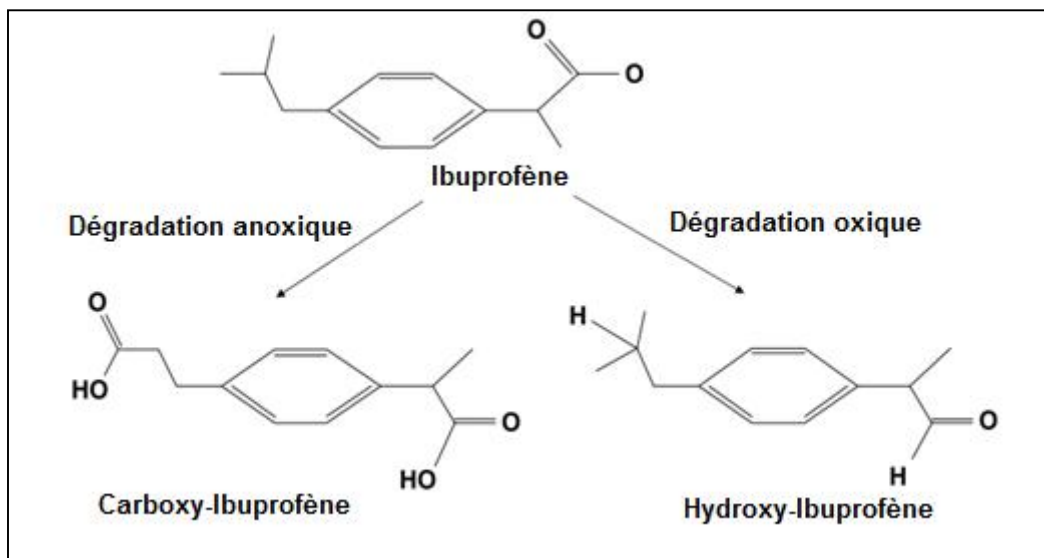


Figure I.6. Dégradation oxygène et anoxique de l'ibuprofène [83].

L'IBU a été considéré comme l'un des composés les plus nocifs sur la structure des communautés d'invertébrés [77]. Une exposition prolongée à la concentration de 0,2 µg/L d'IBU provoque la cyto-génotoxicité sur les invertébrés d'eau douce, avec des concentrations plus élevées de l'IBU capables d'augmenter de manière significative les dommages génétiques et cellulaires [49]. A une concentration d'ibuprofène 1µg/L, la production d'œufs du poisson zèbre a été significativement diminuée [84]. L'IBU est toxique pour les hydres à des concentrations allant de 1 à 10 mg/L [85]. En effet, un mélange d'ibuprofène, de prozac et de ciprofloxacine est toxique pour le plancton, les animaux aquatiques et les poissons à des concentrations jusqu'à 200 fois plus faible que la dose humaine normale [86].

I.5. TRAITEMENT AVANCE DES EAUX RESIDUAIRES INDUSTRIELLES

L'accroissement intensif de l'urbanisation, de l'industrialisation et de l'agriculture a provoqué des rejets organiques chargés dans les effluents, qui ne sont pas facilement éliminables par le traitement conventionnel [87,88]. Les polluants organiques entrent dans les écosystèmes aquatiques en fonction de leurs propriétés physico-chimiques, leur réactivité et en particulier leur caractère lipophile, la tension de vapeur et la stabilité chimique, ce qui donne un motif caractéristique au traitement adéquat pour chaque polluant [89,90].

Les traitements tels que la coagulation, la floculation, la sédimentation, la filtration rapide sur sable et la chloration a peu d'effet sur certains contaminants organiques. Dans tous les cas, les eaux résiduaires industrielles (ERIs) sont déchargées dans les fleuves, les lacs ou dans la mer. Ainsi, quelques traitements de ces eaux doivent être exécutés avant leur rejet

[29]. La finalité du traitement des ERIs est essentiellement la protection du milieu naturel, c'est-à-dire l'obtention d'une eau épurée qui satisfait aux normes de rejet édictées par la législation, mais peut aussi être, dans le cadre des mesures nécessaires à une bonne gestion de l'eau en milieu industriel et la réutilisation en usine de l'eau traitée en particulier pour le refroidissement et certains lavages [30].

Un traitement avancé des ERIs est défini comme le traitement supplémentaire (tertiaire) requis pour enlever des constituants colloïdal, dissous et en suspension restant après un traitement secondaire conventionnel (Fig I.7). Le traitement avancé est employé pour améliorer le traitement secondaire conventionnel parce que le traitement secondaire enlève seulement entre 85 et 95% de la demande biochimique en oxygène (DBO) et des solides totaux en suspension des ERIs [94-97]. Les matières dissoutes peuvent s'étendre des ions minéraux relativement simples, tels que le calcium, le potassium, le sulfate, le nitrate et le phosphate, à un nombre toujours croissant de composés organiques synthétiques très complexes [94].

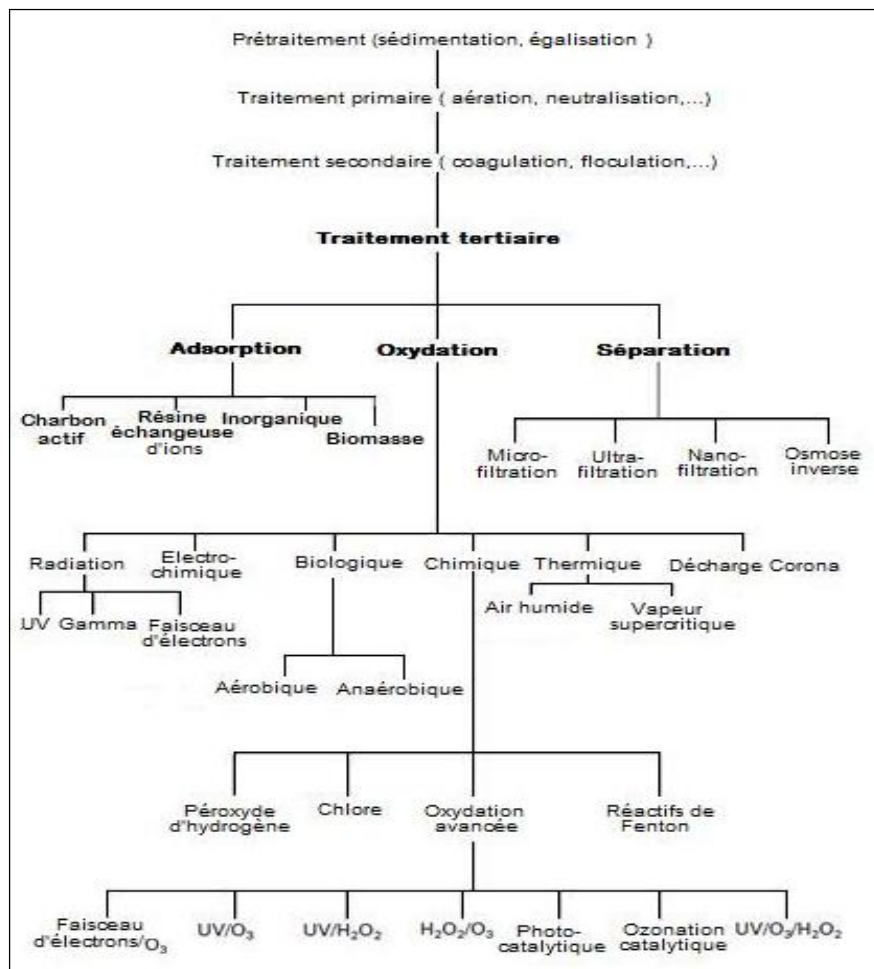


Figure I.7 Chaîne de traitement avancé des contaminants organiques [93].

Ces dernières années, les effets de plusieurs de ces substances sur l'environnement sont devenus plus clairs et la recherche est continue pour déterminer :

- les effets des substances potentiellement toxiques et biologiquement actives trouvées dans les effluents industriels sur l'environnement.
- comment ces substances peuvent être enlevées par des procédés de traitement des eaux conventionnels et avancés.

Par conséquent, les conditions de traitement des eaux deviennent plus rigoureuses en termes de limiter les concentrations de plusieurs de ces substances dans l'effluent de l'installation de traitement et établir des limites de toxicité de l'effluent [94].

I.5.1. Besoin d'un traitement avancé des eaux résiduaires industrielles

Un traitement avancé (tertiaire) des ERIs peut être nécessaire parfois pour protéger la qualité des eaux réceptrices (de surfaces et souterraines) contre les composés indésirables, les produits chimiques toxiques ou les organismes pathogènes, qui ne sont pas enlevés par un traitement secondaire conventionnel [98]. Le besoin d'un traitement avancé des ERIs est basé sur la considération d'un ou plusieurs des facteurs suivants [94-96] :

1. La nécessité d'éliminer la matière organique et les solides totaux en suspension au delà de ce qui peut être accompli par les procédés conventionnels de traitement secondaire pour répondre aux exigences de décharge et de réutilisation.
2. La nécessité d'éliminer les solides totaux résiduels en suspension afin de conditionner l'eau usée traitée pour une épuration plus efficace.
3. La nécessité d'enlever les substances nutritives au delà de ce qui peut être accompli par des processus conventionnels de traitement secondaire pour limiter l'eutrophisation des microorganismes sensibles dans l'eau.
4. La nécessité d'enlever les composés spécifiques inorganiques (métaux lourds) et les constituants organiques pour répondre aux exigences de plus en plus sévères de décharge et de réutilisation.
5. La nécessité d'éliminer les composés spécifiques inorganiques (métaux lourds, silice) et organiques pour la réutilisation industrielle (eaux de refroidissement, de procédé, de chaudière, etc.).

Les exemples de ces composés organiques sont les substances pharmaceutiques actives, les pesticides et les produits chimiques industriels qui sont identifiés ou suspectés en tant que perturbateurs endocriniens [99]. Une préférence contemporaine dans l'industrie est d'essayer de réduire la perte de réactifs et la production de la pollution autant que possible en récupérant et/ou recyclant les composés perdus dans les effluents [12].

I.5.2. Élimination des contaminants organiques

Il faut noter que pour un même type de pollution, on peut envisager des solutions d'épuration diverses. Dans le cas de la pollution organique soluble, le traitement avancé peut enlever plus de 99% des polluants des ERIs et peut produire un effluent de qualité d'eau presque potable [95,96]. Les contaminants organiques dans les effluents peuvent être enlevés par différents processus (Figure I.8). La plupart de ces techniques sont seulement appropriées aux effluents spécifiques d'origine industrielle et sont dispendieuses. Les STEPs ont été conçues principalement pour traiter les déchets humains principalement d'origine naturelle, souvent par l'intermédiaire de l'action dégradante des micro-organismes et de la coagulation/floculation des solides en suspension parfois complétée par un traitement tertiaire [100].

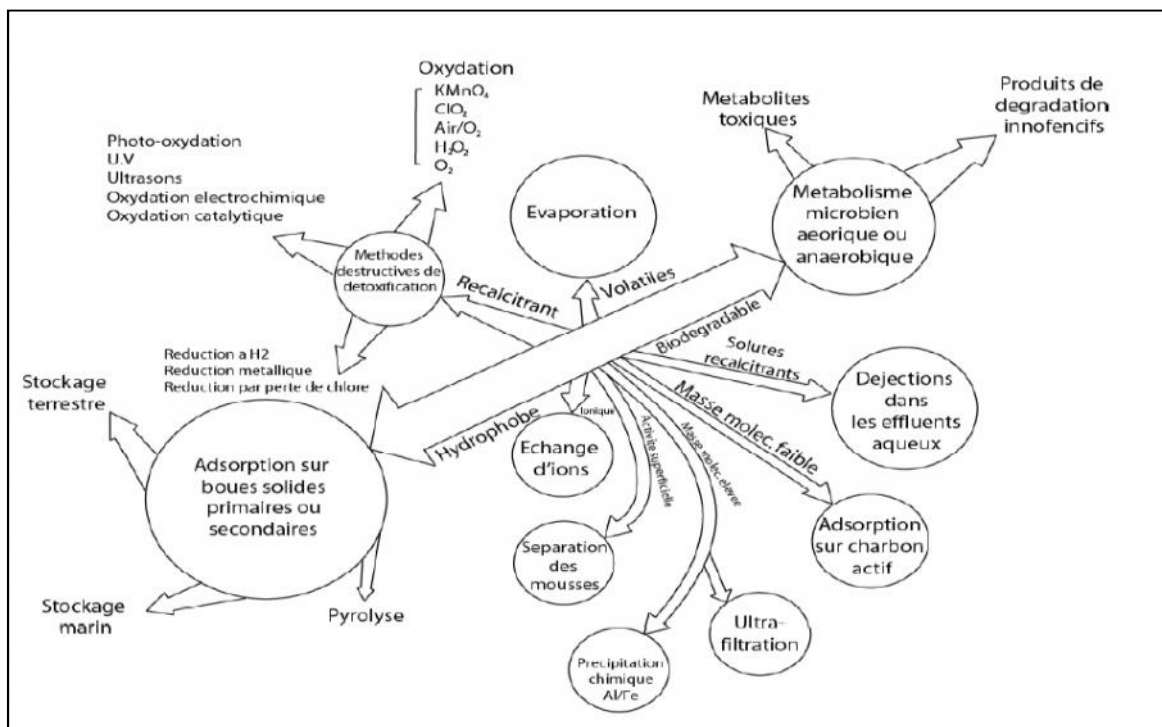


Figure I.8. Devenir de contaminants organiques durant les procédés de traitement

En raison de la nature complexe des constituants organiques dissous, les méthodes de traitement (Fig.I.8) doivent considérer les caractéristiques particulières de l'eau à traiter et la nature des constituants [93-96,100,101]. Les procédés de traitement avancé les plus employés pour enlever certains composés organiques spécifiques dissous sont (1) l'adsorption sur charbon actif, (2) les membranes solides de nanofiltration et/ou d'osmose inverse, (3) l'oxydation chimique classique et (4) les procédés d'oxydation avancés [91,98,102].

I.5.3. Comparaison entre les procédés de traitement avancé

Les procédés de traitement avancé, les plus utilisés pour enlever certains composés organiques spécifiques dissous, ont des avantages et des points faibles. Le Tableau I.6

récapitule les avantages et les inconvénients des procédés avancés. Le choix des procédés à retenir doit faire intervenir non seulement des considérations d'ordre technique, liées par exemple à l'efficacité relative des divers procédés possibles, mais aussi des considérations économiques portant sur l'estimation des frais d'investissement de fonctionnement et d'exploitation. Enfin, la solution choisie doit être suffisamment souple pour permettre des aménagements ultérieurs qui tiendront compte de l'évolution rapide des techniques de dépollution et d'une réglementation plus sévère [92]. Les procédés de séparation avancés, utilisés dans le traitement des ERIs, sont généralement coûteux. Les procédés avantageux sont ceux qui ont la possibilité d'éliminer sélectivement et efficacement les polluants ciblés à partir de ces rejets et pourquoi pas les récupérer, valoriser et/ou réutiliser.

I.5.4. Comparaison entre la membrane liquide et les procédés avancés

Le terme "membrane liquide" (ML) est donné à un système dans lequel la membrane qui sépare les phases aqueuses, d'alimentation et de réception, est constituée d'un film mince de réactifs organiques. Ce système présente l'avantage d'un flux de matière très élevé résultant de la très faible épaisseur de la membrane organique [107].

La séparation par les membranes liquides (MLs) peut être comparée aux autres procédés de séparation dans une gamme étendue de concentration du contaminant (Figure I.9) [108]. Dans cette technique, un film liquide mince est employé pour déplacer le soluté ciblé de l'alimentation au côté de récupération. L'utilisation d'un film liquide insoluble entre deux phases offre la possibilité d'une séparation beaucoup plus rapide qu'un film en polymère en raison de la grande diffusivité dans le liquide [109].

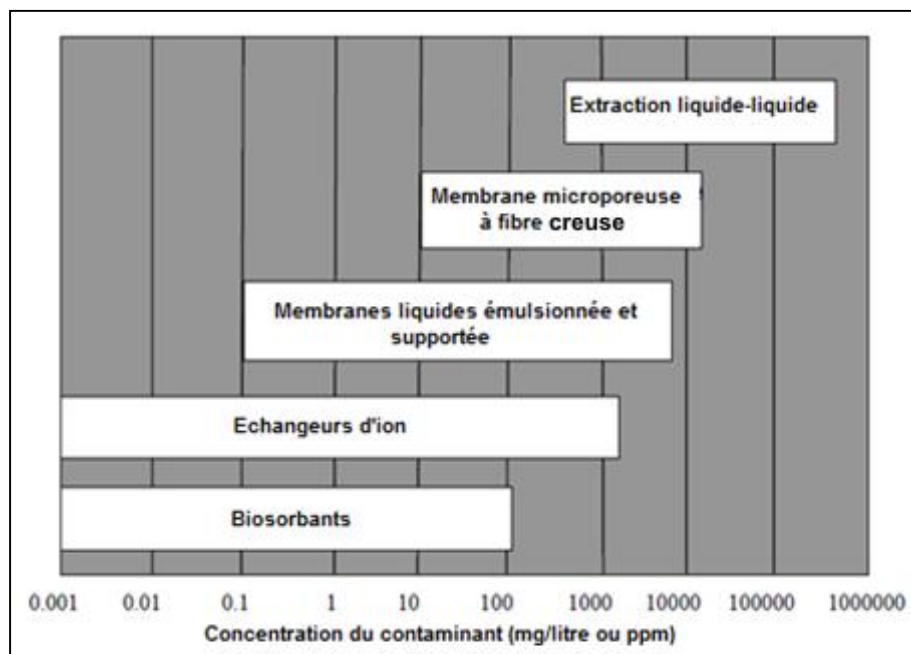


Figure I.9. Gamme de concentration en soluté pour des techniques de séparation

Tableau I.6. Comparaison entre les procédés de traitement avancé des ERIs.

Procédé	Avantages	Inconvénients
<p>Oxydation chimique [99,103] Utilisation d'un oxydant (O₃, Cl₂, ClO₂, H₂O₂, KMnO₄)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Procédé simple et efficace. - génération de l'ozone sur site (pas de risque de stockage). - augmentation de la biodégradabilité. - destruction effective des polluants. - réduction efficace de la couleur. - traitement des gros volumes. - qualité des rejets. - désinfection (bactéries, virus). 	<ul style="list-style-type: none"> - investissement coûteux. - prétraitement indispensable. - besoin important en énergie. - formation de composés intermédiaires inconnus. - production de boues. - production, gestion et transport des oxydants (autre que l'ozone). - pas d'effet sur la DCO.
<p>Sorption sur charbon actif [99,104-106].</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Procédé simple et efficace dans le cas des solutions diluées. - traitement continue. - élimination des composés réfractaires. - DCO effluente à moins de 10 mg/L. - haute résistance à l'abrasion. 	<ul style="list-style-type: none"> - coût élevé du charbon et de la régénération. - réaction avec les oxydants. - pas d'affinité avec les composés à chaîne linéaire, alcools primaires et sucres. - diminution de sorption pour les composés polaires hydrophiles et les composés ionisés. - non-sélectif dans le cas de mélange de composés.
<p>Procédés d'oxydation avancés:[99,103,105]</p>	<ul style="list-style-type: none"> - production <i>in situ</i> des radicaux réactifs. - pas ou peu de produits chimiques. - minéralisation des polluants. - pas de production de boue. - dégradation rapide. 	<ul style="list-style-type: none"> - échelle laboratoire. - économiquement infaisable. - formation de sous-produits. - contraintes techniques. - inhibition de la dégradation. - problème de stockage de l'O₃ et d'H₂O₂.
<p>Membranaire [94,99,103] - nanofiltration. - osmose inverse.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - simple, rapide et efficace - élimine tous types de colorants, sels et dérivés minéraux. - pas de produits chimiques. - Flexibilité de fournir de l'eau de haute qualité, si désiré. - expérience démontrée pour la déminéralisation d'eau usée. 	<ul style="list-style-type: none"> - coût d'investissement et énergétique élevé. - encrassement rapide des membranes. - prétraitement pour minimiser l'écaillage et l'encrassement. - incapable de traiter des volumes importants. - élimination du concentré. - manque de méthode adéquate pour surveiller la performance.

En général, les membranes liquides ont un potentiel étendu pour l'élimination des composés organiques toxiques des effluents et des eaux usées industriels. Ces composés sont principalement des acides et des bases organiques faibles qui sont relativement solubles dans la ML ou présents en tant que molécules non dissociées [110].

Les applications potentielles des MLs couvrent la séparation des gaz, des hydrocarbures, la récupération des composés organiques et des ions métalliques, l'élimination de polluants, la bioséparation et les applications médicales. La ML est particulièrement attrayante quand les solutions sont diluées parce que le rapport de traitement entre la phase réceptrice et la phase d'alimentation peut être rigoureusement réduit [110-113].

I.6. GENERALITES SUR LES MEMBRANES LIQUIDES

La technique de séparation par ML est une technologie membranaire basée sur l'extraction par solvant. La phase membrane est un liquide immiscible qui sert de barrière semi-perméable entre deux liquides [114]. Les MLs sont des milieux ou films à travers lesquels un transfert de matière sélectif des ions et molécules se produise par un processus de perméation et de transport. Ce processus de transport est schématisé sur la Figure I.10.a. Les mécanismes de transfert de matière sont régis par perméation, dissolution, diffusion et par les phénomènes de transport actif et passif. Seulement une légère énergie externe est nécessaire comme la rotation, l'agitation ou le pompage afin de générer le transport [111,112].

I.6.1.1. Comparaison entre les différents types de ML

Les MLs peuvent être arrangées en deux configurations différentes. Le liquide peut être imprégné dans les pores d'un solide poreux comme support mécanique. Cette forme est généralement connue sous le nom de membrane liquide supportée (immobilisée). Dans la seconde configuration, la membrane immiscible peut être épaisse ou émulsionnée avec la phase de réception. Le dernier type de membrane liquide est connu sous le nom de membrane liquide émulsionnée (MLE). La Figure I.10.b illustre les cinq modules typiques de MLs [111-113,115] et le Tableau I.7 compare leurs caractéristiques [115].

Tableau I.7. Comparaison entre les caractéristiques de différents types de ML.

Type de ML		A_m/V_m (m^{-1})	V_f/V_m (-)	J_m/V_m ($mol.m^{-3}.h^{-1}$)
Epaisse	-	0,1 – 1	0,2 – 10	0,6
	Module plat	10 – 100	100 – 1000	5
Supportée	Module spiral	100 – 1000	-	-
	Module capillaire	1000 – 10000	2000 – 10000	-
Emulsionnée	-	1000 – 6000	-	10 – 200
A_m/V_m : rapport de l'aire et le volume de la membrane. V_f/V_m : rapport des volumes de l'alimentation et de la membrane. J_m/V_m : flux de matière par volume de la membrane.				

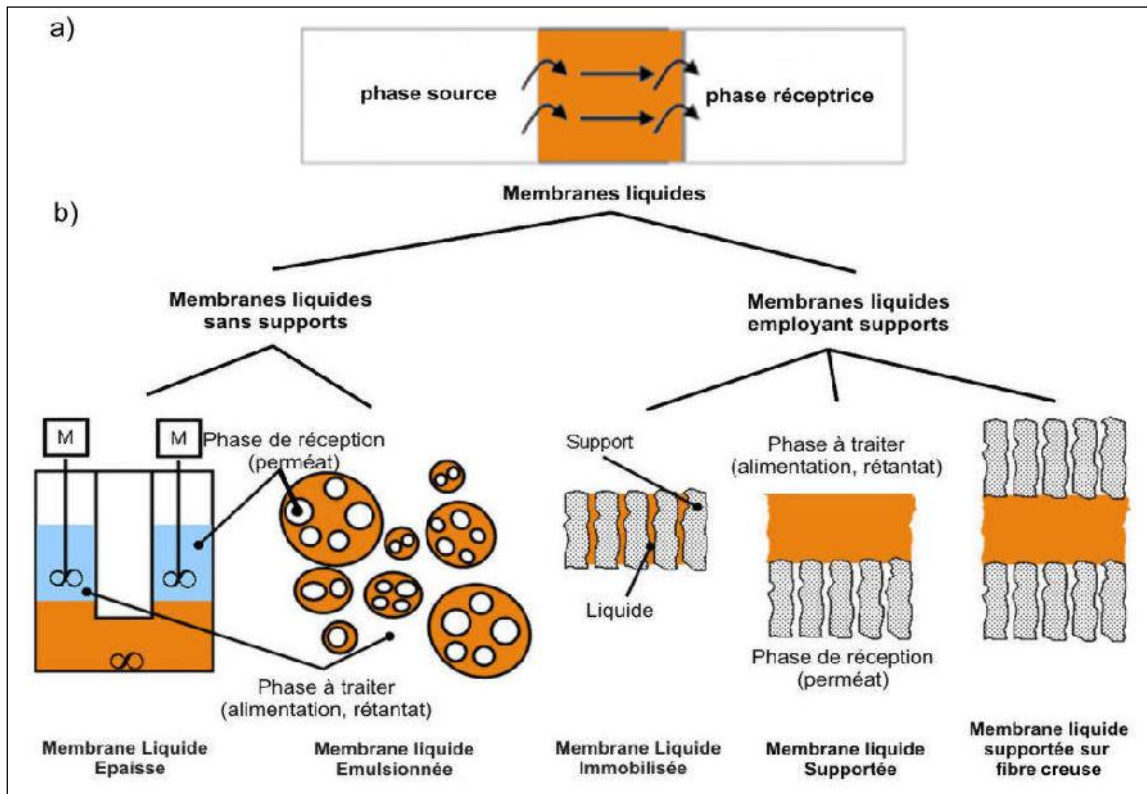


Figure I.10. Principe et configurations spécifiques des membranes liquides [115,116].

L'utilisation d'un extractant mobile, d'un transporteur ou d'un intermédiaire (soluble seulement dans la ML) facilite ainsi le transport et augmente l'efficacité de séparation [112,113,115]. Le soluté doit d'abord réagir avec l'extractant pour former un complexe qui est soluble dans la membrane liquide, mais insoluble dans les solutions adjacentes. Après diffusion à travers la membrane, ce complexe se décompose en un transporteur libre et le soluté original.

I.6.1.2. Mécanismes de transport dans les MLs

Il y a deux principes de base pour le transport dans les MLs : transport non-facilité et transport facilité. La Figure I.11 montre les mécanismes fonctionnels de transport dans les MLs.

Dans le transport non-facilité, en raison de sa plus grande solubilité dans la phase organique, le soluté est transféré à partir de la phase source vers la membrane et puis à partir de la membrane vers la phase de réception (Figure I.11.a). Les solutés diffusants réagissent avec un réactif chimique dans la phase de réception pour former un produit qui est incapable de diffuser dans le sens inverse [111,115].

Le transport facilité peut être établi suivant deux mécanismes, le contre-transport et le co-transport, comme illustré sur les Figures I.11.b et I.11.c. Il y a une réaction particulière et réversible entre le soluté et une molécule de transporteur (extractant) pour former un

complexe perméable. L'extractant est soluble dans la phase membrane et totalement insoluble dans les phases source et de réception.

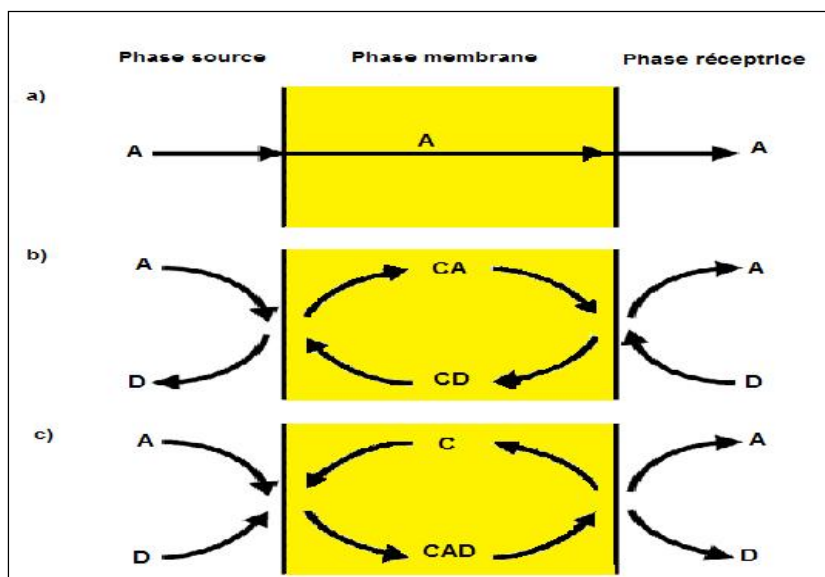


Figure I.11. Représentation schématique du transport de soluté à travers une membrane liquide: a) transport non-facilité; b) Contre-transport; c) co-transport.

Dans le mécanisme de contre-transport (Figure I.11.b), le transport du soluté (A) est couplé avec le transport du contre-ion (D) dans la direction opposée. Le transport du soluté peut être renforcé en introduisant une concentration beaucoup plus élevée du contre-ion (D) par rapport à la concentration du soluté.

Dans le mécanisme de co-transport (Figure I.11.c), la force motrice pour le transport du soluté est fournie par la différence de concentration du co-ion (D) entre les solutions source et de réception. Si la concentration du co-ion est beaucoup plus élevée que la concentration du soluté (A), le soluté (A) peut être totalement transporté [111,115].

I.6.2. Généralités sur les membranes liquides émulsionnées

Depuis que la technique de la MLE a été introduite la première fois par Norman Li en 1968 [117], les MLEs ont été intensivement étudiées dans les années 1970 et 1980 [118]. Elle a été présentée comme une technique efficace pour effectuer diverses séparations et purification comprenant l'extraction de métaux, la séparation des acides organiques et des bases et les séparations pharmaceutiques. Les MLEs se sont également avérées très efficaces pour la séparation d'une série de polluants organiques et minéraux des effluents industriels tels que les acides acétique et propénoïque, les composés phénolés et les métaux lourds [119-121]. Le système de MLE a été aussi utilisé pour synthétiser des produits de valeur tels que les particules fines à base des métaux nobles utilisées dans les industries chimique et électronique [122], les cristaux inorganiques avec des morphologies spéciales utilisés dans la fabrication des catalyseurs, semi-conducteurs et céramiques [123,124] et le xylitol (type de sucre) qui a des avantages sanitaires (pour les diabétiques) [125].

Le procédé de séparation par MLE a plusieurs caractéristiques attrayantes en raison de ses avantages potentiels par rapport à d'autres procédés de séparation conventionnels (distillation, extraction par solvant) et développés récemment (les membranes solides). Les avantages [112,113,120,126-132] des MLEs sont :

- 1) faible consommation d'énergie par comparaison avec d'autres procédés de séparation tels que l'évaporation thermique, l'électrodialyse et les procédés membranaires de pression.
- 2) extraction rapide avec des rendements relativement élevés dus à la grande aire interfaciale disponible pour le transfert de matière. La MLE a une surface élevée par unité de volume de la membrane ($3000-6000 \text{ m}^2/\text{m}^3$) comparée aux ML supportée ($100-200 \text{ m}^2/\text{m}^3$) et membrane solide ($10 \text{ m}^2/\text{m}^3$). De plus, l'aire interfaciale de la MLE peut atteindre $5000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ pour l'interface externe et la valeur correspondante pour l'interface interne peut être environ mille fois plus grande.
- 3) séparation potentielle de diverses substances même à très faible concentration.
- 4) sélectivité élevée particulièrement lorsqu'on utilise des extractants dans la phase membrane.
- 5) régénération facile des émulsions épuisées par un processus de désémulsification.
- 6) la diffusivité de la plupart des molécules à travers les liquides est beaucoup plus grande qu'à travers les membranes polymériques.
- 7) le procédé d'extraction par MLE peut être opéré en continu et étagé en raison de son analogie étroite avec l'opération d'extraction liquide-liquide.
- 8) la fraction de la phase membrane par rapport à la phase externe peut être très faible (jusqu'à 1/40), car la membrane correspond au solvant de l'extraction liquide-liquide, ce qui implique une quantité de solvant plus petite dans la MLE, particulièrement aux faibles concentrations en soluté.
- 9) l'extraction et la dés-extraction ont lieu en une seule étape dans le procédé de séparation par MLE. Il y a une économie substantielle dans le volume des équipements : les contacteurs de séparation pour les processus d'extraction et de dés-extraction ne sont pas exigés.
- 10) le volume de la phase de réception est beaucoup plus petit que celui de la phase externe, ce qui permettra une concentration du soluté pendant l'extraction.

11) dans le transport facilité, à la différence de l'extraction par solvant et d'autres procédés avisés d'étape d'équilibre, la vitesse de transfert de matière n'est pas régie seulement par les considérations habituelles d'équilibre. Au lieu de cela, le processus de transport du soluté est contrôlé par une combinaison des vitesses de diffusion et de réaction de complexation. Dans le cas de transport couplé, le soluté peut être transporté contre son gradient de concentration ouvrant de ce fait les possibilités de séparation même pour des solutions très diluées.

Le système de MLE, présenté sur la Figure I.12., est composé d'une phase aqueuse (phase interne de piégeage ou de réception), stabilisée par des tensioactifs solubles dans l'huile, dispersée en tant que gouttelettes très fines (0,1 à 10 μm de diamètre) à l'intérieur d'une phase organique (phase de membrane liquide). L'émulsion E/H est encore dispersée sous forme de globules d'émulsion (0,1 à 2 mm de diamètre) dans une autre phase aqueuse externe (phase d'alimentation) [112,113,119,120, 133].

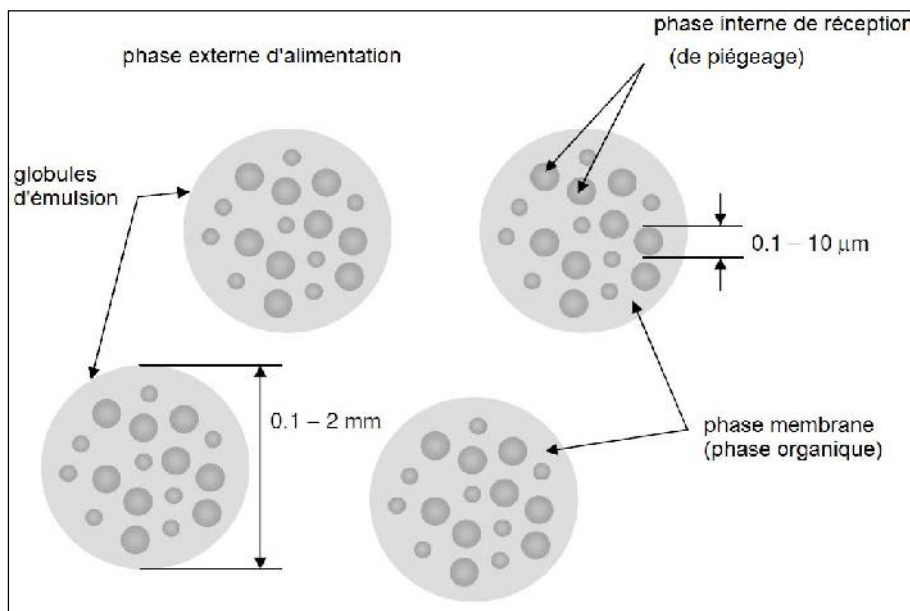


Figure I.12. Système de membrane liquide émulsionnée.

Les solutés ciblés dans la phase externe d'alimentation (par exemple polluants dans des ERIs) sont transférés à travers la phase membrane dans la phase de réextraction interne. Dans ce système E/H/E de MLE, la phase d'huile fonctionne comme barrière sélective ou membrane.

Le transfert du soluté est conduit par la différence de concentration (gradient de concentration) entre la phase externe d'alimentation et la phase interne de réception. L'activité du soluté ciblé dans la phase interne est typiquement maintenue proche de zéro en employant un agent de piégeage afin de maintenir le gradient de concentration, bien qu'elle diminue graduellement, jusqu'à ce que la plupart du soluté soit extrait à partir de la phase externe [113,119].

I.6.2.1. Mécanismes et force motrice d'extraction

Les MLEs sont classées selon deux systèmes appelés type I et II, qu'un extractant (transporteur) soit présent ou pas dans la phase de membrane liquide [134]. Dans les deux systèmes de MLE, la force motrice du transfert de soluté (ou le transport) à travers la membrane est la différence des potentiels chimiques entre la phase externe d'alimentation et la phase de piégeage interne.

I.6.2.1.1. Système de type I

Pour le système de MLE de type I, le soluté devrait être soluble dans les trois phases : phase externe d'alimentation, phase membrane et phase de piégeage interne. Par conséquent, le soluté peut diffuser à travers la phase membrane vers la phase de piégeage interne. Alors un agent de piégeage réagit typiquement avec le soluté transféré, ce qui rend le produit de réaction incapable de diffuser en arrière à travers la phase membrane. Par conséquent, la concentration en soluté dans la phase de piégeage interne est également maintenue à zéro par la réaction [112-114,119,120].

I.6.2.1.2. Mécanisme de transport dans le système de type I

La Figure I.13 montre le mécanisme de transport dans un système de MLE de type I (transport non facilité). La phase interne contient un composé B qui est insoluble dans la membrane et qui réagit irréversiblement avec le soluté A qui a traversé la membrane liquide. Le produit AB de réaction est insoluble dans la membrane et ne peut plus diffuser de nouveau vers la phase externe. Le composé B peut être un acide, une base, une enzyme,...etc. La consommation continue du soluté A dans la phase interne maintient sa concentration dans cette phase à un niveau bas, créant une force motrice suffisante pour transférer la quantité entière de A à partir de la phase externe [113,119,120]. Le soluté A sous forme de produit AB peut atteindre des concentrations très élevées dans la phase interne qui a généralement un plus petit volume que la phase externe d'alimentation.

Les exemples typiques du mécanisme de transport dans un système de MLE de type I sont :

1. Le transfert du phénol comme soluté neutre et soluble dans la phase membrane. La phase de réception (interne) est une solution alcaline (NaOH) qui convertit le phénol en ion phénolate insoluble dans la phase membrane [135,136].
2. L'acide benzoïque dans une phase externe d'alimentation peut diffuser dans la phase membrane. Puis, il diffuse à travers la phase membrane et réagit avec un agent de piégeage (NaOH) dans la phase interne. L'acide benzoïque transféré est converti en benzoate insoluble dans la phase membrane. De ce fait, il est emprisonné dans la phase interne [137].

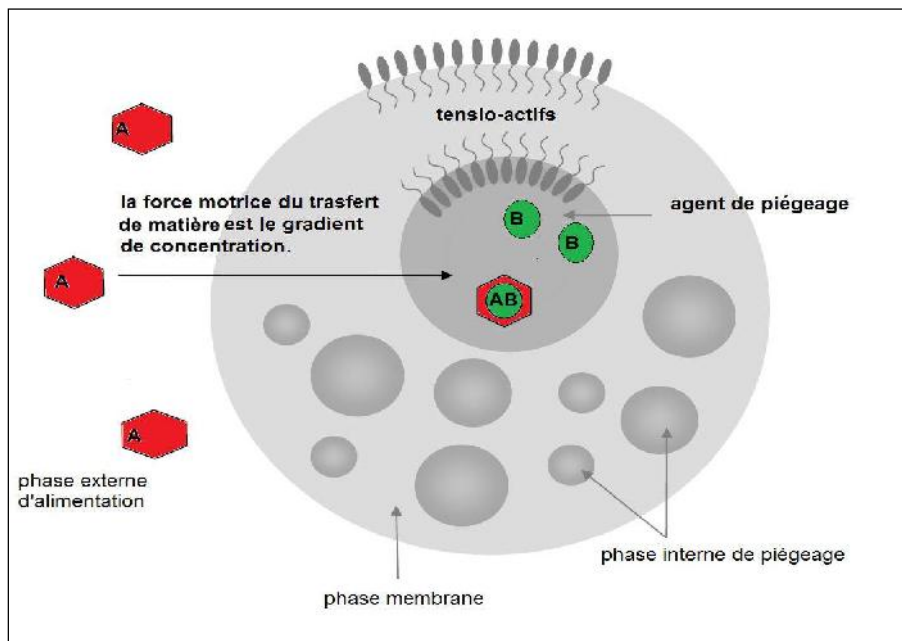


Figure I.13. Mécanisme de transfert dans un système de MLE de type I.

I.6.2.1.3. Système de type II

Un système de MLE de type II comprend le transport facilité du soluté à travers la phase membrane par un transporteur (extractant). Dans ce système, le soluté à séparer n'est pas soluble dans la phase membrane et de ce fait il a besoin d'un extractant pour le transporter de la phase externe d'alimentation à la phase interne. Deux réactions avec l'extractant ont lieu à l'interface externe entre la phase d'alimentation et la phase organique et à l'interface interne entre la membrane et la phase interne [113,119,120,134].

I.6.2.1.4. Mécanisme de transport dans le système de type II

Dans le mécanisme de transport dans un système de MLE de type II (transport facilité), la membrane contient une substance extractante C, qui réagit sélectivement et réversiblement avec le soluté à transférer, en formant un complexe AC (Figure I.14). Ce complexe est formé à l'interface externe entre la phase d'alimentation et la phase organique et puis, du fait de son gradient de concentration, il se déplace à l'interface interne entre la membrane et la phase interne où ce complexe réagit alors avec le réactif B. En raison de cette réaction, A est irréversiblement lié à B, alors que l'extractant C est régénéré et retourne à travers la membrane vers l'interface membrane/alimentation pour transporter de nouveau le reste du soluté A [112,113,119,120]. A cause de ce mécanisme de transport, une faible quantité d'extractant C peut transférer de grandes quantités de soluté vers la phase interne.

Généralement, le système de type II concerne le transport des ions métalliques. Les exemples typiques du mécanisme de transport dans un système de MLE de type II sont :

1. L'élimination du Chrome(VI) en milieu acide en utilisant comme extractant le tributylphosphate (TBP). Dans la phase interne (solution alcaline de NaOH), l'ion HCrO_4^- est converti en CrO_4^{2-} [138].
2. L'extraction de l'Uranium(VI) par l'Aliquat-336 à partir d'un milieu acide. L'anion sulfate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{SO}_4)^{4-}$ traverse la membrane et, dans un milieu alcalin (Na_2CO_3), il est converti en carbonate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{CO}_3)^{4-}$ [139].

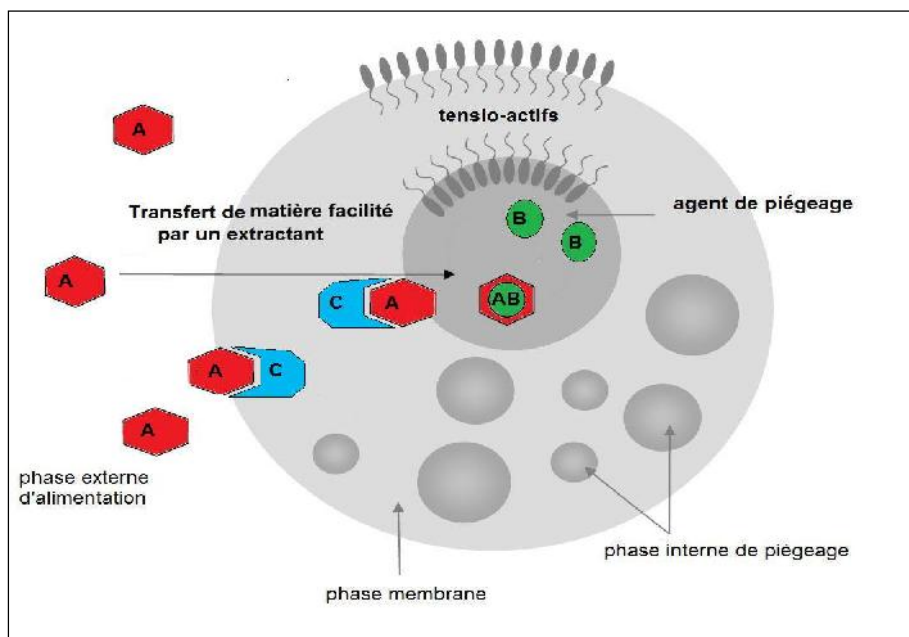


Figure I.14. Mécanisme de transfert dans un système de MLE de type II.

I.6.2.2. Applications industrielles de la membrane liquide émulsionnée

Malgré toutes les activités de recherche et de développement dans ces dernières années sur les MLEs, il y a très peu d'applications rapportées à cette technologie au niveau commercial ou même au niveau d'installation pilote industrielle. Jusqu'à nos jours, la MLE couvre trois applications industrielles distinctes réalisées dont l'objectif est le traitement des ERIs :

a. Élimination du zinc

La première installation industrielle a été commercialisée pour l'élimination du zinc des ERIs d'une usine de fibre cellulosique, en 1986 à Lenzing, en Autriche. Cette unité a une capacité de traitement de $75 \text{ m}^3/\text{h}$ et capable de réduire sélectivement le zinc de 500 ppm jusqu'à une concentration inférieure à 3 ppm dans une eau usée contenant 5-8 mg/L de H_2SO_4 , 25 mg/L de Na_2SO_4 , quelques amines et quelques particules de solide. L'extractant utilisé est l'acide di-(2-éthylhexyle)di-triphosphorique (D2EHDTAPA) et l'énergie consommée par ce procédé est de $4 \text{ kWh}/\text{m}^3$ d'émulsion [110,112,113,115,140].

Jusqu'à aujourd'hui, il y a eu trois autres unités industrielles installées pour la récupération du zinc. Une unité de capacité de traitement de $700 \text{ m}^3/\text{h}$ à l'usine de

production du fil textile à Glanzstoff (Autriche), une autre de capacité de traitement de 200 m³/h à CFK Schwarza (Allemagne) et la troisième unité était à AKSO Iede (Hollandes) de capacité de traitement de 200 m³/h [112,115,119,140].

b. Elimination du phénol

L'élimination du phénol à partir des eaux usées a été commercialisée en 1986 dans l'usine de plastique de Nachung à Guangzhou (Chine). Dans cette unité, la concentration du phénol peut être réduite de 1000 jusqu'à 0,5 ppm avec un rendement d'extraction supérieur à 99,95% [110,112,115,119,139,140].

c. Elimination des cyanures

L'élimination des cyanures à partir des eaux usées de traitement de l'or est appliquée à l'usine de l'or de Huang-hua Mountain (Chine). La concentration des cyanures peut être réduite de 130 jusqu'à 0,5 ppm avec un rendement de séparation de 99,6% [112,119,140].

Les MLEs sont, en principe, des pompes chimiques très efficaces et sélectives séparant, concentrant et récupérant les solutés de valeur. Ce procédé a des applications potentielles dans plusieurs domaines industriels à l'échelle pilote et semi-pilote. Une des applications les plus prometteuses est en biotechnologie où la pertraction peut être intégrée avec le bioprocédé de base afin d'augmenter l'efficacité de ces procédés [119,141].

I.6.3. Description générale du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée

L'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE) diffère du procédé d'extraction liquide-liquide traditionnel par le fait qu'elle permet le transfert du soluté entre les liquides miscibles en introduisant une membrane liquide immiscible entre eux. La phase membrane doit être stabilisée en employant des tensioactifs. Si la phase continue est aqueuse, l'émulsion est du type eau-dans-huile (E/H). Si la phase continue est organique, l'émulsion est du type huile-dans-l'eau (H/E) [142].

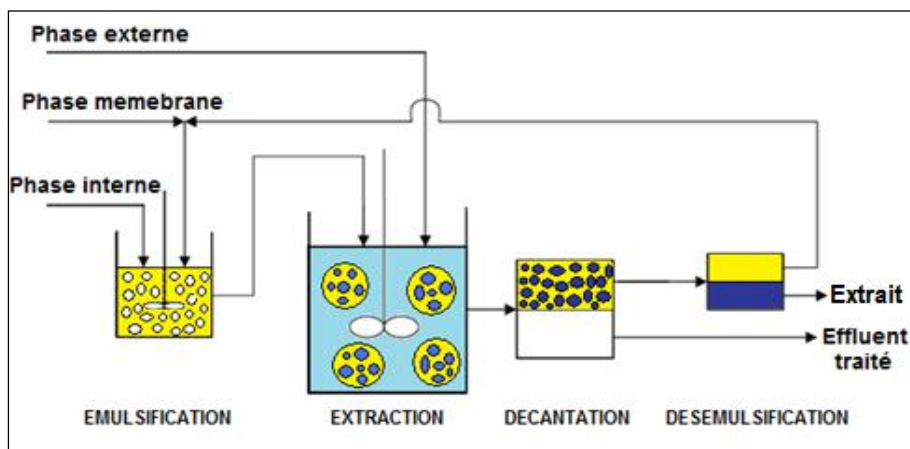


Figure I.15. Etapes du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée

La chaîne du procédé d'extraction par MLE, schématisée sur la Figure I.15, comporte d'abord la formation d'une émulsion stable et sa mise en contact avec la phase externe pour transférer le soluté à séparer de la phase externe vers la phase encapsulée. Ensuite, d'autres étapes sont nécessaires pour séparer l'émulsion de la phase continue (décantation) et pour casser l'émulsion (désémulsification). Après l'étape d'extraction, l'émulsion doit être désémulsifiée en deux phases immiscibles. La phase membrane contenant le tensioactif sera réutilisée dans l'étape de préparation de l'émulsion pour une nouvelle opération de séparation.

I.6.4. Composition et préparation des membranes liquides émulsionnées

Les secrets dans un procédé d'extraction par MLE sont la composition et la façon de préparation de l'émulsion. Les composants clés de l'émulsion peuvent varier selon leur application, le type de soluté ciblé et la nature de la phase externe d'alimentation à traiter. Le choix d'une méthode de préparation appropriée d'une émulsion stable (pendant l'extraction) est le facteur essentiel pour réussir la séparation et la récupération de la membrane liquide.

I.6.4.1. Composition de l'émulsion

L'émulsion est formée d'une phase hydrophile (eau) et d'une phase lipophile (huile). La phase aqueuse contient un réactif pour piéger le soluté à séparer. Cette phase est finement dispersée dans la phase huileuse. La phase organique est constituée d'un ou plusieurs tensioactifs (émulsifiants) et d'un extractant qui sont solubilisés dans un diluant.

I.6.4.1.1. Phase interne

Selon le soluté à extraire, un acide ou une base peuvent être employés en tant que phase interne ou phase de piégeage dans le procédé de MLE. Par exemple, une solution alcaline de NaOH a été utilisée comme phase interne pour l'élimination du phénol [135,136] et du Chrome(VI) [138] de l'eau usée. Une solution de Na_2CO_3 a été employée comme phase interne pour le piégeage de l'Uranium(VI) [139].

I.6.4.1.2. Tensioactifs

a. Définition [143]

Les composés tensioactifs ou agents de surface, appelés en anglais *surfactants* (abréviation de SURFace ACTive AgeNTS), ont, du fait de leur structure, la propriété de s'adsorber aux interfaces et donc de diminuer les tensions interfaciales.

Les molécules tensioactives comportent deux parties de polarités différentes (Figure I.16). Une partie apolaire, hydrophobe, lipophile, présentant une affinité pour les huiles (soluble dans l'huile) et une partie polaire, hydrophile, présentant une affinité pour l'eau (soluble dans l'eau). La partie lipophile est constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonée(s) aliphatique(s), linéaire(s) ou ramifiée(s), ou aromatique(s) ou encore alkylaromatique(s).

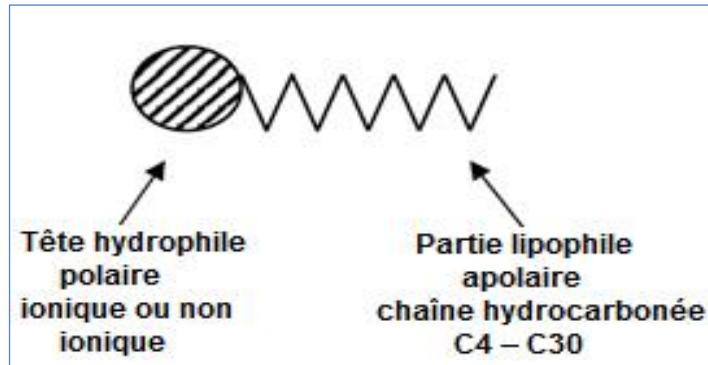


Figure I.16. Structure d'un tensioactif.

b. Types et propriétés des tensioactifs [143]

Les tensioactifs sont divisés en deux classes, ioniques (anioniques, cationiques, zwitterioniques ou amphotères) et non ioniques.

Les tensioactifs ioniques sont:

- Les tensioactifs anioniques comportant un groupement ionique chargé négativement en solution aqueuse : carboxylate, sulfate, sulfonate ou phosphate.
- Les tensioactifs cationiques comportant un groupement ionique chargé positivement en solution aqueuse ; ce sont généralement des sels d'ammonium quaternaire.
- Les tensioactifs zwitterioniques comportant deux groupements ioniques, l'un cationique et l'autre anionique, qui se neutralisent au pH isoélectrique. Ils sont par conséquent parfois classifiés comme non ioniques.

Dans le cas des tensioactifs non ioniques, l'hydrophilie est apportée par des groupements fonctionnels non chargés (alcool, éther, ester, amide) contenant des hétéroatomes tels que l'azote ou l'oxygène.

Les deux propriétés essentielles des composés tensioactifs qui permettent de comprendre les phénomènes observés et qui déterminent leurs domaines d'application sont :

- l'adsorption aux interfaces qui provoque une diminution des tensions interfaciales. Cette propriété est responsable des phénomènes d'émulsification.
- l'autoagrégation en solution ou micellisation qui gouverne les propriétés de solubilisation et de microémulsification.

c. Critères de choix des tensioactifs

La capacité du tensioactif à diminuer la tension interfaciale entre les deux phases à émulsionner constitue un critère de choix du tensioactif. En règle générale, le tensioactif doit présenter une bonne affinité pour la phase continue et l'obtention d'une émulsion de type huile-dans-l'eau (H/E) nécessite un tensioactif à caractère plutôt hydrophile et vis versa [144]. En 1949, Griffin avait proposé une échelle de mesure de la force relative de la partie hydrophile et lipophile, appelée balance lipophile hydrophile BLH. Dans cette

méthode, un nombre (0 - 40) indicatif du comportement de l'émulsification et lié à la balance entre les portions hydrophile et hydrophobe de la molécule a été attribué à de nombreux agents émulsifiants commerciaux [145,146]. Ce nombre empirique peut être relié à la nature chimique de l'émulsifiant, en donnant une valeur aux groupements composants ce tensioactif. La BLH est calculée par cette relation :

$$BLH=7 + V.G.H - V.G.L$$

où :

V.G.H : valeurs des groupements hydrophiles.

V.G.L : valeurs des groupements lipophiles.

Dans le cas d'émulsions de type eau-dans-l'huile, on utilise des tensioactifs de faible BLH ($BLH < 7$). Pour des émulsions de type huile-dans-l'eau, on choisit des tensioactifs de BLH élevée ($BLH \geq 8$) [143,146].

Dans le procédé d'extraction par MLE, l'émulsifiant approprié devrait avoir les propriétés suivantes. D'abord, il ne devrait être soluble que dans la phase membrane. Il ne devrait pas réagir avec l'extractant dans la phase membrane. En outre, il doit avoir une faible résistance au transfert de matière et une bonne stabilité aux différents pH (acide et basique) des phases aqueuses. Finalement, la désémulsification ne doit pas être gênée par le tensioactif [119].

d. Effet de l'émulsifiant [147]

– *Abaissement de la tension interfaciale*: les émulsifiants efficaces abaissent la tension interfaciale eau/huile de 30-50 mN/m à quelque mN/m ou même à quelque $\mu\text{N/m}$ en présence d'un cotensioactif. Cela a pour effet, non seulement de diminuer l'énergie nécessaire pour accroître l'aire interfaciale, mais surtout de réduire l'énergie correspondant à la pression de Laplace.

– *Taille des gouttelettes* : la valeur effective de la tension interfaciale, durant la rupture des gouttelettes, affecte la taille de ces dernières. Une augmentation de la concentration en émulsifiant provoque généralement une diminution de la taille des gouttelettes.

– *Ralentissement de la coalescence* : les émulsions relativement stables renferment une quantité de tensioactif bien supérieure à celle nécessaire pour occuper l'interface. La coalescence de nouvelles gouttes est ralentie grâce à la présence de ce tensioactif qui réagit à la déplétion entre les gouttes.

1.6.4.1.3. Extractants

Pour un système de MLE de type II, un transporteur ou un extractant est un réactif qui forme un complexe dans la membrane liquide avec le soluté à séparer. Les quatre avantages d'utiliser le transporteur dans les membranes liquides sont [112,113] :

- Un flux de matière élevé.
- Une séparation très sélective.

- Un 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.

Plusieurs extractants commercialement disponibles peuvent être utilisés pour l'extraction des acides, des bases, des métaux lourds (Cu, Co, Ni, Cr, Au, Ag...etc.) et des terres rares. Selon leurs comportements chimiques, les extractants peuvent être classés en trois catégories [119] :

a. Extractants acides : chélatants ou non-chélatants contenant un ou plusieurs protons ionisables, se combinent avec le soluté pour former un complexe neutre. Les transporteurs de cette catégorie inclus : les hydroxyoximes (P50, LIX84, LIX65N, LIX64N, LIX860, SME529), les β -hydroxyquinoléines (Kelex100) ; les β -dicétones (acétylacétone, LIX54), les acides carboxyliques (acides naphténiques, acides versatiques), les acides organophosphoriques (DEHPA, D2EHPA, DBP), les acides organophosphoniques (PC88A, Ionquest 801) et les acides organophosphiniques (Cyanex 272, DTPA).

b. Extractants basiques ou échangeurs d'anion : généralement des composés d'ammonium quaternaire et les alcyamines. L'extraction est dépendante de l'habilité du soluté à former une espèce anionique dans la phase aqueuse et à être extrait comme un ion par le sel d'amine. Cette catégorie regroupe les amines primaires de grande masse moléculaire (Primene JMT), les amines secondaires (Amberlite LA-2), les amines tertiaires (TOA, TNOA, Alamine 336) et les sels d'alcyammonium quaternaire (Aliquat 336).

c. Extractants solvatants : l'extractant entre en compétition avec l'eau pour une position dans la première couche de solvation 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 solvatants commerciaux contiennent les oxydes de phosphines (TOPO, Cyanex 923) et les esters phosphoreux (TBP).

1.6.4.1.4. Diluants

Le diluant représente le constituant majoritaire d'un solvant d'extraction industriel (60 à 95 %) et son coût est un facteur économique essentiel. Il s'agit d'un constituant dont le rôle est surtout d'améliorer certaines propriétés physico-chimiques de l'extractant : masse volumique, viscosité, volatilité, émulsivité, tendance aux entraînements mécaniques, etc. Diverses études ont cependant montré que les diluants jouent un rôle fondamental dans la thermodynamique et la cinétique des échanges liquide-liquide [148]. Les conditions générales du diluant sont [112,119,149] :

- mutuellement soluble avec un extractant.
- avoir une bonne solvation 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.

Plusieurs propriétés doivent être considérées pour choisir les diluants appropriés telles que la densité, la viscosité, le point d'inflammabilité et la polarité. Les diluants les plus utilisés sont : le n-hexane, l'heptane, le kérosène, le cyclohexane, le benzène, le toluène et le chloroforme. La sélection de diluant est très importante dans la MLE à cause de la stabilité de la membrane. Le diluant utilisé pour réaliser la membrane doit avoir une viscosité relativement bonne, sinon, un améliorant de viscosité est nécessaire. En outre, le diluant doit satisfaire la sécurité, la santé et les exigences de conformité environnementale. La demande chimique en oxygène impartie à la phase aqueuse par le diluant doit être aussi faible que possible [150]. Les diluants aliphatiques sont généralement les plus préférés que les diluants aromatiques [112,119].

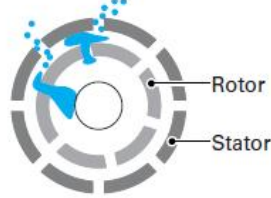
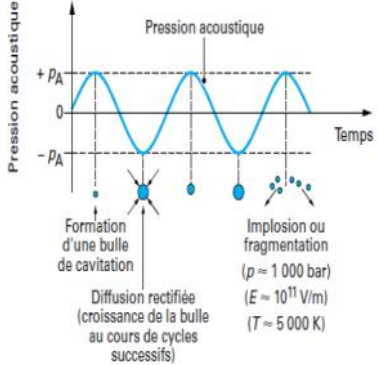
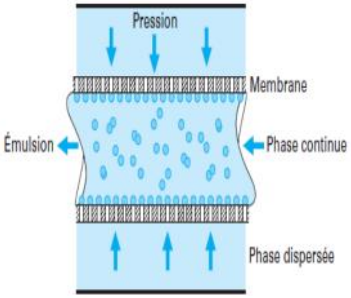
I.6.4.2. Formation de l'émulsion

L'émulsification est formée de deux étapes successives : d'abord une étape de dispersion-mélange, que l'on appelle préémulsification, et qui va conduire à une simple mise en suspension des gouttelettes de la phase dispersée dans la phase continue (gouttelettes de l'ordre de 100 μm), puis une étape dite d'homogénéisation dont le but est de réduire la taille des gouttelettes de façon à conférer à l'émulsion les propriétés requises et la stabiliser [151]. L'énergie nécessaire à l'opération d'émulsification peut être apportée au système de différentes façons. Les plus courantes sont les systèmes qui génèrent un cisaillement et ceux qui font appel au phénomène de cavitation. Le premier groupe rassemble, entre autres, les mobiles spécifiques à l'émulsification (turbines, hélices...), les dispositifs à rotor-stator. Le deuxième groupe comprend les techniques ultrasonores et les homogénéiseurs haute pression [152]. Le Tableau I.8 résume les techniques d'émulsification les plus utilisées dans les MLEs.

I.6.4.3. Extraction et séparation de l'émulsion (décantation)

L'étape d'extraction du soluté dans un procédé d'extraction par MLE est initiée par la dispersion de l'émulsion précédemment préparée dans la phase externe à traiter par agitation. Pendant cette opération, l'émulsion est dispersée en formant de nombreux petits globules avec une taille typique de 0,1-2 millimètres de diamètre. La grande aire interfaciale résultante des globules d'émulsion peut fournir une extraction rapide du soluté. Généralement, une vitesse d'agitation plus élevée est désirée pour former de plus petits globules d'émulsion, une grande aire interfaciale et un transfert de matière plus rapide. Cependant, des vitesses d'agitation très élevées provoquent un grand cisaillement et ainsi, réduisent la stabilité de l'émulsion, qui cause la rupture de l'émulsion. Par conséquent, il existe une vitesse optimale d'agitation dans un procédé d'extraction par MLE.

Tableau I.8 : dispositifs d'émulsification [151]

<p>Homogénéiseurs</p> <p>Le système rotor-stator est le plus couramment utilisé. Il est constitué d'un stator percé d'orifices ou de fentes plus ou moins fines et resserrées et d'un rotor tournant à grande vitesse. Le produit est aspiré dans la tête de travail, puis expulsé après avoir traversé les lames du rotor et du stator, où il subit de très forts cisaillements du fait du faible entrefer entre le rotor et le stator (de l'ordre du millimètre ou moins) et de la vitesse très élevée. Les homogénéiseurs produisent des émulsions très fines (gouttelettes de l'ordre de quelques micromètres, parfois moins).</p>	
<p>Procédé ultrasonore</p> <p>Les ultrasons de puissance sont des ondes sonores dont les fréquences sont comprises entre 16 kHz et 1 MHz. Ils sont en général émis par une surface plane vibrant de façon sinusoïdale autour de sa position d'équilibre à la fréquence f et avec une amplitude A (de l'ordre du μm).</p> <p>Deux mécanismes permettent d'expliquer l'effet des ultrasons sur l'émulsification :</p> <ol style="list-style-type: none"> I. l'onde génère des instabilités à l'interface liquide-liquide qui vont induire la formation de gouttes ; II. l'implosion des bulles de cavitation près des gouttes de liquide va casser ces gouttes et on observe une réduction progressive du diamètre moyen de l'émulsion. Les émulsions générées sont très fines et très stables. 	
<p>Émulsification par membranes</p> <p>L'émulsification par membranes est un nouveau procédé pour l'obtention d'émulsions peu concentrées. Dans le procédé à courants croisés, le plus courant, on force la phase dispersée à passer dans la phase continue, qui contient les tensioactifs, à travers une membrane de microfiltration ou d'ultrafiltration. Les gouttes ainsi formées se détachent de la surface de la membrane par l'écoulement de la phase continue. La taille des gouttes et la distribution de taille sont uniquement liées au diamètre et à la distribution des pores de la membrane. Ainsi, plus les pores seront petits, plus l'émulsion sera fine (on peut descendre au-dessous de 1 μm)</p>	

Après l'extraction du soluté, la séparation de l'émulsion de la phase externe traitée est accomplie par différence de densité dans un décanteur. L'émulsion récupérée possède une phase interne chargée en soluté.

I.6.4.4. Désémulsification

La désémulsification (la rupture de l'émulsion chargée) est une des étapes critiques dans le procédé d'extraction par MLE. Dans cette étape, la séparation de deux liquides immiscibles (la phase membrane huileuse contenant le tensioactif et l'extractant et la phase aqueuse interne contenant le soluté fortement concentré) est généralement établie par une technique de désémulsification. Ensuite, la phase membrane devrait être réutilisée et la phase interne enrichie est récupérée ou jetée [119,152]. Les processus de désémulsification peuvent être classés en trois étapes :

- 1- Coalescence et croissance des gouttelettes de la phase interne.
- 2- Décantation des gouttelettes.
- 3- Coalescence des grandes gouttelettes, aqueuses et organiques, avec leurs phases respectives.

Jusqu'à aujourd'hui, les techniques de désémulsification des émulsions eau-dans-l'huile les plus utilisées sont groupées en deux catégories de traitement.

I.6.4.4.1. Traitement chimique

La désémulsification chimique consiste en l'ajout d'une substance désémulsificatrice telles que les tensioactifs polymériques, les copolymères, le polyoxyéthylène, le polyester, le polypropylène, mélange de tensioactifs [153], l'acétone [154] et les alcools [138,155-158] à l'émulsion. La présence de ces additifs déséquilibre le système émulsionné, augmente le rayon des gouttelettes d'eau et diminue la viscosité. Ceci est réalisé en réduisant les forces répulsives et la tension interfaciale et les phases huileuse et aqueuse se séparent instantanément [153]. Cette méthode est très efficace en termes de séparation des phases mais l'inconvénient est la nécessité d'une étape supplémentaire de séparation pour récupérer les additifs chimiques [152].

I.6.4.4.2. Traitements physiques

Les traitements physiques incluent le chauffage, le grand cisaillement, l'irradiation ultrasonore et l'application du champ électrostatique (haut voltage) à l'émulsion E/H [159]. D'autres méthodes non-conventionnelles peuvent aussi être utilisées telles que la désémulsification par congélation, microondes et par membranes poreuses hydrophiles.

I.6.4.4.2.1. Traitement thermique

Le traitement par chauffage est considéré idéal pour la désémulsification des microémulsions thermodynamiquement stables. Cependant, la cinétique lente exige

l'utilisation d'une autre technique parallèle comme la centrifugation, les ultrasons, une forte agitation et un rayonnement par micro-onde pour améliorer la cinétique de la coalescence [152].

Le traitement par congélation s'est avéré un procédé efficace et simple pour casser les émulsions E/H. La désémulsification suit un mécanisme de collision entre gouttelette liquide/semi-solide et gouttelette gelée qui se produit pendant la congélation, et puis après un chauffage, ces gouttelettes fondent en formant de grands globules d'eau. Cette technique permet d'avoir une désémulsification lente et partielle allant jusqu'à 85% dans le cas d'une émulsion E/H dont le rapport volumique de la phase aqueuse sur la phase organique est égal à 1 [160,161]. L'efficacité de la désémulsification de l'émulsion E/H peut être améliorée par le chauffage (après la congélation) par un micro-onde et la séparation rapide des phases obtenues est supérieure à 90% [162].

1.6.4.4.2. Traitement électrostatique

L'électrocoalescence est un procédé de séparation utilisé pour casser les émulsions eau/huile. Les champs électriques sont employés pour aider le fusionnement des petites gouttelettes d'eau en gouttelettes de plus grande taille qui sont plus rapidement séparables par décantation. Cette technique est généralement utilisée dans l'industrie pétrolière pour la séparation de l'eau et des sels du pétrole brut [153]. La coalescence électrostatique a été employée intensivement pour la désémulsification des émulsions utilisées dans les séparations par MLE. Mais, les petites gouttelettes de la phase internes dans les microémulsions ont une cinétique très lente de coalescence [152]. L'électrocoalescence fonctionne souvent aux milliers de Volts afin de répondre aux exigences de la grande électrode et à forte intensité. Malheureusement, ces conditions causent facilement un feu dû au court-circuit [160].

1.6.4.4.3. Traitement acoustique

Le traitement ultrasonore a trouvé plusieurs applications intéressantes dont le transport et l'agrégation des microémulsions est désirée pour améliorer les performances de la désémulsification. La désémulsification assistée par un champ acoustique consiste à introduire l'émulsion, dans une chambre rectangulaire, entre les 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 [163-165].

I.6.4.4.2.4. Traitement membranaire

Il est connu que les membranes hydrophobes de microfiltration ont été utilisées pour désémulsifier les émulsions H/E par la coalescence des gouttelettes organiques dans les pores. Les membranes poreuses hydrophiles, polymériques [166] ou de verre [167], peuvent être aussi utilisées pour la désémulsification des émulsions E/H. L'efficacité de séparation de la phase aqueuse peut atteindre 97 %, surtout lorsque les pores ont une petite taille.

I.7. CONCLUSION

Cette étude bibliographique montre la nécessité de développer un procédé efficace pour l'élimination avancée des colorants, des perturbateurs endocriniens et des composés pharmaceutiques présents dans les effluents industriels afin de protéger l'environnement de ces contaminants dangereux. La technique de séparation par membrane liquide émulsionnée paraît comme une solution très pratique en termes de la possibilité d'application de ce procédé dans un traitement avancé des eaux polluées du fait du grand pouvoir séparatif de cette technique vis-à-vis des polluants présents à faible concentration dans l'eau.

Cette recherche bibliographique nous a incité à étudier l'élimination des colorants anioniques, des perturbateurs endocriniens et des anti-inflammatoires non-stéroïdiens par membrane liquide émulsionnée du fait que, parmi les applications diverses de cette technique, aucune référence bibliographique n'a été trouvée sur ce sujet.

CHAPITRE II

ENLEVEMENT DES COLORANTS ANIONIQUES PAR MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE

II.1. INTRODUCTION

Les effluents aqueux des différentes industries telles que la synthèse des colorants, le textile, le caoutchouc, le papier, le cuir et les plastiques contiennent plusieurs types de colorants synthétiques. Environ 15% de la production mondiale des colorants sont perdus dans les procédés de synthèse et de traitement. Ceci correspond à une quantité de 128 tonnes/j de colorants rejetés dans l'environnement [167-172]. Ces colorants sont très stables à la lumière, au lavage et sont également résistants à la dégradation microbienne [167]. Une très faible quantité de colorant dans l'eau est fortement visible et toxique. De plus, une faible concentration de colorant dans l'eau peut affecter la vie aquatique à cause de ces effets cancérogènes et mutagènes et engendre l'inhibition de la pénétration du rayonnement solaire et, par conséquent, réduit l'activité photosynthétique de la flore aquatique [168-175]. Ainsi, l'élimination des colorants des effluents doit être effectuée avant qu'ils soient déchargés dans l'environnement. Le traitement des effluents chargés en colorant pose de sérieux problèmes dans l'industrie à cause de la grande solubilité, la stabilité et la résistance des colorants aux procédés d'oxydation chimique et biologique [172,176,177].

Il est toujours difficile de traiter les effluents chargés en colorants par des méthodes conventionnelles. La majorité des techniques d'élimination des colorants sont basées sur l'adsorption, la filtration membranaire, la photodégradation, la biodégradation et l'oxydation chimique. Ces méthodes se sont avérées inadéquates en termes d'efficacité et/ou de coût d'élimination des colorants organiques des eaux contaminées [178] et parfois génèrent des polluants secondaires [179].

L'extraction par membrane liquide est un sujet d'actualité. La membrane liquide émulsionnée (MLE) a l'avantage de réaliser l'élimination sélective du soluté et de le concentrer dans un petit volume en une seule étape. Quelques travaux ont été publiés sur l'extraction des colorants cationiques par MLE [156,180,181]. A notre connaissance, aucun travail n'a porté sur l'élimination des colorants anioniques par MLE. Les eaux contenant des colorants anioniques peuvent être traitées par MLE de type I, c'est-à-dire que la membrane liquide ne contient pas de transporteur (extractant). Le principe est de préparer une émulsion entre deux phases immiscibles, une phase aqueuse interne et une phase huileuse (membrane). L'émulsion obtenue est dispersée dans une autre phase aqueuse dite

externe (à traiter). L'émulsion, ou la phase membrane, est habituellement stabilisée par un tensioactif [152]. Le soluté à séparer se déplace de la phase externe à travers la phase membrane organique vers la phase interne, où il réagit avec un agent de piégeage et donne une forme insoluble dans la phase membrane et sera donc emprisonné dans la phase interne [135]. Les principaux avantages de cette technique sont : (i) des vitesses d'extraction rapides dues à la disponibilité d'une grande aire interfaciale ; (ii) l'extraction et la dés-extraction dans une seule étape de sorte que le soluté puisse être séparé et concentré simultanément ; (iii) possibilité d'extraction à partir de solutions très diluées [181].

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'extraction des colorants anioniques à partir de solutions aqueuses par membrane liquide émulsionnée. Dans le premier temps, l'optimisation de la préparation de l'émulsion E/H est étudiée en employant le Span 80 comme tensioactif nonionique dans de l'hexane comme diluant et une phase aqueuse interne (de réception) de carbonate de sodium. Les effets des paramètres opératoires tels que le temps d'émulsification, la concentration de la phase aqueuse interne, la concentration du tensioactif et le rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane sur la stabilité de l'émulsion E/H sont étudiés.

Dans la deuxième partie, l'émulsion E/H stable est utilisée pour l'extraction des colorants anioniques présents dans des solutions aqueuses acides. Le rouge Congo est choisi comme colorant anionique modèle. Les effets des conditions expérimentales telles que la concentration et le type d'acide dans la phase externe, la concentration et le type de base dans la phase interne, la concentration du tensioactif, la vitesse d'agitation, les rapports volumiques de la phase interne sur la phase organique et de l'émulsion sur la phase externe, le type de diluant, la concentration initiale en colorant anionique et la présence de sel sur l'efficacité d'extraction du rouge Congo sont étudiés et discutés. L'extraction d'un autre colorant anionique, l'"Acid Blue 25", ainsi que l'extraction du mélange de deux colorants anioniques dans les conditions optimisées sont également étudiées. L'efficacité de la désémulsification de l'émulsion épuisée et la réutilisation de la membrane liquide sont aussi évaluées.

II.2. MATERIEL ET METHODES

II.2.1. Réactifs et matériel

Après plusieurs essais préliminaires de préparation de l'émulsion E/H et d'extraction des colorants anioniques par MLE, nous avons constaté que le système émulsionné le mieux adapté est de type I, c'est-à-dire que la membrane organique est composée d'un tensioactif et d'un diluant.

II.2.1.1. Tensioactif (Span 80)

Le sorbitane monooléate, également connu sous le nom de Span 80 (Figure II.1.a.), est un tensioactif non ionique avec une valeur de BLH de 4,3, un poids moléculaire de 428,62 g/mole et une densité de 0,984. Le Span 80 (Aldrich) a été choisi comme émulsifiant dans

cette étude parce que c'est le tensioactif le plus utilisé dans les MLEs et son choix obéit à la règle de BLH.

II.2.1.2. Diluants

Dans ce travail, nous avons choisi pour la préparation de l'émulsion trois solvants organiques qui sont le n-hexane (Prolabo), le n-heptane (Reidel-de Ha n) et le kérosène (Fluka). Les propriétés physiques de ces diluants apolaires sont regroupées dans le Tableau II.1.

Tableau II.1. Propriétés physicochimiques des diluants choisis.

Diluants	Formule chimique	Masse molaire (g/mole)	Densité	Viscosité (cP)	Constante diélectrique
n-hexane	C ₆ H ₁₄	86,17	0,659	0,23	1,88
n-heptane	C ₇ H ₁₆	100,2	0,68	0,41	1,95
Kérosène	-	-	0,78	2 - 2,2	0,02

II.2.1.3. Colorants

Le rouge Congo (RC) est un colorant anionique direct (Figure II.1.b.), de nature chimique diazoïque (C.I. Direct Red 28 ; C.I. : 22120; formule moléculaire : C₃₂H₂₂N₆O₆S₂Na₂ ; poids moléculaire : 696,67 g/mole ; Changement de couleur : bleu (pH 3,0) au rouge (pH 5,0) ; pKa : 4,1 ; 1-Naphthalène acide sulfonique, 3,3 -[[1,1 -biphényl]-4,4 -diylbis-(azo)]bis[4-amino-, sel disodique] ; produit pur). Il a été utilisé principalement dans ce travail à cause de sa propriété de changer la couleur du bleu en milieu acide vers le rouge en milieu basique. Cette propriété nous a aidé à suivre visuellement le déplacement du colorant entre les phases.

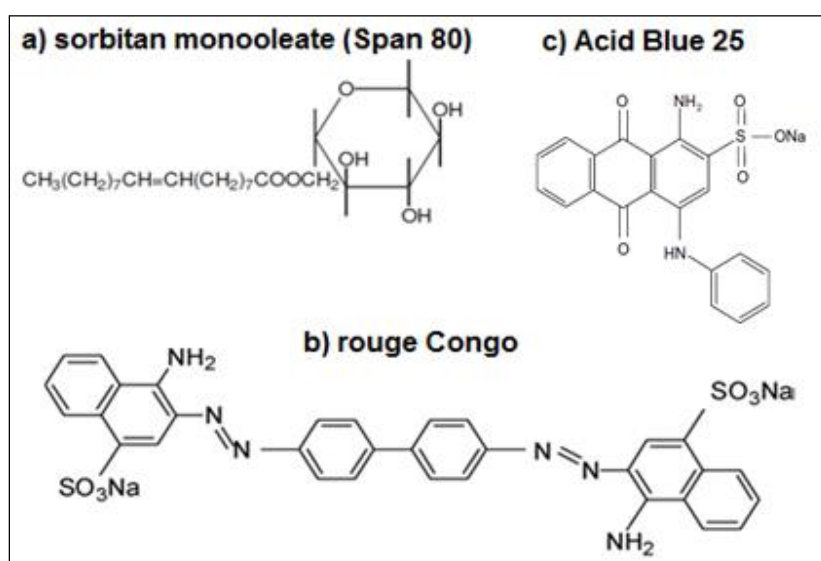


Figure II.1. Structures chimiques des réactifs

Le deuxième colorant anionique utilisé est l'"Acid Blue 25" (AB25) (C.I. : 62055 ; classe chimique : anthraquinone ; formule moléculaire : $C_{20}H_{13}N_2NaO_5S$, poids moléculaire : 416,39 g/mole ; [1-amino-9, 10-dihydro-9,10 dioxo-4-(phényl amino)-acide 2-anthracène sulfonique, sel monosodique] ; pureté 45%). Sa formule chimique est présentée sur la Figure II.1.c. Les deux colorants anioniques ont été obtenus de chez Sigma-Aldrich.

Les solutions de colorants ont été préparées par la dissolution, dans l'eau distillée, des quantités adéquates du colorant solide convenablement pesées par une balance analytique. Les solutions de travail ont été préparées par dilution de la solution mère dans de l'eau distillée pour obtenir les concentrations désirées en colorant.


II.2.1.4. Autres réactifs

Les acides (sulfurique, chlorhydrique et nitrique), les bases (hydroxyde de sodium, hydroxyde d'ammonium et carbonate de sodium), le chlorure de sodium et le tert-butanol (méthyl-2 propanol-2) ont été achetés chez Biochem-Chemopharma et sont parmi les produits de grande pureté (catégorie analytique).

II.2.1.5. Homogénéiseur

Afin de générer une émulsion stable destinée à l'extraction des colorants anioniques par MLE, nous avons utilisé un homogénéiseur du type rotor-stator (PHILIPS TURBO HR1364) qui présente les caractéristiques regroupées dans le Tableau II.2.

Tableau II.2. : Caractéristiques de l'homogénéiseur PHILIPS HR1364.

<ul style="list-style-type: none">• Caractéristiques générales • Vitesses : 2 (avec turbo)• Matériau du rotor : Acier inoxydable• Matériau du stator : Polypropylène • Spécificités • Puissance : 600 W• Tension : 220-240 V• Fréquence : 50/60 Hz• Longueur : 0,3 m.• rotor double action permettant de cisailer horizontalement et verticalement.	
--	---

II.2.2. Méthodes

II.2.2.1. Préparation de l'émulsion

La phase aqueuse interne est une solution alcaline de Na_2CO_3 (ou NaOH , ou NH_4OH). La phase organique utilisée a été obtenue par la dissolution des quantités adéquates de tensioactif (Span 80) dans de l'hexane (ou l'heptane, ou le kérosène) sous une agitation modérée à l'aide d'un barreau magnétique.

L'émulsion E/H est préparée par l'agitation d'un volume de la phase aqueuse interne avec un autre volume de la phase organique à une très grande vitesse à l'aide de l'homogénéiseur PHILIPS HR1364 pendant un temps fixe. Les rapports volumiques de la phase interne sur la phase membrane sont variés de 1/2 à 2/1.

II.2.2.2. Stabilité de l'émulsion

Un volume de 50 mL de l'émulsion E/H préparée est ajouté à un volume de 400 mL de la phase aqueuse externe (eau distillée) dans un bécher de 600 mL. Un agitateur mécanique (Janke & Kunkel RW20) est utilisé pour la dispersion de l'émulsion dans la phase externe. Le mobile de l'agitateur est un propulseur à quatre lames inclinées à 45° , de 5 cm de diamètre.

Le pH de la phase externe est mesuré en continu dans l'objectif d'obtenir l'évolution du pH en fonction du temps. La fuite des ions CO_3^{2-} à partir de la phase interne augmente le pH de la phase aqueuse externe. Cette variation du pH est utilisée pour évaluer le taux de rupture de la membrane liquide.

II.2.2.3. Calcul du taux de rupture de la membrane

Pour vérifier la stabilité de l'émulsion E/H, la méthode de traceur a été utilisée. Dans ce cas, l'ion CO_3^{2-} de la phase interne est le traceur car il est facilement détectable par un pH-mètre (HANNA Hi 8519N). La phase externe utilisée est de l'eau distillée à pH naturel. La variation du pH de cette phase indique la rupture de l'émulsion. L'équation (1) définit le taux de rupture (T_r) qui est égale au rapport du volume de fuite (V_f) de la phase interne vers la phase externe sur le volume initiale de la phase interne (V_{int}).

$$T_r (\%) = \frac{V_f}{V_{int}} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

Le volume de fuite (V_f) est déterminé par un bilan de matière par rapport à l'ion CO_3^{2-} dans le système (E/H)/E.

II.2.2.4. Méthode analytique

La procédure de détermination de la concentration des colorants dans les solutions aqueuses est basée sur les courbes d'étalonnage obtenues selon la loi de Beer-Lambert. Les concentrations des colorants sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre visible

Boeco S-24 dont la résolution de la longueur d'onde est de 1 nm et la largeur de la bande est de 0,5 nm. Une cuve en verre de 1cm de trajet optique a été employée. Les spectres dans le domaine du visible de chaque colorant anionique sont établis et les longueurs d'onde, correspondant aux absorbances maximales du RC (492 nm en milieu basique et 582 nm en milieu acide pH<3) et de l'AB25 (600 nm), ont été déterminées. Les courbes d'étalonnage {[AB25 : C (mg/L) = 38,461 A (absorbance) - 0,076; R²=1], [RC en milieu acide (pH<3) : C = 40 A - 0,000; R²=0,999], [RC en milieu basique : C = 26,315 A +0,078 ; R²=0,999]} de chaque colorant anionique et dans chaque milieu (acide ou basique) ont été tracées et la linéarisation de ces courbes est excellente avec des coefficients de détermination (R²) supérieurs à 0,999.

II.2.2.5. Extraction du colorant

Pour les expérimentations d'extraction des colorants, un volume de l'émulsion E/H préparée a été ajouté à un volume de 400 mL de la phase aqueuse externe (solution acide du colorant) dans un bécher de 600 mL. L'agitateur mécanique utilisé est équipé d'un propulseur à quatre lames inclinées à 45°, de 5 cm de diamètre. Le contenu du bécher est agité pour disperser l'émulsion dans la phase externe afin de maintenir la double émulsion (E/H)/E. Pendant l'extraction et à des intervalles de temps prédéterminés, la solution de la phase externe a été analysée pour déterminer l'évolution de la concentration du colorant à l'aide d'un spectrophotomètre visible (Boeco S-24) réglé à la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale du colorant anionique.

II.2.2.6. Désémulsification

Après l'extraction, la double émulsion (E/H)/E est laissée au repos pour séparer l'émulsion de la phase externe par différence de densité. La désémulsification chimique de l'émulsion épuisée est réalisée par l'ajout de 5 mL de tert-butanol (2-méthyl-2-propanol). Le mélange (tert-butanol et l'émulsion E/H) est agité et versé dans une ampoule à décanter. La phase membrane et la phase interne chargée en colorant sont séparées par différence de densité dans l'ampoule. La concentration du colorant dans la phase interne est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre visible. Chaque expérience a été répétée aux moins deux fois et la valeur moyenne est présentée.

L'efficacité de dés-extraction (piégeage) du colorant dans la phase interne est calculée en utilisant l'équation (2) établie à partir d'un bilan de matière :

$$\text{Efficacité de dés-extraction}(\%) = \frac{C_{f \text{ int}} \cdot V_{f \text{ int}}}{(C_{0 \text{ ext}} \cdot V_{0 \text{ ext}} - C_{f \text{ ext}} \cdot V_{f \text{ ext}})} * 100 \dots\dots\dots(2)$$

Avec:

$C_{0 \text{ ext}}$: Concentration initiale du colorant dans phase externe.

$C_{f \text{ int}}$: Concentration finale du colorant dans phase interne.

$C_{f\ ext}$: Concentration finale du colorant dans phase externe.

$V_{0\ ext}$: Volume initial de la phase externe.

$V_{f\ int}$: Volume final de la phase interne.

$V_{f\ ext}$: Volume final de la phase externe.

II.3. RESULTATS ET DISCUSSION

II.3.1. Étude de la stabilité de l'émulsion

La stabilité de l'émulsion E/H est un facteur très important affectant directement l'extraction par MLE. Le problème majeur rencontré dans l'application de cette technique est la difficulté de préserver la stabilité de la membrane liquide face à la rupture [182]. Par conséquent, la fuite de la phase interne (réceptrice) vers la phase externe (à traiter) entraîne la perte du soluté séparé. Cette rupture est provoquée par l'agitation et par la formulation inappropriée de certains composés de l'émulsion [182-184].

Lorsque l'émulsion est dispersée, par l'agitation mécanique, dans la phase aqueuse externe, elle doit être suffisamment stable pour extraire les molécules du colorant vers les gouttelettes de la phase interne. Les paramètres importants affectant la stabilité de l'émulsion tels que le temps d'émulsification, la concentration de la phase interne, la concentration du tensioactif et le rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane ont été étudiés.

II.3.1.1. Effet du temps d'émulsification

Les expériences ont été réalisées pour une concentration en ensioactif de 4% (pourcentage massique), une vitesse d'agitation de 200 tr/min, une concentration (en Na_2CO_3) de la phase interne de 0,1N, de l'eau distillée (pH 6,5) comme phase externe et des rapports volumiques de la phase interne sur la phase membrane de 1/1 et de l'émulsion sur la phase externe de 50/400.

Le temps d'émulsification a été varié de 1 à 9 minutes et l'évolution du taux de rupture de la membrane liquide en fonction du temps est présentée sur la Figure II.2. L'effet du temps d'émulsification sur la stabilité de l'émulsion montre qu'une augmentation du temps d'émulsification jusqu'à 5min augmente la stabilité de l'émulsion. Pour un temps d'émulsification insuffisant (<5min), le taux de rupture de la membrane liquide est grand à cause de la grande taille des gouttelettes de la phase interne, ce qui favorise leur coalescence (coagulation) [185,186]. Par contre, pour une longue durée d'émulsification, l'augmentation de la rupture est due au grand cisaillement interne et à l'exposition prolongée de l'émulsion à la très grande vitesse de l'homogénéiseur. Par conséquent, un temps d'émulsification de 5min a été choisi pour la suite de l'étude.

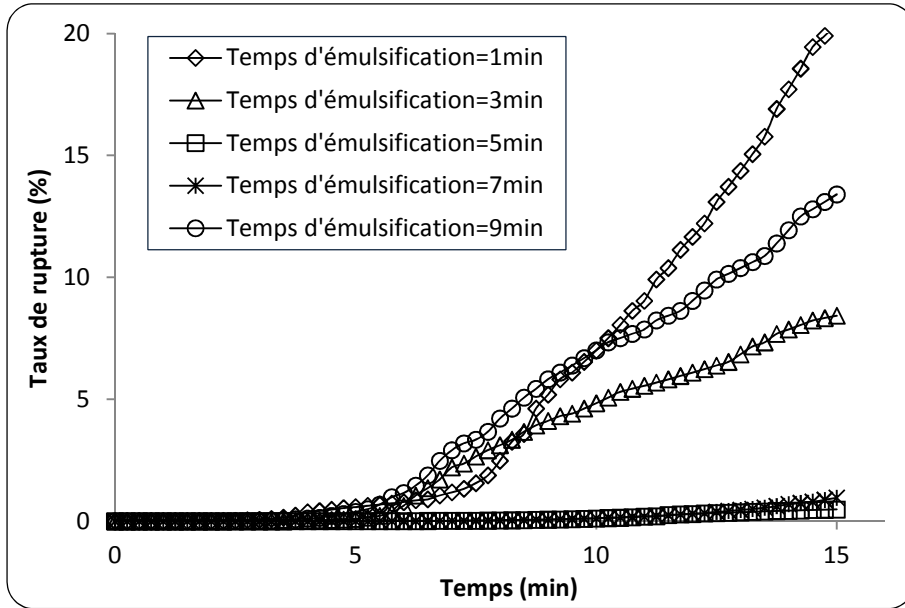


Figure II.2. Effet du temps d'émulsification sur la stabilité de l'émulsion

II.3.1.2. Effet de la concentration de la phase interne

Les expérimentations ont été effectuées dans les mêmes conditions mentionnées précédemment avec un temps d'émulsification de 5min et en variant la concentration de la phase interne en Na_2CO_3 de 0,005 à 1N. Les résultats obtenus de l'effet de la concentration de la phase interne sur la stabilité de l'émulsion sont portés sur la Figure II.3.

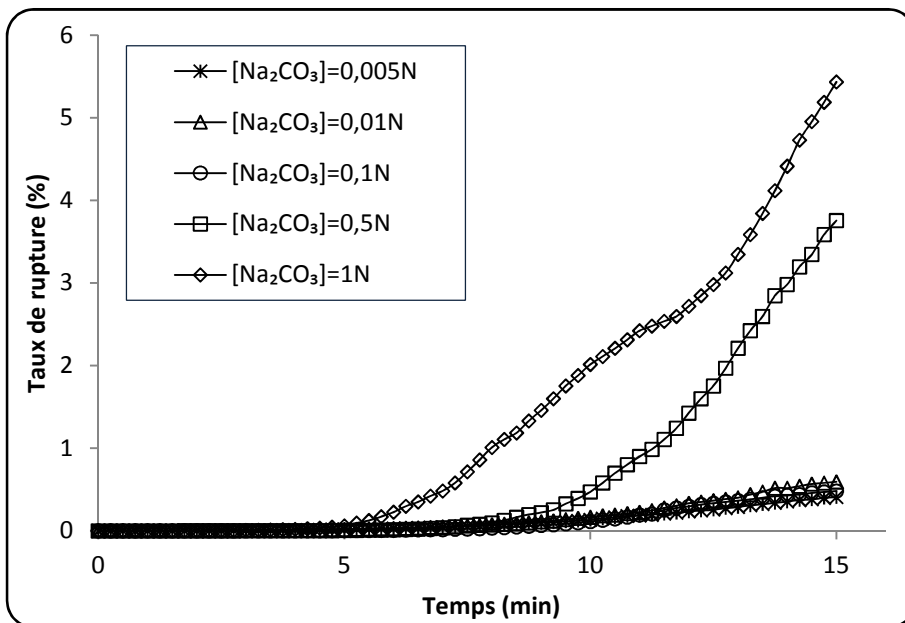


Figure II.3. Effet de la concentration de la phase interne sur la stabilité de l'émulsion

On peut noter que lorsque la concentration en Na_2CO_3 est élevée ($>0,1 \text{ N}$), la stabilité de l'émulsion diminue. Ceci est peut être dû, d'une part, à la propriété du tensioactif (Span 80) à former des émulsions E/H plus stables dans les milieux aqueux acide ou légèrement

alcalin [143] et, d'autre part, à la possibilité de la réaction entre Na_2CO_3 et le Span 80 provoquant la réduction des propriétés de l'émulsifiant [185,186]. Ainsi, on a décidé de maintenir la concentration de la phase interne à 0,1N en Na_2CO_3 dans toutes les autres expériences.

II.3.1.3. Effet de la concentration du tensioactif

Les paramètres opératoires employés sont identiques à ceux utilisés précédemment et la concentration de la phase interne est de 0,1N en Na_2CO_3 .

Dans un système de MLE, le tensioactif ajouté, comme émulsifiant dans la membrane, affecte non seulement la stabilité de l'émulsion mais aussi le gonflement de l'émulsion, la vitesse d'extraction [187] et la possibilité de désémulsifier l'émulsion après l'extraction. La Figure II.4 présente la variation du taux de rupture de la membrane pour différentes concentrations en Span 80 et montre que la stabilité de l'émulsion dépend de la quantité de tensioactif. D'après cette figure, on peut dire que la stabilité de l'émulsion augmente avec l'augmentation de la concentration du tensioactif jusqu'à 4% (en masse) puis diminue graduellement. A faible concentration en tensioactif (<4%), l'émulsion est fragile car cette quantité est insuffisante pour entourer toute la phase aqueuse interne [185]. Par conséquent, la quantité de tensioactif doit être minimale mais doit aussi être suffisante pour stabiliser l'émulsion. Si la quantité du tensioactif augmente, la tension interfaciale entre les phases diminue, ce qui favorise la formation de très fines gouttelettes, la prévention de la coalescence des gouttelettes et la production d'émulsion plus stable [183,188].

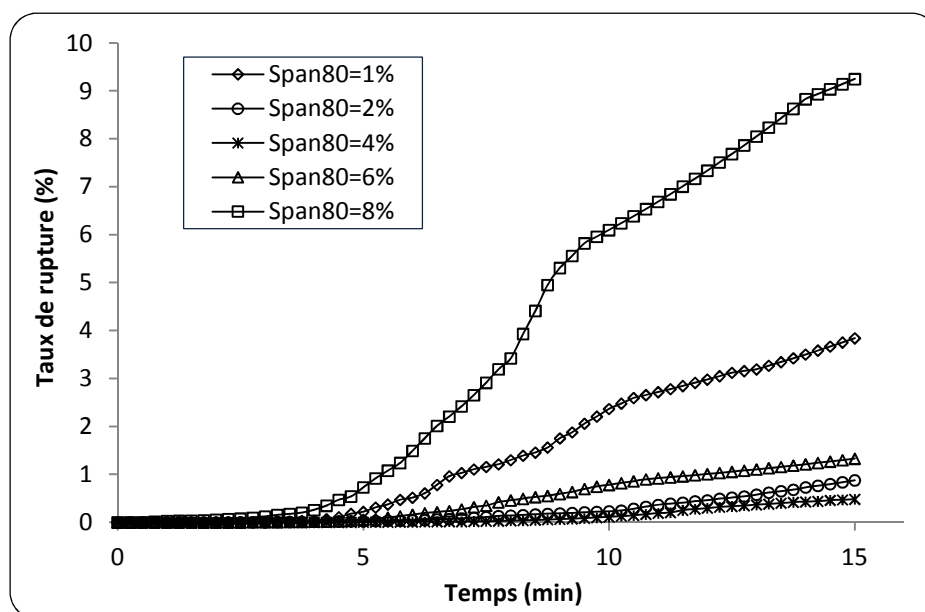


Figure II.4. Effet de la concentration du tensioactif sur la stabilité de l'émulsion

L'augmentation de la concentration du tensioactif au-delà de 4% diminue la stabilité de l'émulsion. Cette déstabilisation est peut être due à l'entraînement de gouttelettes d'eau (gonflement de l'émulsion) de grande taille [183,189,190], à partir de la phase externe vers

la phase interne, formées par l'excès de tensioactif présent dans la membrane, favorisant l'agglomération et la coalescence des gouttelettes de la phase interne et donc la rupture de l'émulsion.

La plupart des tensioactifs tendent à former des agrégats au delà d'une concentration particulière dite concentration micellaire critique (CMC). Les agrégats du tensioactif dans la membrane liquide agissent comme un réservoir d'eau et favorise le transport de l'eau à la phase interne ou à la phase externe (gonflement ou rupture) [119,185,191]. Au-dessus de la CMC, la stabilité de l'émulsion diminue avec l'augmentation de la concentration en tensioactif. La concentration optimale de Span 80 a été sélectionnée égale à 4% (en masse).

II.3.1.4. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane

Les paramètres opératoires utilisés sont identiques à ceux utilisés précédemment et la concentration du tensioactif dans la membrane est de 4% (en masse). L'effet des rapports volumiques de la phase interne sur la phase membrane, variés entre 1/2 et 2 par le maintien du volume de la membrane constant, sur la rupture de l'émulsion est présenté sur la Figure II.5. Cette figure montre que la stabilité de l'émulsion est conservée et augmente avec l'augmentation de ce rapport volumique.

Une augmentation de la fraction volumique de la phase interne fait agrandir la taille des gouttelettes interne et l'émulsion E/H devient très visqueuse. Par conséquent, pour des rapports volumiques élevés de la phase interne sur la phase organique, les globules de l'émulsion restent de très grande taille et n'arrivent pas à se disperser dans la phase externe.

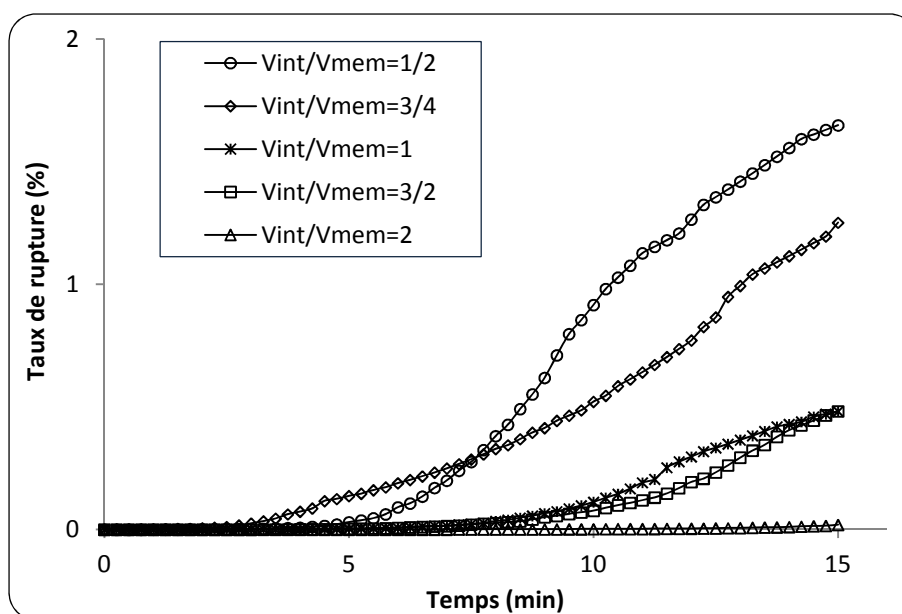


Figure II.5. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique sur la stabilité de l'émulsion

Pour l'obtention d'une émulsion plus stable, une distribution homogène et uniforme des gouttelettes de la phase interne dans l'espace membranaire et une bonne dispersion des globules de l'émulsion E/H dans la phase externe, un rapport volumique de la phase aqueuse interne sur la phase organique de 1/1 a été accepté comme le meilleur rapport volumique.

II.4. ETUDE DE L'EXTRACTION DES COLORANTS ANIONIQUES PAR MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE

Afin d'extraire le RC (Figure II.6.a) par MLE et de le piéger dans une phase interne de petit volume, le colorant doit être sous forme déprotonée dans cette phase de réception. Ce colorant ($pK_a=4,1$) est un composé diazoïque sulfoné utilisé comme indicateur de pH [192]. Le RC est sous la forme quinone (Figure II.6.b) dans les solutions acides et sous la forme sulfonazo (Figure II.6.c) dans les solutions basiques, changeant de couleur du bleu ($pH < 3$) au rouge ($pH > 5$) [193]. Les groupements sulfonate et amino de ce colorant sont protonés à des $pH < 4$ et la dissociation des protons aura lieu à des $pHs >4$ [194,195]. Par conséquent, la phase à traiter doit être acide et la phase de piégeage doit être alcaline.

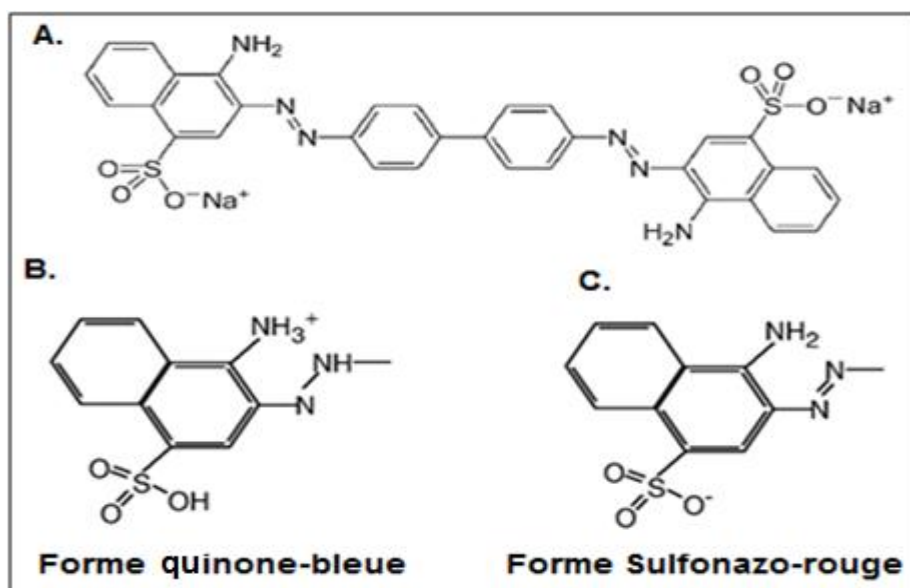


Figure II.6. Structures chimiques du RC dans des solutions aqueuses à différents pH.

Pour l'étude de l'extraction des colorants anioniques par l'émulsion E/H préparée précédemment, les paramètres influençant la perméation du rouge Congo tels que la concentration et le type d'acide dans la phase externe (alimentation), la concentration et le type de base dans la phase interne, la concentration du tensioactif dans la phase organique, la vitesse d'agitation, les rapports volumiques de la phase interne sur la phase membrane et de l'émulsion sur la phase externe, la concentration en colorant dans la phase externe, la présence de sel dans la phase externe et le type de diluant sont évalués. L'extraction de l'Acid Blue 25 et l'élimination d'un mélange de deux colorants anioniques dans les conditions optimisées sont examinées.

II.4.1. Effet de la concentration de l'acide sulfurique dans la phase externe

Les essais sont réalisés dans les conditions conduisant à une émulsion E/H métastable : des volumes de l'émulsion de 50 mL et de la phase externe (solution du RC à 10 mg/L) de 400 mL, des rapports volumiques de la phase interne sur la phase membrane de 1 et de l'émulsion sur la phase externe de 50/400, une concentration de la phase interne de 0,1N en Na_2CO_3 , une concentration en Span 80 de 4% en masse, l'hexane comme diluant, un temps d'émulsification de 5 min et une vitesse d'agitation de 200 tr/min.

On sait que l'acidité de la phase externe d'alimentation joue un rôle important dans l'extraction d'un soluté de la phase externe vers une phase alcaline interne. Pour cette raison, l'effet de la concentration en acide sulfurique dans la phase externe sur l'extraction du RC a été étudié pour différentes concentrations (de 0,05 à 2N) et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.7. D'après cette figure, l'efficacité d'extraction du RC augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration de l'acide sulfurique de 0,05 à 0,1N, puis diminue à cause de la réduction de la dispersion des globules de l'émulsion dans les solutions très concentrées en acide sulfurique.

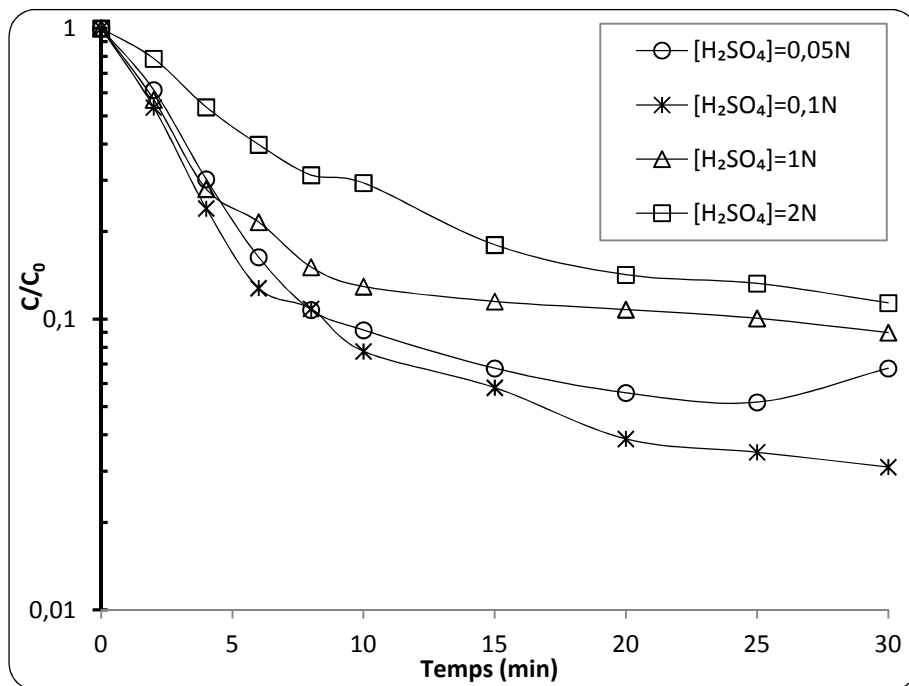


Figure II.7. Effet de la concentration de l'acide sulfurique dans la phase externe sur l'extraction du RC.

Pour des concentrations élevées en acide, les globules de l'émulsion ont de grandes tailles et n'arrivent pas à se disperser dans la solution de la phase externe d'où la diminution de l'aire interfaciale entre l'émulsion et la phase à traiter et, par conséquent, la diminution du rendement d'extraction. Donc, une concentration de 0,1N en acide sulfurique est la concentration optimale et a été choisie pour les études suivantes.

II.4.2. Effet du type d'acide dans la phase externe

Les expérimentations ont été effectuées dans les mêmes conditions mentionnées précédemment avec une concentration en acide de 0,1N dans la phase externe. L'effet du type d'acide présent dans la solution aqueuse externe sur l'extraction du RC a été étudié. Les acides étudiés sont l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique. Les résultats présentés sur la Figure II.8 montrent que pour les solutions de la phase externe préparées avec les différents acides, l'efficacité d'extraction montre la tendance suivante : acide sulfurique > acide chlorhydrique > acide nitrique. Selon les résultats de la Figure II.8 et pour les autres expériences, une concentration de 0,1N en acide sulfurique dans la phase d'alimentation a été sélectionnée.

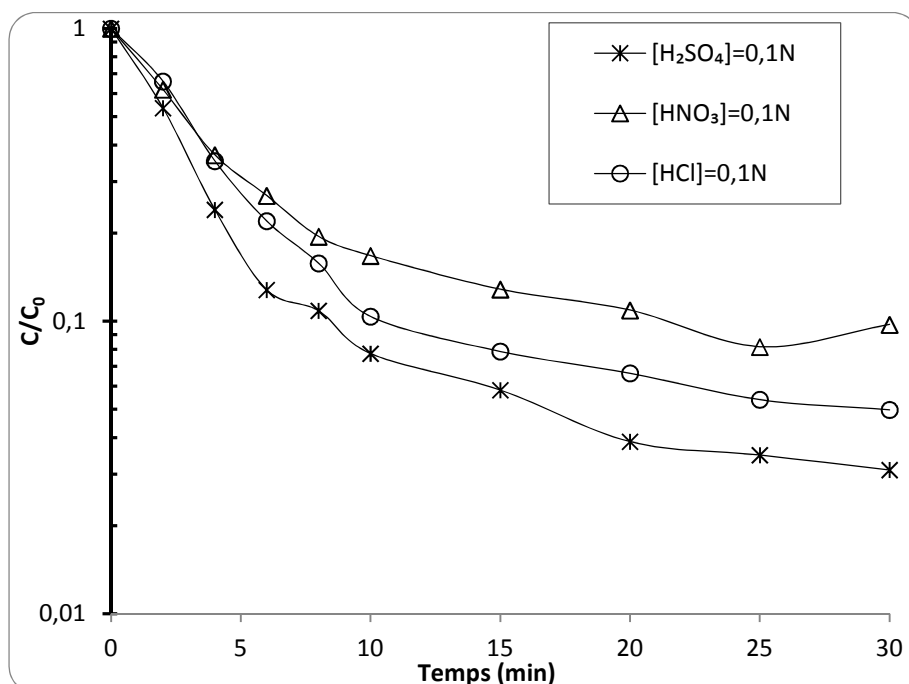


Figure II.8. Effet du type d'acide dans la phase externe sur l'extraction du RC.

II.4.3. Effet de la concentration de la phase interne

L'effet de la concentration de l'agent de désorption (Na_2CO_3) dans la phase interne sur l'extraction du RC pour différentes concentrations en carbonate de sodium allant de 0,05 à 1N a été étudié. La Figure II.9 montre l'influence de la concentration de Na_2CO_3 dans la phase interne sur l'extraction du RC. Une efficacité maximale est obtenue pour une concentration de 0,1N de Na_2CO_3 .

L'efficacité d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de carbonate de sodium de 0,05 N jusqu'à 0,1 N, puis elle diminue pour des concentrations supérieures à 0,1N. Avec l'augmentation de la concentration de la phase interne, la réaction de Na_2CO_3 avec les molécules du RC augmente et donc la diffusivité effective du colorant à travers la membrane augmente aussi. Tandis qu'à des concentrations élevées en carbonate de sodium (> 0,1 N) et en tenant compte de l'effet de la concentration de Na_2CO_3 sur la stabilité de

l'émulsion E/H (Figure II.3), la diminution de l'efficacité d'extraction du RC est due à la rupture de l'émulsion. Par conséquent, en tenant compte des résultats de la stabilité, une quantité de 0,1N en carbonate de sodium a été utilisée dans la phase interne pour la suite du travail.

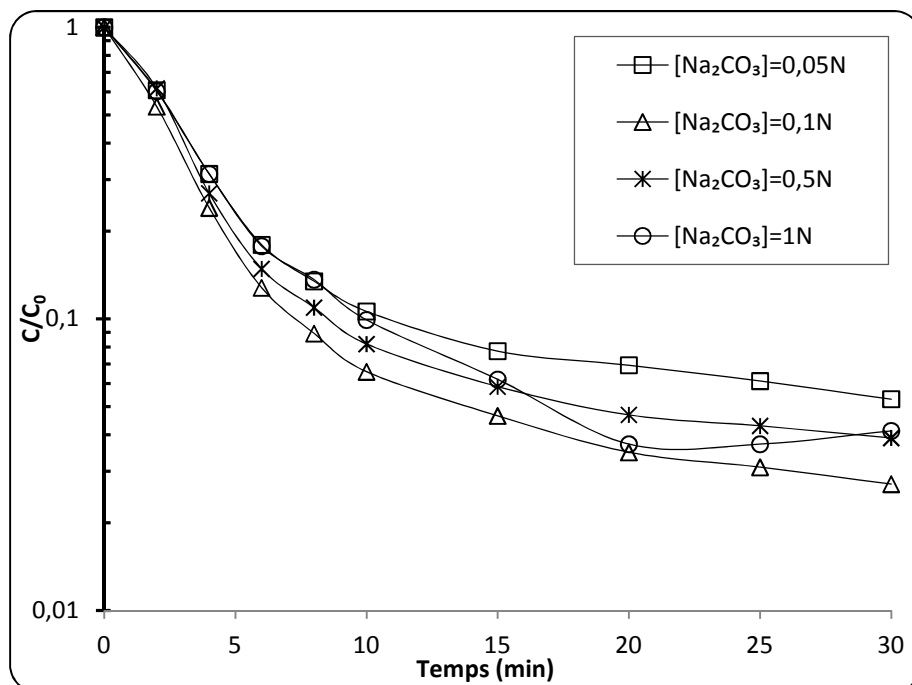


Figure II.9. Effet de la concentration de Na_2CO_3 dans la phase interne sur l'extraction du RC.

II.4.4. Effet du type de la phase interne

La sélection d'une phase aqueuse interne appropriée est un facteur clé pour la réussite d'un système d'extraction par MLE. L'effet de la composition de la phase interne a été examiné afin d'obtenir une séparation efficace du RC par MLE.

Dans les essais préliminaires, une phase aqueuse interne de carbonate de sodium a été utilisée mais d'autres bases ont également été testées. Les effets de différentes solutions alcalines de carbonate de sodium, d'hydroxyde de sodium et d'hydroxyde d'ammonium sur l'extraction du RC sont schématisés sur la Figure II.10. On a trouvé qu'une solution aqueuse de carbonate de sodium, comme phase interne, donne une efficacité d'extraction du colorant anionique plus élevée et une émulsion plus stable. De ce fait, une solution de carbonate de sodium a été sélectionnée comme étant la meilleure phase aqueuse interne.

II.4.5. Effet de la concentration du tensioactif

La quantité de tensioactif dans la membrane liquide a une importance déterminante pour n'importe quel système de MLE. Malgré qu'elle assure la stabilité de l'émulsion E/H pendant l'extraction, elle change également la viscosité de l'émulsion et donc la résistance au transfert de matière. Très peu de tensioactif rend la membrane fragile tandis qu'une augmentation de la concentration du tensioactif mène à une plus grande résistance

diffusionnelle. Les expériences ont été réalisées pour divers niveaux de concentration de 2 à 8% (en masse) de Span 80 et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.11. L'augmentation de la concentration de Span 80 de 2 à 4% favorise la stabilité de l'émulsion (Figure II.4.) et le taux d'extraction du RC. Pour des concentrations supérieures à 4%, l'extraction diminue légèrement.

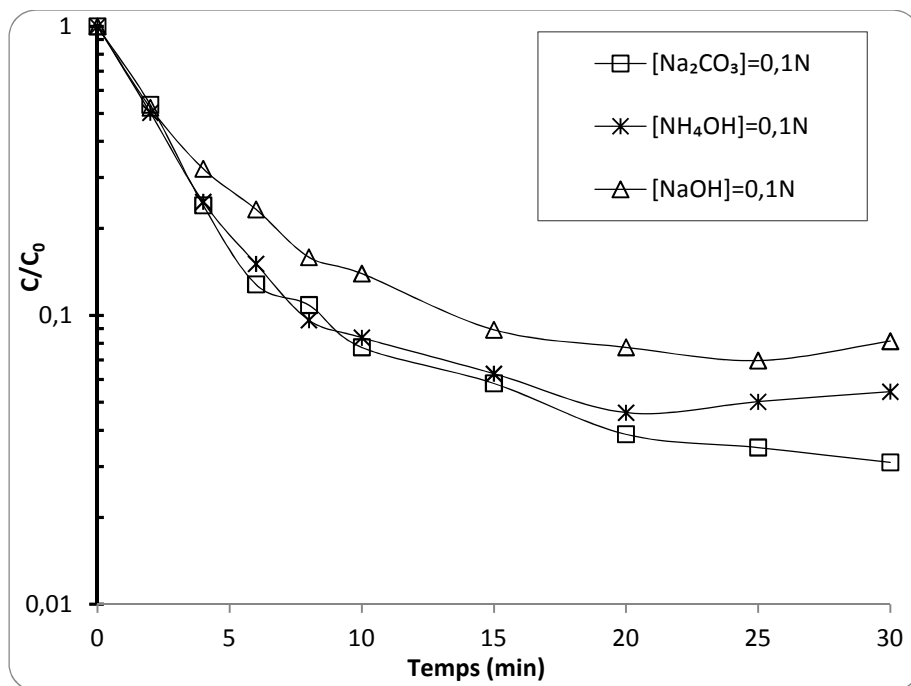


Figure II.10. Effet du type de la phase interne sur l'extraction du RC.

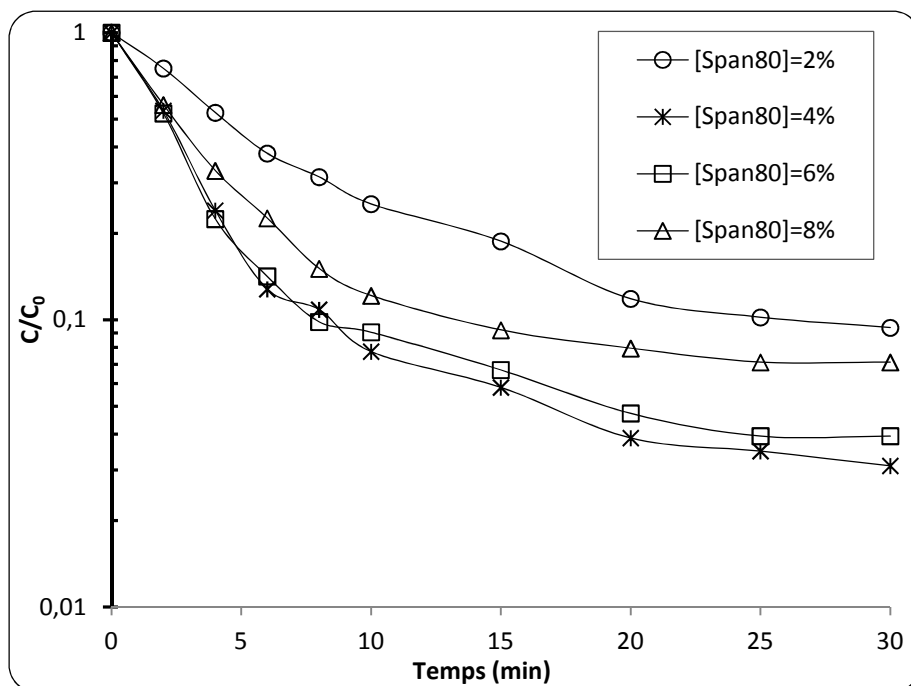


Figure II.11. Effet de la concentration du tensioactif sur l'extraction du RC.

L'excès de tensioactif tend à augmenter la taille des globules de l'émulsion et la résistance au transfert de matière, ce qui diminue l'extraction du RC [196-200]. Par conséquent, pour obtenir un meilleur transfert de matière, il a été décidé de maintenir à 4% en Span 80 la concentration du tensioactif pour la suite de l'étude.

II.4.6. Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction

La vitesse d'agitation joue un rôle majeur dans la cinétique d'extraction parce que la turbulence dans la phase externe est responsable du transfert du RC à travers la MLE. L'effet de la vitesse d'agitation a été étudié pour une gamme d'agitation de 60 à 400 tr/min et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.12. D'après cette figure, il est observé qu'une augmentation de la vitesse d'agitation de 60 à 300 tr/min engendre une amélioration de la cinétique d'extraction. Pour des vitesses d'agitation supérieures à 300 tr/min, le rendement d'extraction du RC diminue.

Une augmentation de la vitesse d'agitation diminue la taille des globules de l'émulsion et entraîne un accroissement de l'aire interfaciale de transfert de matière. Cependant, un accroissement de la vitesse jusqu'à certain niveau d'agitation est susceptible de casser les globules de l'émulsion et de ce fait réduit l'extraction. Un grand cisaillement induit la rupture des globules de l'émulsion près du bout du mobile de l'agitateur et les chocs de ces globules fragiles sur la paroi du contacteur exigent une limite supérieure à la vitesse d'agitation [201].

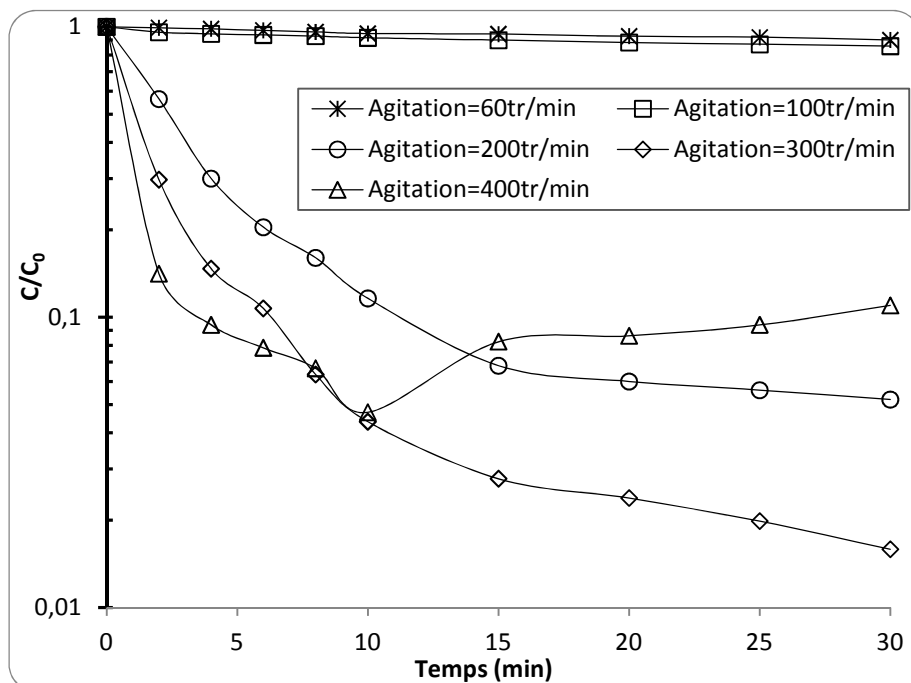


Figure II.12. Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction du RC.

L'augmentation de la vitesse d'agitation au-dessus d'une valeur critique (300 tr/min), non seulement diminue l'efficacité d'extraction mais aussi affecte la stabilité de l'émulsion

[187,189,198]. Pour une vitesse d'agitation de 400 tr/min, le gonflement de l'émulsion devient notable (Figure II.13) à cause de la perméation d'une grande quantité d'eau à travers la membrane liquide vers la phase interne où les gouttelettes de cette phase gonflent et coalescent. Ainsi, 300 tr/min est la vitesse d'agitation la plus appropriée pour l'extraction du RC.



Figure II.13. Gonflement de l'émulsion pour une vitesse d'agitation de 400 tr/min.

II.4.7. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique

Le rapport volumique de la phase aqueuse interne sur la phase organique a un effet significatif sur l'extraction par MLE. Une variation de la fraction volumique de la phase interne conduit non seulement à un changement dans les propriétés de l'émulsion mais aussi affecte la capacité d'extraction de l'émulsion.

L'effet des rapports volumiques de la phase interne de piégeage sur la phase membrane, dans la gamme 1/2 à 2, sur l'extraction du RC en gardant le volume de la phase organique constant est présenté sur la Figure II.14. D'après cette figure, on remarque que l'efficacité d'élimination augmente suite à une augmentation du rapport volumique de 1/2 à 1. L'accroissement de ce rapport au-delà de 1 entraîne une diminution de la cinétique et du rendement d'extraction. Ceci est dû aux augmentations de la viscosité de l'émulsion et du diamètre des gouttelettes de la phase interne [138,200,202,203].

Une augmentation de la fraction volumique de la phase interne fait agrandir la taille des gouttelettes interne et l'émulsion E/H devient très visqueuse. Par conséquent, une augmentation du diamètre des globules de l'émulsion diminue l'aire interfaciale entre la phase externe et l'émulsion et de ce fait entraîne la diminution de l'efficacité d'extraction du RC. Ainsi, ces globules de très grande taille n'arrivent pas à se disperser dans la phase à

traiter d'où le ralentissement de l'extraction. Donc, pour obtenir une bonne dispersion des globules de l'émulsion E/H dans la phase externe et pour un rendement élevé de séparation du colorant anionique, un rapport volumique de la phase aqueuse interne sur la phase organique de 1/1 est sélectionné comme le meilleur rapport volumique.

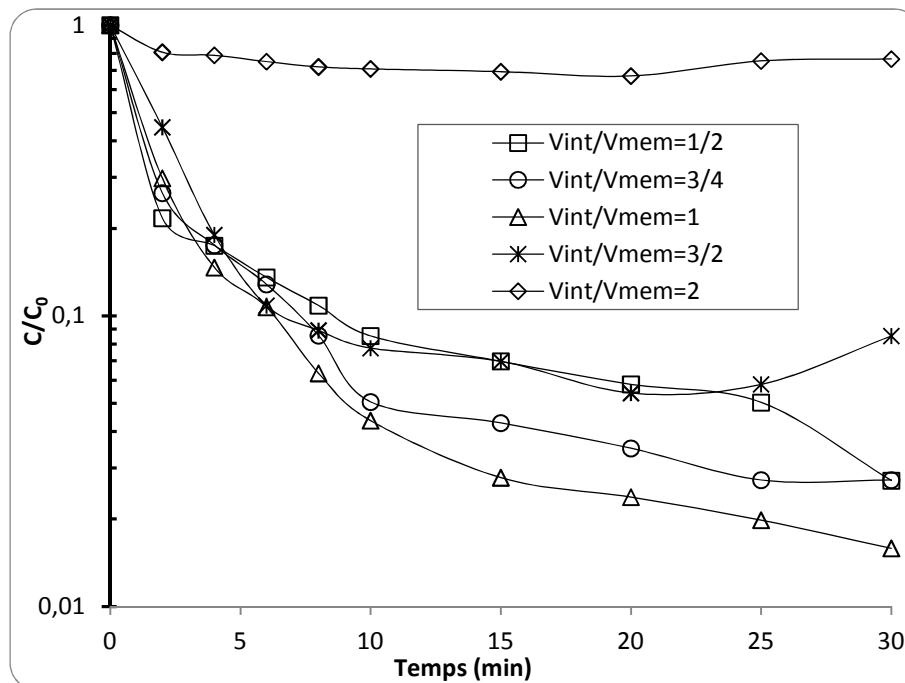


Figure II.14. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique sur l'extraction du RC.

II.4.8. Effet du rapport volumique de traitement (émulsion/externe)

Le rapport de traitement est défini comme étant le rapport volumique de l'émulsion sur la phase d'alimentation à traiter. Par analogie au rapport volumique du solvant sur l'alimentation dans l'extraction liquide-liquide, ce rapport joue un rôle important dans la détermination de l'efficacité de la séparation par MLE.

Des expériences ont été effectuées pour étudier l'effet du rapport de traitement sur l'extraction du RC en variant le rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe de 10/400 à 200/400. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.14. On observe qu'une meilleure performance de séparation est obtenue pour un rapport de traitement de 50/400 et, au-delà de ce rapport, l'efficacité d'extraction diminue légèrement. Suite à une augmentation du volume de l'émulsion par rapport au volume de la phase externe, l'aire interfaciale de transfert de matière (entre l'émulsion et la phase externe) augmente à cause de la formation d'un plus grand nombre de globules. Ceci engendre un meilleur rendement d'extraction et une cinétique d'enlèvement plus rapide.

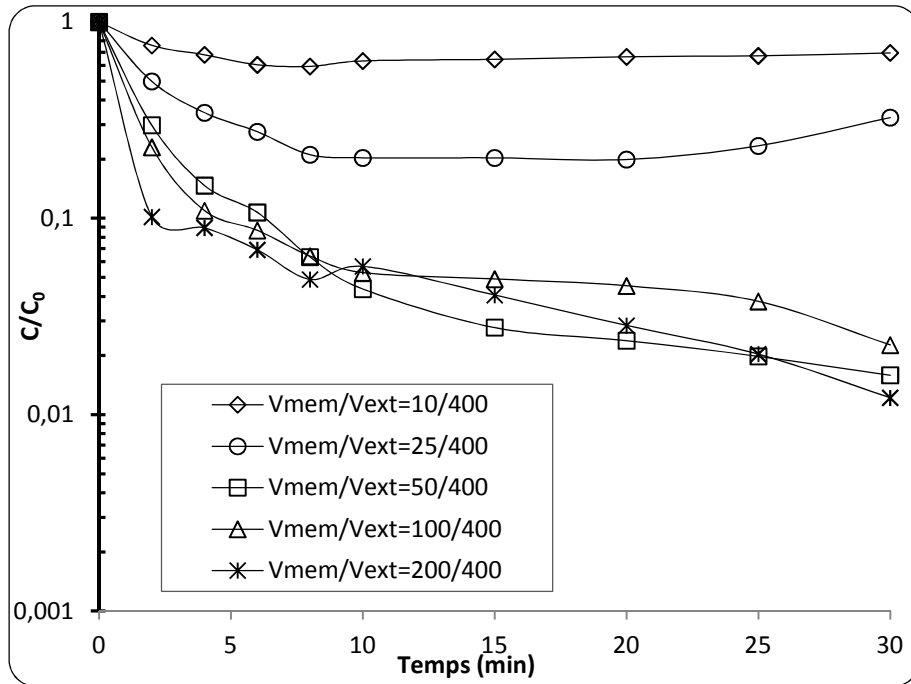


Figure II.15. Effet du rapport volumique de traitement sur l'extraction du RC.

Généralement, le rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe n'a pas un effet significatif sur la stabilité de l'émulsion parce que la rupture de la membrane augmente légèrement avec l'augmentation de ce rapport [156,202]. Les petits rapports de traitement, implique l'utilisation de petits volumes d'émulsion pour l'extraction du colorant anionique, ce qui est intéressant du point de vue économique et pour assurer un enrichissement maximum.

Pour assurer une bonne dispersion de l'émulsion dans la phase à traiter et une concentration du colorant dans la phase interne, un rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe de 50/400 est choisi comme le meilleur rapport de traitement.

II.4.9. Effet du type de diluant

Le succès d'un système de MLE est basé non seulement sur la distribution du soluté à séparer entre les phases mais aussi sur la stabilité de la membrane et sur le mécanisme de transport du soluté. La viscosité du diluant détermine la cinétique du transfert de soluté et le temps de contact de l'émulsion avec la phase d'alimentation nécessaire pour effectuer la séparation [204].

Bien que le type de diluant peut avoir un effet sur l'efficacité du procédé de séparation par MLE, le comportement de la perméation du RC à travers les membranes liquides à base d'hexane, d'heptane et de kérosène, présenté sur la Figure II.16, montre des écarts insignifiants.

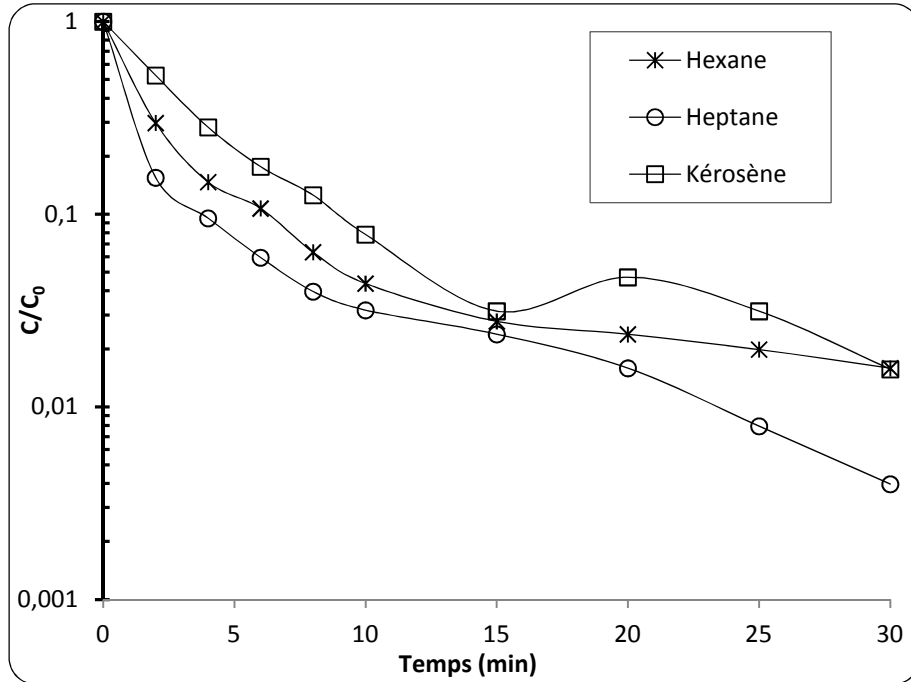


Figure II.16. Effet du type de diluant sur l'extraction du RC.

Durant les 15 premières minutes, la cinétique et l'efficacité d'extraction sont dans l'ordre suivant : heptane > hexane > kérosène. Cette tendance est liée à la viscosité des diluants (Tableau II.1). Mais à la fin des expériences, les différentes MLEs présentent des différences marginales de l'efficacité d'élimination du RC. D'après ces résultats, l'heptane et l'hexane semblent les meilleurs diluants. Pour les expériences suivantes, l'hexane est utilisé comme diluant.

II.4.10. Effet de la concentration initiale du colorant dans la phase externe

Pour examiner l'influence de la concentration initiale du colorant dans la phase externe sur l'efficacité d'extraction, les concentrations en RC ont été variées de 5 à 100 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.17. L'efficacité d'enlèvement augmente avec l'augmentation de la concentration du RC de 5 à 20 mg/L. Cette augmentation du rendement est liée à l'augmentation de la force motrice de transfert de matière (gradient de concentration).

Pour des concentrations en colorant au-delà de 20 mg/L (20-100 mg/L), l'efficacité d'extraction diminue. La saturation des gouttelettes de la phase interne, dans la région périphérique des globules d'émulsion, est atteinte plus rapidement lorsque la concentration de la phase externe est élevée.

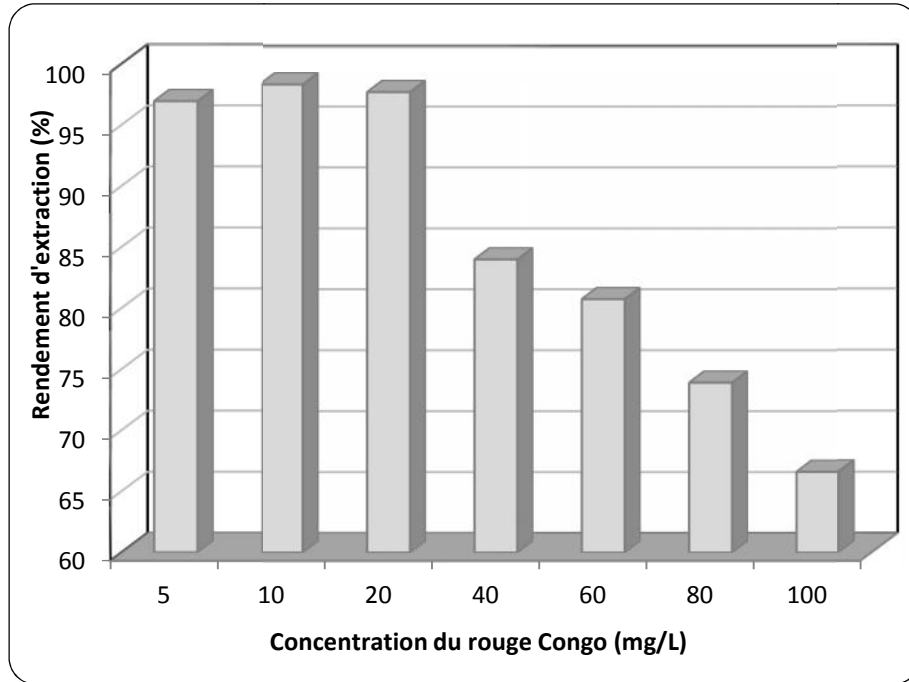


Figure II.17. Effet de la concentration initiale du colorant dans la phase externe sur l'efficacité d'extraction.

Pour des concentrations élevées en colorant, les molécules de RC doivent traverser la membrane liquide vers des régions plus profondes dans les globules de l'émulsion pour entrer dans la phase interne [185,205]. De ce fait, pour des concentrations élevées en colorant, la résistance au transfert de matière dans l'émulsion est importante. Aussi, le temps nécessaire pour l'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de la phase externe.

II.4.11. Effet de la présence de sel sur le rendement d'extraction

Dans les effluents des bains de coloration du textile, le colorant est toujours en présence avec des sels tels que le chlorure et le sulfate de sodium [179]. Pour examiner l'effet de sel (force ionique) sur l'extraction du RC, les solutions aqueuses de la phase externe (dans les mêmes conditions mentionnées précédemment) ont été préparées à différentes concentrations en chlorure de sodium (NaCl). Les concentrations en NaCl ont été variées de 0 à 35 g/L et les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure II.18. On remarque que la cinétique et l'efficacité d'enlèvement du colorant anionique ne sont pas affectées par la présence du sel jusqu'à 5 g/L. Pour des concentrations élevées en chlorure de sodium dans la phase aqueuse externe (>5 g/L), l'efficacité d'extraction diminue graduellement.

Pour des concentrations élevées en sel, les globules de l'émulsion ont de grandes tailles et n'arrivent pas à se disperser dans tout le volume de la solution aqueuse externe, d'où la diminution de l'aire interfaciale et, par conséquent, la diminution du rendement d'extraction.

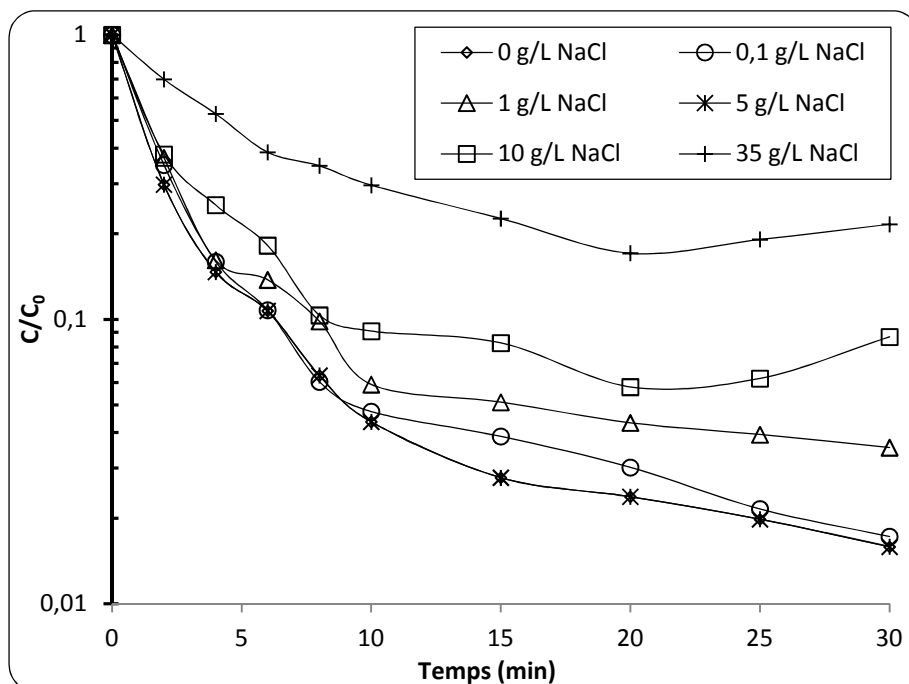


Figure II.18. Effet de la présence de sel sur l'extraction du RC.

II.4.12. Etude de l'extraction de l'"Acid Blue 25" et du mélange de deux colorants anioniques

Les conditions expérimentales optimales obtenues sont résumées comme suit : le volume de l'émulsion est de 50 mL et celui de la phase externe (solution du colorant de 10 mg/L) est de 400mL, les rapports volumiques de la phase interne sur la membrane est de 1 et de l'émulsion sur la phase externe est de 50/400, la concentration de la phase interne est de 0,1N en Na_2CO_3 , la concentration de la phase externe en H_2SO_4 est de 0,1N, la concentration en Span 80 est de 4% en masse, le diluant est l'hexane, le temps d'émulsification est de 5 min et la vitesse d'agitation est de 300 tr/min.

La cinétique d'extraction du rouge Congo et de l'"Acid Blue 25" (AB25, un colorant anthraquinonique) ainsi que le mélange équimassique (5 mg/L RC et 5 mg/L AB25) de ces deux colorants anioniques, dans les conditions opératoires optimisées, a été étudiée et les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure II.19. Les colorants anthraquinoniques représentent la classe la plus importante des colorants commerciaux après les colorants azoïques et sont principalement utilisés pour teindre la laine, le polyamide et le cuir. L'AB25 a été choisi à cause de son large domaine d'application (laine, soie, nylon, papier, encre, aluminium, détergent, bois, fourrure, cosmétique et teinture biologique). Il sert souvent de composé modèle pour l'élimination des colorants anthraquinoniques à partir de solutions aqueuses.

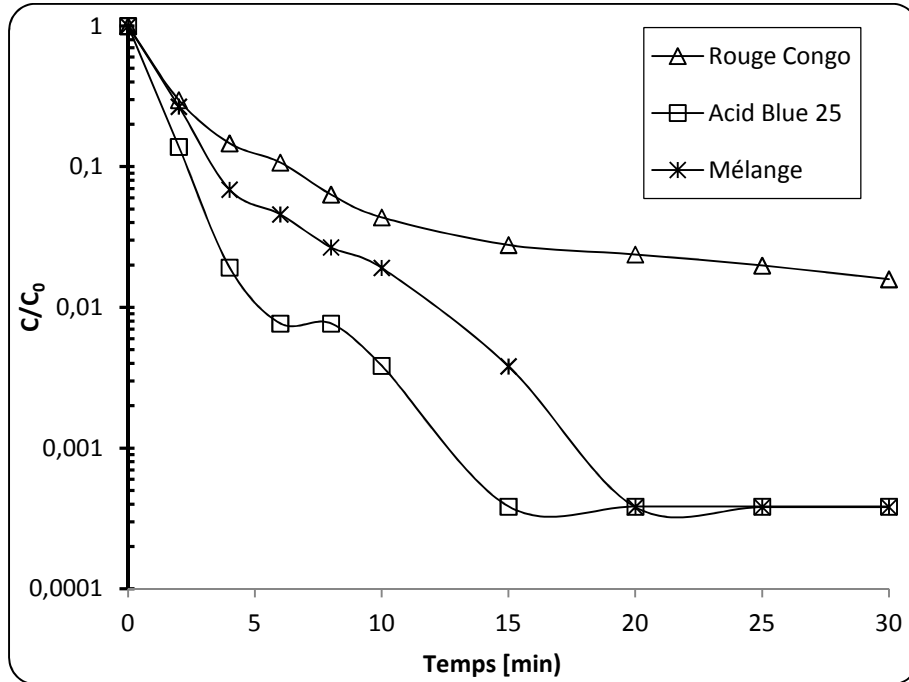


Figure II.19. Cinétique d'extraction des colorants anioniques.

D'après la Figure II.19, il est clair que la cinétique d'extraction de l'AB25 est plus rapide que celle du RC. L'efficacité d'enlèvement de ce colorant augmente avec l'augmentation du temps de contact et atteint un plateau. Après seulement 4 minutes de temps de contact, le rendement d'extraction de l'AB25 est de 98% et l'élimination totale de ce colorant est atteinte après 15 minutes. Dans le cas du mélange, les molécules des colorants anioniques ont été extraites de la même façon et toutes ces molécules ont été éliminées après 20 minutes de temps de contact.

II.4.13. Effet de la concentration de la phase interne sur l'efficacité de désextraction

Après l'extraction, la double émulsion (E/H)/E est décantée (Figure II.21.c) pour séparer l'émulsion de la phase externe par différence de densité. La désémulsification chimique de l'émulsion épuisée est réalisée par l'ajout de 5mL de tert-butanol (2-méthyl-2-propanol).

Après la désémulsification, la membrane liquide est récupérée pour réutilisation et la phase interne chargée en colorant est analysée pour déterminer l'efficacité de piégeage des molécules du colorant dans cette phase. Afin d'améliorer la régénération de la membrane et de concentrer le RC dans la phase aqueuse interne, l'effet de la concentration de carbonate de sodium dans la phase interne sur l'efficacité de désextraction de ce colorant est étudié. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure II.20. On remarque que l'efficacité de piégeage du RC dans la phase interne augmente avec l'augmentation de la concentration en carbonate de sodium jusqu'à 0,1 N. Pour des concentrations plus élevées, l'efficacité de désextraction du colorant diminue. Ainsi, la meilleure concentration de carbonate de sodium dans la phase interne est de 0,1 N du fait de la très bonne efficacité de piégeage du colorant anionique (99,9%) et de l'excellente stabilité de l'émulsion.

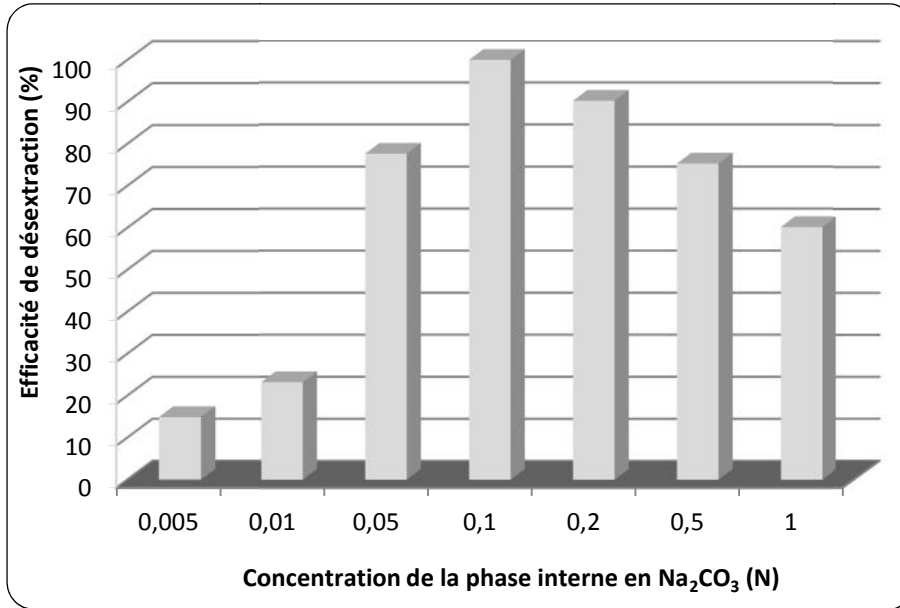


Figure II.20. Effet de la concentration de la phase interne en carbonate de sodium sur l'efficacité de dés extraction du rouge Congo.

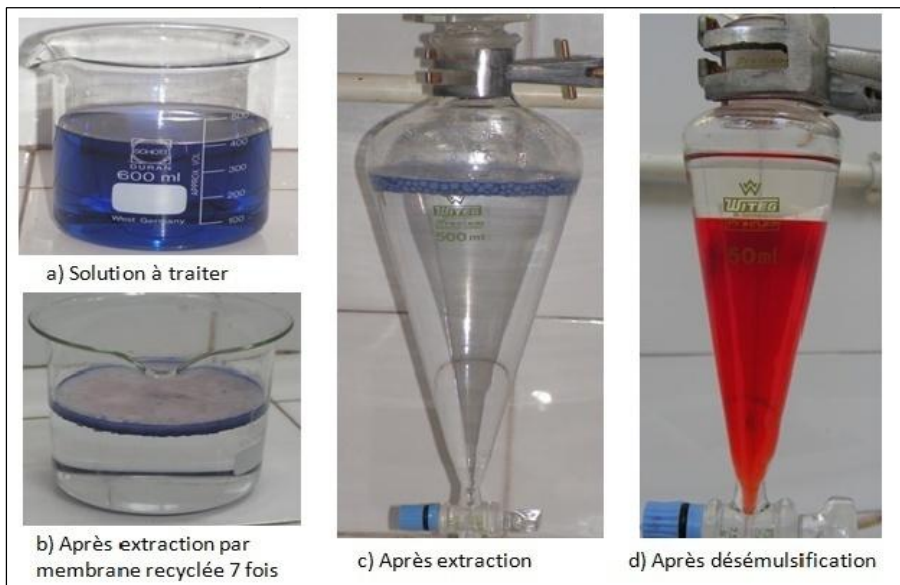


Figure II.21. Photos des différentes étapes du procédé d'extraction du rouge Congo par MLE dans les conditions optimisées.

II.4.14. Effet du recyclage de la membrane sur l'efficacité d'extraction

Dans le procédé de séparation par MLE, la désémulsification et la réutilisation de la phase organique sont nécessaires pour la mise en œuvre du procédé en continu [206]. Dans ce travail, on a observé que l'ajout de tert-butanol engendre une rupture immédiate de l'émulsion épuisée (après extraction). Lorsque la membrane récupérée est émulsifiée avec une solution fraîche de carbonate de sodium (0,1N), une émulsion E/H métastable est obtenue.

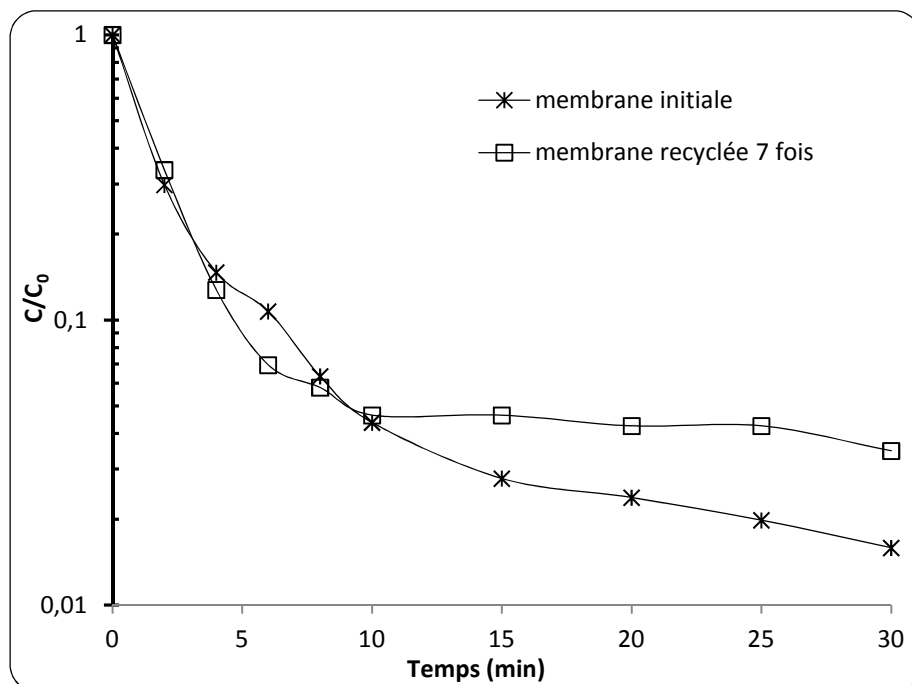


Figure II.22. Cinétique d'extraction du RC (10 mg/L) par MLE en utilisant une membrane fraîche et une membrane recyclée sept fois.

La membrane récupérée est utilisée dans plusieurs essais d'extraction du colorant anionique. A chaque fois, la récupération de la membrane liquide est totale après la désémulsification et l'élimination du RC n'a pas diminué jusqu'à la septième manipulation (Figure II.22). L'émulsion reste stable pendant ces expériences et aucun gonflement de l'émulsion n'a été observé.

7.5. CONCLUSION

Les résultats de ce chapitre ont démontré que l'élimination des colorants anioniques à partir de solutions aqueuses acides était possible par le procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée. Les résultats obtenus montrent que :

- Les conditions opératoires optimisées pour la préparation d'une émulsion E/H très stable sont : temps d'émulsification : 5 min ; concentration du Span 80 : 4% (en masse) ; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique : 1 ; concentration de la phase interne (Na_2CO_3) : 0,1N ; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe : 50/400 ; diluant : hexane.
- L'extraction du RC est influencée par plusieurs facteurs tels que la concentration en tensioactif, la vitesse d'agitation, la concentration et le type d'acide dans la phase d'alimentation, la concentration et le type de base dans la phase interne de réception et les rapports volumiques de la phase interne sur la phase membrane et de la phase émulsion sur la phase externe.

- Dans les meilleures conditions expérimentales, l'efficacité d'extraction du RC n'est pas affectée en présence de NaCl jusqu'à 5 g/L. Pour des concentrations élevées en sel (10-35 g/L), l'efficacité d'enlèvement diminue graduellement.
- L'élimination totale du colorant anthraquinonique AB25 est atteinte après 15 minutes et l'enlèvement du mélange équimassique de deux colorants anioniques (AB25 et RC) est obtenue après 20 minutes de temps de contact dans les conditions optimales.
- La meilleure concentration en carbonate de sodium dans la phase interne, conduisant à une excellente efficacité de piégeage du colorant (> 99%) et une meilleure stabilité de l'émulsion E/H, est de 0,1 N.
- La récupération de la membrane liquide est totale et le rendement d'extraction du colorant anionique est maintenu jusqu'à sept utilisations de la membrane organique récupérée, sans aucun appoint.
- L'extraction par membrane liquide émulsionnée est une technique alternative prometteuse pour la récupération des colorants anioniques.

CHAPITRE III

ELIMINATION DES PERTURBATEURS ENDOCRINIENS PAR MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE

III.1. INTRODUCTION

Ces dernières années, la présence d'alkylphénols, connus comme des perturbateurs endocriniens, dans les eaux de surface et les effluents industriels est devenue un sérieux problème [207]. Le bisphénol A (BPA) est un xénoestrogène et un perturbateur endocrinien en raison de sa propriété de causer des dysfonctionnements hormonaux dans le système endocrinien des humains et de la faune aquatique à faibles concentrations [208,209]. Le BPA (2,2-bis-(4-hydroxyphényl) propane) est le plus important monomère utilisé dans la production de plastique polycarbonate, de résines époxy [207-213], de certaines résines polysulfone, de polyester [212] et de polyacrylate [213]. Ainsi, le BPA est le plastifiant le plus utilisé dans la fabrication du plastique [214]. Sa production mondiale en 2006 était de 4 millions de tonnes, avec une croissance de la demande de 6 à 10% par an et, par conséquent, il est l'un des produits chimiques les plus industrialisés dans le monde [211,215]. Le BPA est ubiquitaire dans le biote, les eaux usées, les sédiments et le sol à cause de sa large application et son rejet continu [215]. L'exposition des animaux à de faibles concentrations de BPA accélère le rythme du développement embryonnaire et engendre des changements sur la glande mammaire, le vagin, la prostate, la production de spermatozoïdes, l'épididyme et la réponse de l'hypophyse à l'estradiol [216].

La purification des effluents aqueux contenant du BPA est une nécessité du fait de la faible biodégradation et de la toxicité élevée des dérivés phénoliques chlorés générés lors du traitement de désinfection par les oxydants chimiques [210]. De plus, le BPA est un antioxydant, nonbiodégradable et très résistant à la dégradation chimique. Des concentrations élevées de BPA ont été trouvées dans les eaux de surface aussi bien que dans les ERIs [217].

Ces dernières années, l'augmentation de l'intérêt à l'environnement a obligé l'industrie à inventer de nouvelles technologies pour réduire la concentration des contaminants dangereux à des valeurs inférieures aux normes de décharge [218]. Pour plus de 30 ans, les membranes liquides sont utilisées dans les laboratoires de recherche à cause de la grande diffusivité dans les liquides par comparaison avec les membranes solides et avec les possibilités d'améliorer la perméabilité du liquide. Plusieurs travaux ont été publiés sur l'extraction des contaminants phénoliques par MLE tels que le phénol [135,136,219-221], le 2-chlorophénol [136,222-225], le 2-(4-hydroxyphényl) éthanol [226], le 2,4-

dichlorophénol [208] et le 4-chlorophénol [227]. A notre connaissance, aucun travail n'a été réalisé sur l'élimination du bisphénol A par membrane liquide émulsionnée, à l'exception de celui réalisé dans le cadre de cette thèse et publié en 2010 [228]. En 2013, Jiao *et al* [229] ont également travaillé sur ce sujet en utilisant une méthode statistique (méthode des surfaces de réponse) pour modéliser l'extraction du bisphénol A par membrane liquide émulsionnée.

Le BPA est le perturbateur endocrinien le plus étudié, mais le 4-cumylphénol (4-Cyp) possède une activité estrogénique 12 fois plus importante que celle du BPA [230-233]. Le BPA est légèrement à modérément toxique pour les poissons. Mais la toxicité aiguë du 4-Cyp pour les poissons et les invertébrés est 18 et 4 fois plus élevée que celle du BPA respectivement [233,234]. Le 4-Cyp (Figure III.1.), également connu sous le nom de 4-(4,4-diméthylbenzyle)-phénol, est largement utilisé comme matériau pour la production de plastiques de type polycarbonate, des câbles, des tensioactifs, du caoutchouc, des fongicides, des agents de conservation et de l'adhésif en tant qu'agent anti-oxydant [235-237]. De plus, il s'agit d'un sous-produit clé dans le processus de production de phénol et des détergents non-ioniques [238]. Une telle utilisation répandue, associée à une faible biodégradabilité, ont conduit à une distribution croissante de ce polluant dans l'environnement [238]. Le 4-Cyp est choisi comme perturbateur endocrinien modèle dans ce travail car cet alkylphénol a été détecté comme un polluant dans les effluents industriels, les eaux usées urbaines, les eaux côtières, les rivières et les sédiments [239-249].

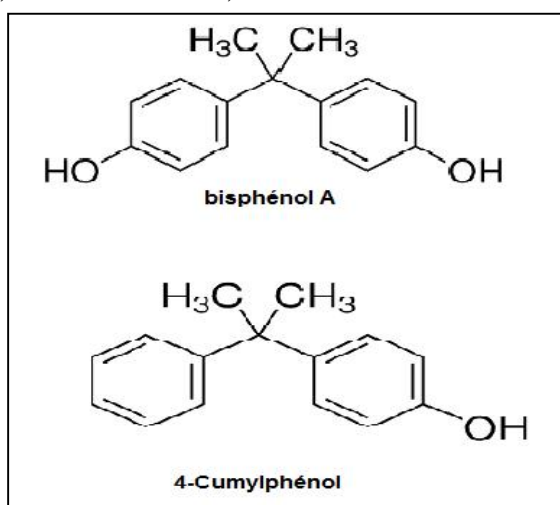


Figure III.1. Structures chimiques des perturbateurs endocriniens (BPA et 4-Cyp).

Ce chapitre a pour objectif l'étude de l'extraction de deux perturbateurs endocriniens, le BPA et le 4-Cyp, par membrane liquide émulsionnée. Premièrement, la préparation d'une émulsion E/H en utilisant le Span 80 comme tensioactif dans de l'hexane comme diluant et une phase aqueuse interne d'hydroxyde de sodium est examinée. Les influences de la concentration du tensioactif, du temps d'émulsification, de la concentration de la phase aqueuse interne et du rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane sur la stabilité de l'émulsion E/H sont évaluées. Deuxièmement, l'utilisation de l'émulsion E/H

préparée pour l'extraction des molécules de bisphénol A à partir des solutions aqueuses et évaluée. Les effets des paramètres opératoires tels que la concentration et le type d'acide dans la phase externe, la concentration et le type de base dans la phase interne, la concentration du tensioactif, la vitesse d'agitation, les rapports volumiques de la phase interne sur la phase organique et de l'émulsion sur la phase externe, la concentration initiale du bisphénol A dans la phase à traiter, le type de diluant et la force ionique sur la performance d'extraction du bisphénol A sont étudiés et discutés. L'extraction du 4-Cyp dans les conditions opératoires optimisées est évaluée. L'effet de la concentration de la phase interne sur l'efficacité de désextraction des molécules de bisphénol A dans la phase interne est aussi examiné.

III.2. MATERIEL ET METHODES

III.2.1. Réactifs

Tous les produits chimiques, utilisés dans l'extraction du BPA par MLE, sont de catégorie analytique pour laboratoire. La membrane liquide est formée d'un tensioactif et d'un diluant (système de type I).

Le tensioactif utilisé est le sorbitane monooléate (Span 80) acheté de chez Aldrich. Les diluants organiques testés sont le n-hexane (Prolabo), le n-heptane (Reidel-de Ha n) et le kérosène (Fluka). Les acides et les bases achetés de Biochem-Chemopharma sont: l'acide sulfurique (96-98%), l'acide perchlorique (70-72%), le carbonate de sodium (99,8%), l'hydroxyde d'ammonium (25-28%) et l'hydroxyde de sodium (min 98%). L'acide chlorhydrique (37,5%) est fourni par Cheminova. Le chlorure de sodium (99%), le tert-butanol (99,5%, méthyl-2 propanol-2), le bisphénol A (>99%) et le 4-cumylphénol (>99%) sont fournis par Sigma-Aldrich.

III.2.2. Préparation des solutions d'alimentation

La solution mère a été préparée par la dissolution du BPA solide dans de l'eau distillée. Les solutions d'alimentation (phase externe) ont été préparées par l'ajout d'une solution acide à la solution aqueuse contenant une quantité adéquate en BPA. Les solutions aqueuses de BPA ont été obtenues par la dilution de la solution mère jusqu'à la concentration désirée. Les concentrations de BPA sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Jenway 6405).

III.2.3. Préparation de l'émulsion

Les solutions aqueuses de la phase interne ont été préparées par la dilution d'une quantité appropriée de solutions alcalines (NaOH, Na₂CO₃, NH₄OH) dans l'eau distillée. La phase organique utilisée a été obtenue par la dissolution de quantités adéquates de tensioactif (Span 80) dans de l'hexane (ou l'heptane, ou le kérosène) sous une agitation modérée à l'aide d'un barreau magnétique.

L'émulsion a été préparée par l'agitation d'un volume de la phase aqueuse interne avec un volume de la phase organique à très grande vitesse en utilisant un homogénéiseur du type rotor-stator PHILIPS TURBO HR1364 pendant un temps fixe. Le rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane a été varié de 1/2 à 2/1.

III.2.4. Stabilité de la membrane

Les essais de la stabilité de l'émulsion E/H ont été effectués à l'aide du montage expérimental schématisé sur la Figure III.2. Un certain volume de l'émulsion E/H préparée est ajouté à un volume de 400 mL de la phase aqueuse externe (eau distillée) dans un bécher de 600 mL de capacité, placé au dessous d'un agitateur mécanique (Janke & Kunkel RW20). Le mobile de l'agitateur est un propulseur à quatre lames inclinées à 45°, de 5 cm de diamètre. Le contenu du bécher est agité pour disperser l'émulsion dans la phase externe et afin de maintenir la double émulsion (E/H)/E.

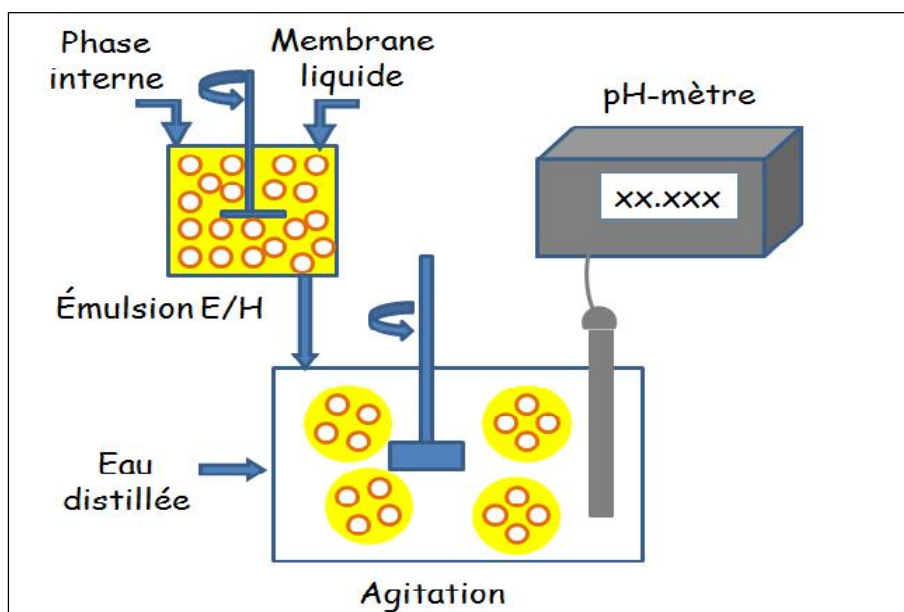


Figure III.2. Schéma du montage expérimental utilisé pour l'étude de la stabilité de l'émulsion

Le pH de la phase externe est mesuré en continu pendant le temps de contact pour suivre l'évolution du pH en fonction du temps. La fuite des ions OH^- à partir de la phase interne vers la phase externe augmente le pH de la phase aqueuse externe et donc indique une rupture de l'émulsion. Les variables les plus importants qui affectent la stabilité de l'émulsion ont été étudiés. Chaque essai a été réalisé au moins deux fois et la valeur moyenne est présentée.

III.2.5. Extraction du BPA

Le système émulsionné à trois phases [(E/H)/E] est agité par un agitateur mécanique. Un volume de l'émulsion préparée est ajouté à un volume de 400 mL de la phase aqueuse externe (solution de BPA) dans un bécher de 600 mL de capacité, placé au dessous d'un

agitateur mécanique. L'agitateur est un propulseur à quatre lames inclinées à 45°, de 5 cm de diamètre. Le contenu du bécher est agité pour disperser l'émulsion dans la phase externe et afin de maintenir la double émulsion (E/H)/E. Pendant l'extraction et à des intervalles de temps prédéterminés, des échantillons de la solution externe sont analysés pour déterminer la concentration du BPA à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible réglé à une longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale du BPA. L'effet de chaque paramètre sur l'efficacité d'extraction du BPA est évalué en présentant le rapport C/C_0 en fonction du temps où :

C : la concentration du BPA dans la phase externe à l'instant t .

C_0 : la concentration initiale du BPA dans la phase externe.

Chaque expérience a été réalisée aux moins deux fois et la valeur moyenne est présentée.

III.2.6. Désémulsification

Dans une ampoule à décanter, le système émulsionné (E/H)/E est décanté pour séparer l'émulsion de la phase externe par différence de densité. Après la séparation de la phase aqueuse traitée, la désémulsification chimique de l'émulsion épuisée est réalisée par ajout de 5 mL de tert-butanol (2-méthyl-2-propanol). Le mélange (tert-butanol/émulsion) est agité et versé dans une ampoule à décanter. La phase membrane et la phase interne chargée en BPA sont séparées par différence de densité. La concentration en BPA dans la phase interne est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. Chaque expérience a été répétée au moins deux fois et la valeur moyenne est présentée.

III.2.7. Méthode analytique

La procédure de détermination des concentrations de BPA dans les solutions aqueuses est basée sur les courbes d'étalonnage obtenues à l'aide de la loi de Beer-Lambert. Le BPA est dosé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Jenway 6405, dont la résolution de la longueur d'onde est de 1nm et la largeur de la bande est de 0,5 nm, en utilisant une cuve en quartz de 1 cm de trajet optique. Les longueurs d'onde, correspondant à l'absorbance maximale du BPA, 276 nm pour la forme nonionique de BPA et 293 nm pour la forme déprotonée en milieu alcalin ($pK_{a1}=9,6$; $pK_{a2}=10,2$), ont été déterminées. Les courbes d'étalonnage pour chaque forme de BPA ont été tracées et la linéarisation de ces courbes est de très bonne qualité avec des coefficients de détermination (R^2) supérieurs à 0,999.

III.3. RESULTATS ET DISCUSSION

III.3.1. Étude de la stabilité de l'émulsion

La stabilité des émulsions a toujours été une question préoccupante et elle a gêné la commercialisation des MLEs [250]. La conservation de la stabilité des globules de l'émulsion pendant l'extraction est la clé du succès de l'application de cette technique de séparation [250,251]. Lorsque l'émulsion est dispersée par l'agitation mécanique dans la

phase aqueuse externe, la membrane liquide doit être suffisamment stable pour extraire les molécules de BPA et les concentrer dans les gouttelettes de la phase interne. Dans les MLEs, l'émulsion E/H est stabilisée par les molécules de tensioactif et l'efficacité de séparation du soluté est influencée par la stabilité de l'émulsion. La rupture de la membrane liquide causera la diminution de l'efficacité d'extraction et la perte du soluté séparé.

Puisque les MLEs sont minces, mobiles et exposées au cisaillement, elles tendent à se rompre pendant la préparation et l'utilisation. La stabilité d'une MLE dépend du cisaillement induit par l'agitation, de la taille des gouttelettes de la phase interne et de la composition de l'émulsion [252]. Pour la détermination de la rupture de la membrane, plusieurs méthodes ont été utilisées telles que la méthode de variation de volume, la méthode de variation de la taille des gouttelettes de la phase interne, la méthode de variation de densité, la méthode de Carl-Fisher et la méthode de traceur chimique [191]. Dans notre travail, la méthode de traceur a été choisie pour mesurer le taux de rupture de l'émulsion.

Dans ce travail, l'ion OH⁻ de la phase interne est le traceur chimique utilisé, car il est facilement détectable à l'aide d'un pH-mètre (HANNA Hi 8519N). La phase externe est de l'eau distillée à pH connu. La variation du pH de cette phase représente la rupture de l'émulsion. L'équation (1) définit le taux de rupture (T_r) qui est égale au rapport du volume de fuite (V_f) de la phase interne vers la phase externe sur le volume initial de la phase interne (V_{int}) :

$$T_r (\%) = \frac{V_f}{V_{int}} 100 \dots\dots\dots(1)$$

Le volume de fuite (V_f) est déterminé par un bilan de matière par rapport à l'ion (OH⁻) dans le système (E/H)/E:

$$V_f [OH^-]_i = (V_f + V_{ext}) [OH^-]_t - V_{ext} [OH^-]_0 \dots\dots\dots (2)$$

où :

[OH⁻]_i : Concentration des ions OH⁻ dans la phase interne avant contact.

[OH⁻]₀ : Concentration des ions OH⁻ dans la phase externe avant contact.

[OH⁻]_t : Concentration des ions OH⁻ dans la phase externe au temps t.

V_{ext} : Volume de la phase externe avant le contact.

Comme : $pOH = -\log[OH^-] \dots\dots\dots(3)$

Le volume de fuite est finalement exprimé par :

$$V_f = V_{ext} \frac{10^{-pOH_t} - 10^{-pOH_0}}{10^{-pOH_i} - 10^{-pOH_t}} \dots\dots\dots(4)$$

Les effets de la concentration du tensioactif 1-6 % (pourcentage massique), du temps d'émulsification 1-9 minutes, de la concentration de la phase interne 0,005-0,5 N et le rapport volumique de la phase interne sur la phase organique 1/2-2/2 sur la stabilité de l'émulsion E/H préparée sont étudiés.

III.3.1.1. Effet de la concentration du tensioactif

Les expériences sont réalisées pour un temps d'émulsification de 5 minutes, une vitesse d'agitation de 200 tr/min, une concentration (en NaOH) de la phase interne de 0,05 N, l'eau distillée (pH 6,5) comme phase externe et des rapports volumiques de la phase interne sur la phase membrane de 1/1 et de l'émulsion sur la phase externe de 50/400.

Dans un système de MLE, le tensioactif ajouté en tant qu'émulsifiant dans la membrane liquide affecte non seulement la stabilité de la membrane mais aussi le gonflement de l'émulsion et la cinétique d'extraction du soluté ciblé [228]. L'effet de la concentration du tensioactif sur la stabilité de l'émulsion a été étudié et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.3. On remarque que la stabilité de l'émulsion E/H augmente avec l'augmentation de la concentration de Span 80 dans la phase organique jusqu'à 3% (en masse) et ensuite la stabilité diminue graduellement. Pour des concentrations en Span80 inférieures à 3%, le taux de rupture de la membrane est important du fait que cette quantité est insuffisante pour entourer toutes les gouttelettes de la phase aqueuse interne. Mais la quantité du tensioactif dans la phase membranaire doit être minimale et suffisante pour entourer l'interface interne (entre la phase membrane et phase interne) de l'émulsion.

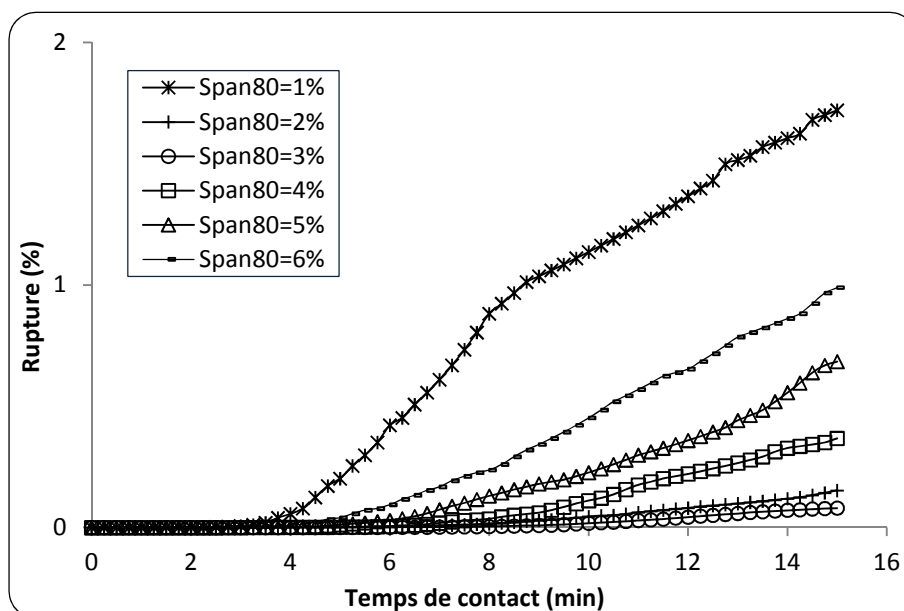


Figure III.3. Effet de la concentration du tensioactif sur la stabilité de l'émulsion

L'augmentation de la concentration du tensioactif au-delà de 3% diminue la stabilité de l'émulsion. Lorsque la quantité du tensioactif augmente, la tension interfaciale diminue, ce qui favorise la formation de plus fines gouttelettes produisant de ce fait une émulsion plus

stable. La plupart des tensioactifs tendent à former des agrégats au dessus d'une concentration particulière dite concentration micellaire critique (CMC). L'agrégat du tensioactif dans la membrane liquide agit comme un reservoir d'eau et favorise le transport de l'eau à la phase interne ou à la phase externe (gonflement ou rupture) [186,191,228,253]. Au-dessus de la CMC, la stabilité de l'émulsion diminue avec l'augmentation de la concentration du tensioactif [186,253]. Par conséquent, on a décidé de maintenir la concentration du tensioactif à 3% (en masse).

III.3.1.2. Effet du temps d'émulsification

Les expérimentations sont effectuées dans les mêmes conditions mentionnées précédemment en utilisant une concentration en tensioactif de 3% (en masse) et en variant le temps d'émulsification de 1 à 9 minutes. L'effet du temps d'émulsification sur la stabilité de l'émulsion est présenté sur la Figure III.4. Cette figure indique que l'augmentation du temps d'émulsification jusqu'à 5 minutes augmente la stabilité de l'émulsion. Une augmentation du temps d'émulsification au-delà de 5 min entraîne une diminution de la stabilité.

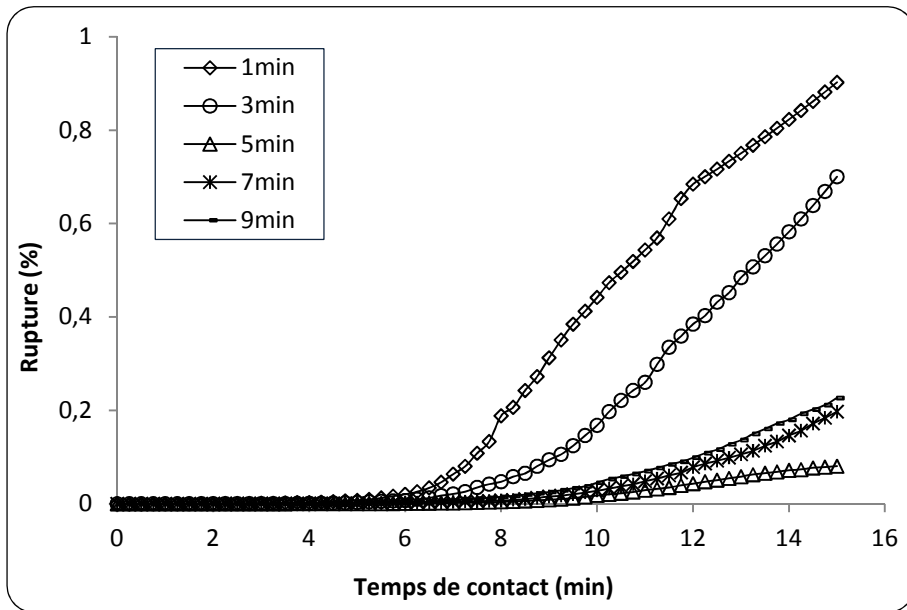


Figure III.4. Effet du temps d'émulsification sur la stabilité de l'émulsion

Pour un temps d'émulsification insuffisant (< 5 minutes), le taux de rupture de la membrane liquide est grand parce que les gouttelettes de la phase interne ont une grande taille, ce qui rend la coalescence plus facile. Par contre, pour une durée d'émulsification plus importante, le taux de rupture augmente à cause du grand cisaillement interne générant un très grand nombre de gouttelettes par unité de volume, ce qui conduit à leur diffusion vers la phase externe [228]. Par conséquent, un temps d'émulsification de 5 minutes a été sélectionné comme optimal.

III.3.1.3. Effet de la concentration de la phase interne

L'influence de la concentration en hydroxyde de sodium (0,005-0,5 N) dans la phase interne sur la stabilité de l'émulsion a été étudiée dans les conditions expérimentales décrites précédemment pour un temps d'émulsification optimal (5 minutes) et une concentration en tensioactif de 3% (en masse). La Figure III.5 montre l'effet de la concentration de la phase interne sur la stabilité de l'émulsion. De cette figure, on peut noter que lorsque la concentration d'hydroxyde de sodium augmente de 0,005 à 0,05 N, la stabilité de l'émulsion augmente, mais diminue graduellement lorsque la concentration de la phase interne passe de 0,05 à 0,5 N.

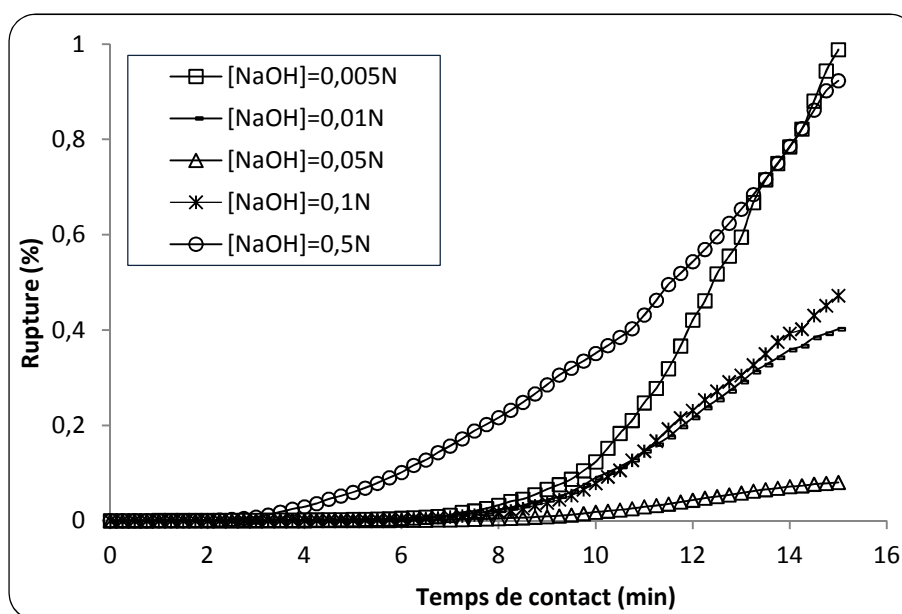


Figure III.5. Effet de la concentration de la phase interne sur la stabilité de l'émulsion

Une faible concentration de NaOH (0,005 et 0,01 N) conduit à un taux de rupture élevé parce que la différence de force ionique entre la phase interne et la phase externe n'est pas suffisante. Pour des concentrations élevées en NaOH, la diminution de la stabilité de l'émulsion peut être due à la réaction de l'hydroxyde de sodium avec le Span 80 qui engendre une perte partielle des propriétés du tensioactif et, par conséquent, la déstabilisation de la membrane liquide [228]. La concentration de la phase interne donnant la plus faible rupture (0,05 N) a été choisie pour la suite de ce travail.

III.3.1.4. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane

Les paramètres opératoires utilisés sont les mêmes que ceux utilisés précédemment et la concentration de la phase interne est de 0,05 N. Les rapports volumiques de la phase aqueuse interne sur la phase organique (membrane) ont été variés entre 1/2 et 2, en maintenant le volume de la phase organique constant. L'effet des rapports volumiques, de la phase interne sur la phase membrane sur la stabilité de l'émulsion E/H est présenté sur la

Figure III.6. On remarque que la stabilité de l'émulsion augmente avec l'augmentation des rapports volumiques de 1/2 à 2.

Des variations de la fraction volumique de la phase interne conduit non seulement aux changements de toutes les propriétés de l'émulsion, mais aussi engendrent des effets sur la capacité d'extraction de l'émulsion [228]. Pour des rapports volumiques élevés (> 1), la viscosité de l'émulsion augmente et l'émulsion E/H devient très visqueuse et plus stable [254,255]. Par conséquent, les globules de l'émulsion ont de très grande taille et n'arrivent pas à se disperser dans la phase externe.

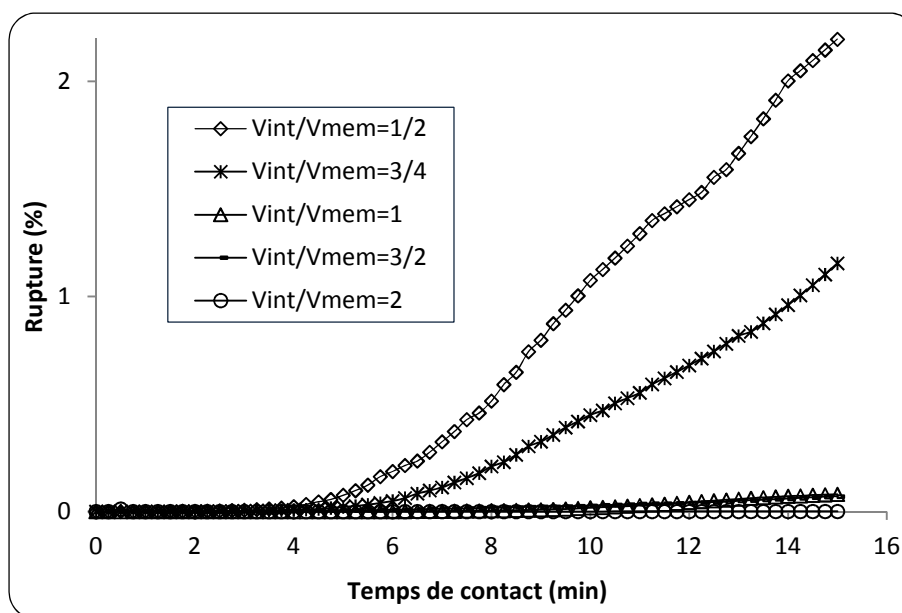


Figure III.6. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique sur la stabilité de l'émulsion

Pour l'obtention d'une émulsion plus stable, une distribution homogène et uniforme des gouttelettes de la phase interne dans le volume de la membrane liquide et une bonne dispersion des globules de l'émulsion E/H dans la phase externe, un rapport volumique de la phase aqueuse interne sur la phase organique de 1/1 a été accepté comme le meilleur rapport volumique.

III.3.2. Etude de l'extraction du bisphénol A par membrane liquide émulsionnée

Puisque le BPA est un acide faible, son extraction par MLE est affectée par le pH de la phase externe. A des pH bas, le BPA est présent sous forme de molécule neutre. Pour piéger le BPA dans les gouttelettes aqueuses internes, des bases fortes (NaOH) doivent être utilisées dans la phase interne de piégeage pour convertir les molécules neutres de BPA (diffusées à travers le film organique) en bisphénolate A de sodium. Ce composé est chargé dans le milieu aqueux alcalin et n'est pas soluble dans la membrane organique, et il sera donc retenu dans la phase interne de piégeage [228].

La différence de concentration en électrolytes entre les deux phases aqueuses (interne et externe) augmente avec l'augmentation de la concentration de NaOH, ce qui crée une pression osmotique entre ces deux phases. D'une part, les phases aqueuses des deux côtés de la membrane doivent être de potentiel chimique très différent pour permettre le transport du soluté à travers la membrane organique [256]. D'autre part, l'eau de la phase externe est ainsi transférée vers la phase interne, provoquant de ce fait le gonflement et la rupture de l'émulsion [257] et donc la diminution de l'efficacité d'enlèvement du BPA par MLE. Par conséquent, l'acide sulfurique devrait être ajouté dans la phase externe, d'une part, pour éviter le phénomène de gonflement de l'émulsion E/H et améliorer le rendement de séparation et, d'autre part, afin d'assurer l'existence du BPA à l'état moléculaire (neutre) pour faciliter sa diffusion dans la phase organique.

Les effets des différents paramètres opératoires tels que la concentration d'acide sulfurique dans la phase externe, le type d'acide dans la phase externe, la concentration de la phase interne, le type de base dans la phase interne, la concentration du tensioactif dans la membrane liquide, la vitesse d'agitation, le rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane, le rapport de traitement (rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe), la concentration du BPA dans la phase d'alimentation, le type de diluant organique et la présence de sel sont étudiés et les conditions optimales pour l'extraction du BPA par MLE sont déterminées.

III.3.2.1. Effet de la concentration de l'acide sulfurique dans la phase externe

Afin de déterminer l'influence de la concentration de l'acide sulfurique dans la phase externe sur l'extraction du BPA par MLE, des essais sont effectués en variant la concentration de l'acide de 0 à 2N. L'effet de la concentration de l'acide sulfurique sur la cinétique d'extraction du BPA est présenté sur la Figure III.7. De cette figure, il est clair que le transfert du BPA à travers la MLE est dépendant de la présence de l'acide dans la phase d'alimentation. La perméation du BPA augmente avec l'augmentation de la concentration de H₂SO₄ jusqu'à 0,1N, mais l'efficacité d'extraction diminue au-delà de cette concentration. L'extraction maximale du BPA est obtenue pour une concentration de 0,1N en acide sulfurique.

Pour des concentrations très élevées en acide, l'efficacité d'extraction du BPA a sensiblement diminué car les globules de l'émulsion n'arrivent pas à se disperser dans la totalité de la phase externe, ce qui entraîne une diminution de l'aire interfaciale entre l'émulsion et la phase à traiter et, par conséquent, la diminution du rendement d'extraction.

En l'absence d'acide dans la phase externe et à la fin de l'extraction, l'efficacité d'extraction diminue à cause de la rupture de l'émulsion [136]. Aussi, dans ce cas, le phénomène de gonflement de l'émulsion a été observé, conduisant à une rupture de l'émulsion et une diminution de l'efficacité d'extraction. Ce transport de l'eau de la phase externe vers la phase interne est principalement dû à la différence de pression osmotique entre les deux phases [228]. Pour les études suivantes, on a décidé de maintenir à 0,1N la concentration de l'acide sulfurique dans la phase à traiter.

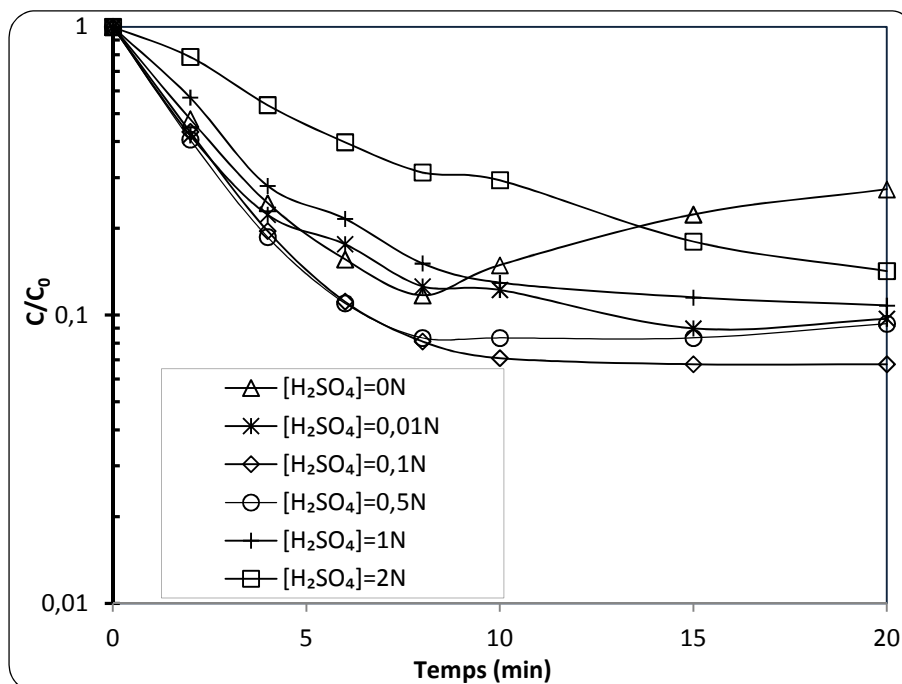


Figure III.7. Effet de la concentration de l'acide sulfurique sur l'extraction du BPA.

III.3.2.2. Effet du type d'acide dans la phase externe

L'effet du type d'acide utilisé dans la solution aqueuse externe sur l'efficacité d'extraction du BPA par MLE a été étudié. Bien que des solutions d'acide sulfurique ont été utilisées comme phase externe dans les essais préliminaires, d'autres types d'acide ont été testés à la même concentration (0,1N). En plus de l'acide sulfurique, des solutions d'acide chlorhydrique et d'acide perchlorique ont aussi été utilisées pour l'extraction du BPA.

La Figure III.8 schématise la cinétique d'extraction du BPA par MLE pour les différentes solutions acides dans la phase externe. On remarque que les rendements d'extraction, pour les différents types d'acide, sont proches. Ainsi, l'acide sulfurique a été utilisé dans la solution de la phase externe dans les expérimentations suivantes.

III.3.2.3. Effet de la concentration de la phase interne

La concentration de la phase interne joue un rôle important dans le processus de transfert du soluté de la phase d'alimentation vers la phase de réception à travers la MLE. Des expérimentations ont été réalisées pour des concentrations d'hydroxyde de sodium de 0,005 à 1N afin d'étudier l'effet de la concentration de la phase interne sur l'enlèvement du BPA.

La Figure III.9 montre l'influence de la concentration de la soude caustique dans la phase interne sur la cinétique d'extraction du BPA. On remarque que l'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de la phase interne de 0,005 à 0,05N. Cependant, au-dessus de 0,05N d'hydroxyde de sodium dans la phase interne, l'efficacité d'extraction du BPA diminue.

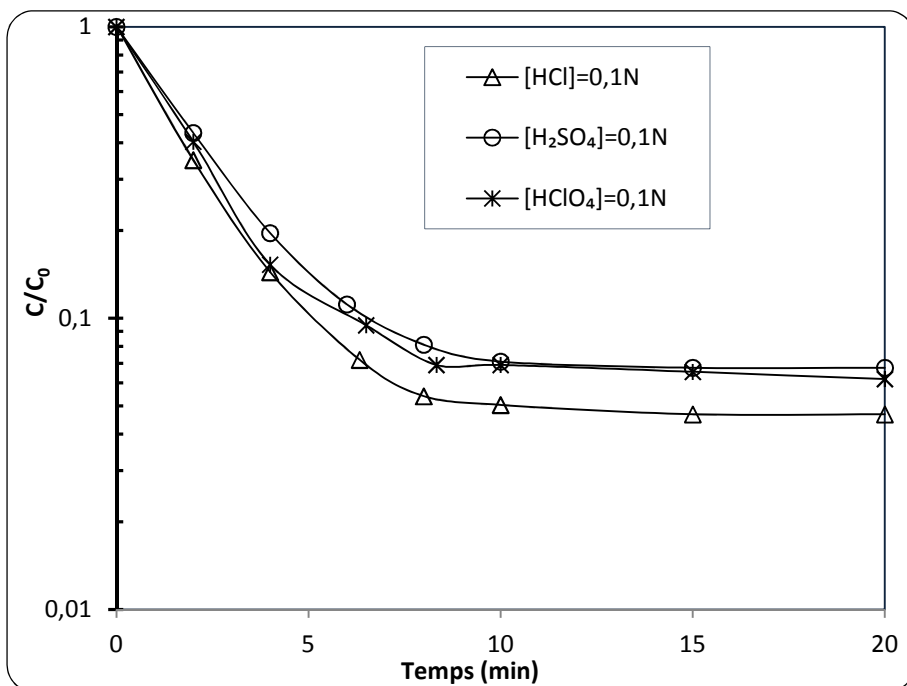


Figure III.8. Effet du type d'acide dans la phase externe sur l'extraction du BPA.

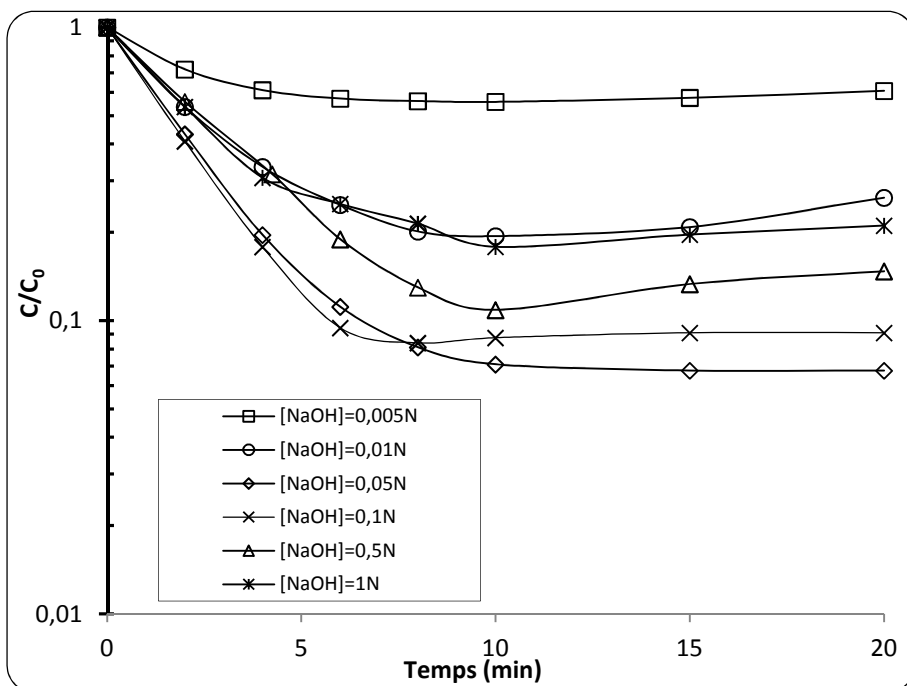


Figure III.9. Effet de la concentration de la phase interne sur l'extraction du BPA.

Il a été attendu que pour des petites quantités de NaOH ($< 0,05N$) dans la phase interne, l'efficacité d'extraction soit relativement faible à cause de l'insuffisance de NaOH [220] pour piéger toutes les molécules de BPA diffusées à travers la MLE. Par conséquent, la membrane liquide devient saturée en BPA et la perméation du BPA est stoppée.

Pour des concentrations plus élevées en hydroxyde de sodium ($> 0,05N$), la diminution de la stabilité de l'émulsion est peut être due à l'hydrolyse du Span 80 [135,181,211] qui induit une perte partielle de ses propriétés d'émulsifiant [228,259], engendrant une déstabilisation de l'émulsion et une diminution de la performance d'extraction du BPA. Donc, une concentration d'hydroxyde de sodium de $0,05 N$ a été choisie comme la meilleure concentration de la phase interne.

III.3.2.4. Effet du type de la phase interne

L'influence de différents types de phase interne sur l'extraction du BPA a été étudiée. Plusieurs types de solution de piégeage peuvent être utilisés dans un système émulsionné (E/H/E) et la sélection convenable d'une phase interne est considérée comme un facteur clé conduisant à la réussite de l'application de la MLE.

Bien que dans les essais préliminaires une solution d'hydroxyde de sodium a été utilisée comme phase interne, d'autres substances alcalines ont été testées. En plus de l'hydroxyde de sodium, des solutions de carbonate de sodium et d'hydroxyde d'ammonium ont aussi été étudiées pour l'extraction du BPA par MLE. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.10. Les résultats expérimentaux montrent qu'une solution d'hydroxyde de sodium donne la plus grande efficacité d'extraction ainsi que le transfert le plus rapide de BPA. Ceci est dû à une réaction efficace de piégeage des molécules de BPA par NaOH dans la phase interne engendrant le maintien d'un gradient de concentration (force motrice de transfert) avec le temps. Pour les autres bases, la membrane liquide est saturée par les molécules de BPA et le transfert est arrêté lors de la réaction partielle de piégeage de BPA. Par conséquent, l'hydroxyde de sodium a été sélectionné comme la meilleure phase interne.

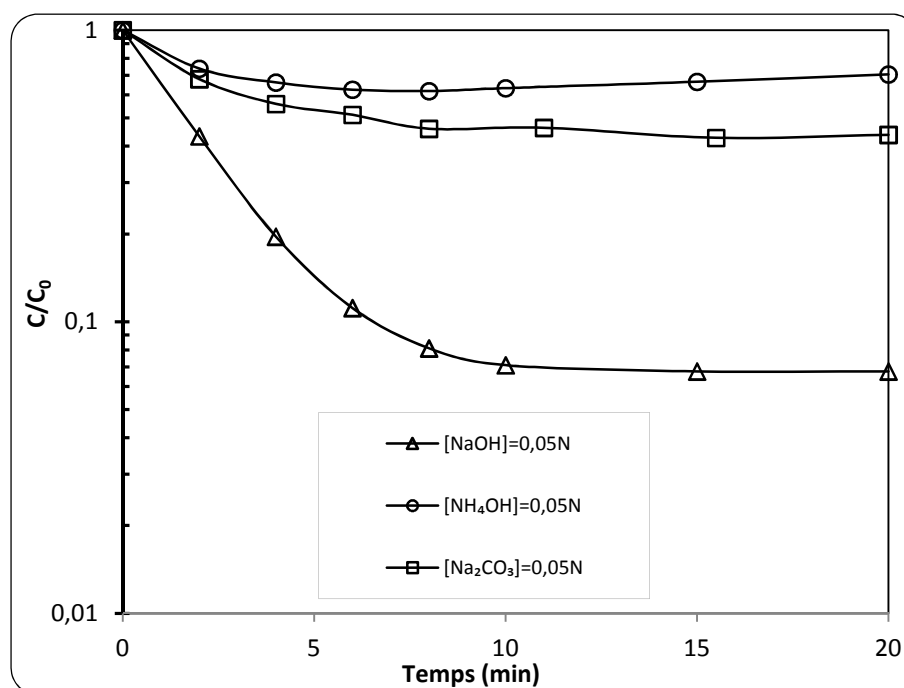


Figure III.10. Effet du type de la phase interne sur l'extraction du BPA.

III.3.2.5. Effet de la concentration du tensioactif

Il est important d'examiner l'effet de la concentration du tensioactif sur le comportement de l'extraction du BPA par MLE. Une faible quantité de tensioactif rend l'émulsion fragile, tandis qu'une concentration très élevée du tensioactif mène à créer une grande résistance diffusionnelle. Pour étudier l'influence de la concentration du tensioactif sur l'extraction du BPA, la concentration massique de Span 80 dans la phase membrane est variée de 1 à 7%. La Figure III.11 montre l'effet de la concentration du tensioactif sur le transfert du BPA.

Lorsque la concentration du tensioactif est de 1%, l'émulsion n'est pas stable conduisant à une mauvaise extraction du BPA. Mais lorsqu'on a augmenté la concentration massique de Span 80 à 3%, l'émulsion devient stable pendant toute la durée de l'expérience.

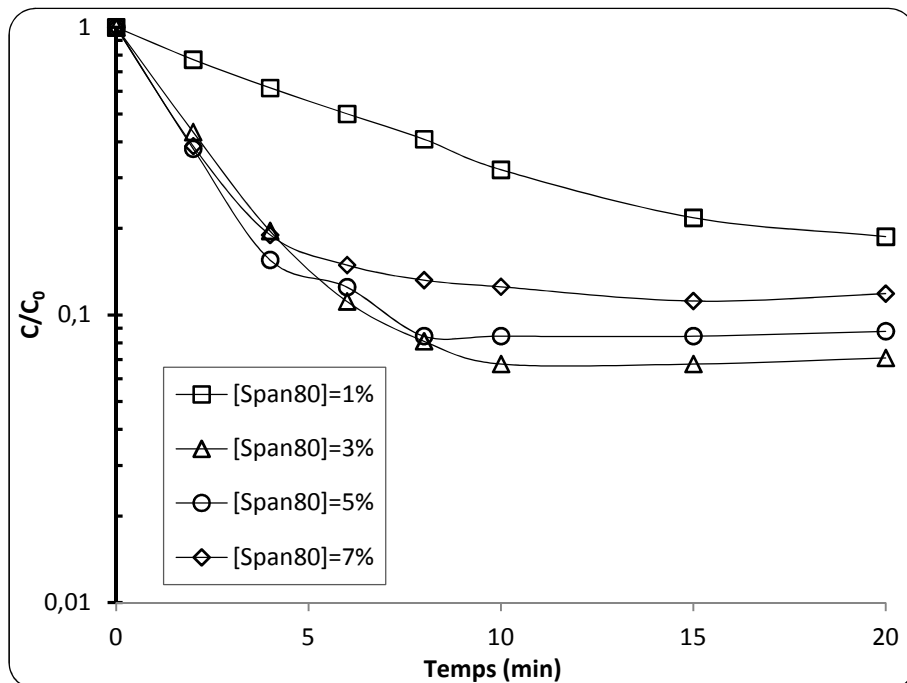


Figure III.11. Effet de la concentration du tensioactif sur l'extraction du BPA.

Une quantité excessive de tensioactif (> 3%) fait diminuer l'efficacité d'extraction. Ceci est peut être attribué à un certain nombre de facteurs tels que l'augmentation de la viscosité de l'interface interne, une grande résistance au transfert de matière [189,197,201,260-262] et une diminution du mouvement des gouttelettes de la phase interne dans les globules de l'émulsion. Par conséquent, pour obtenir un bon transfert de matière, on a décidé de maintenir la concentration massique du tensioactif dans la membrane liquide à 3% dans toutes les autres expérimentations.

III.3.2.6. Effet de la vitesse d'agitation

Lorsque la vitesse d'agitation augmente, l'efficacité d'extraction du soluté par MLE est améliorée car les globules de l'émulsion sont dispersés plus uniformément dans le volume

de la phase à traiter et une grande aire interfaciale de transfert de matière est obtenue par la formation de globules de petite taille et l'épaisseur de la MLE devient plus mince, ce qui favorise le transfert de matière.

Pour des vitesses d'agitation élevées, la rupture de la membrane et le gonflement de l'émulsion ont lieu du fait du grand cisaillement et l'entraînement de la phase externe vers l'intérieur de l'émulsion. Donc, il existe une vitesse de rotation optimale, sa valeur dépend de la géométrie du contacteur et de la nature du système émulsionné.

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination du BPA par MLE a été étudié et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.12. Pour la plus petite vitesse d'agitation (150 tr/min), l'efficacité d'extraction est faible à cause de la formation de globules de grande taille impliquant la génération d'une petite surface d'échange de matière. Avec l'augmentation de la vitesse de rotation de 150 à 200 tr/min, les globules de l'émulsion deviennent plus nombreux et de petite taille engendrant une amélioration de l'efficacité d'extraction du fait de l'augmentation de l'aire interfaciale de transfert de matière [135,181,196,263].

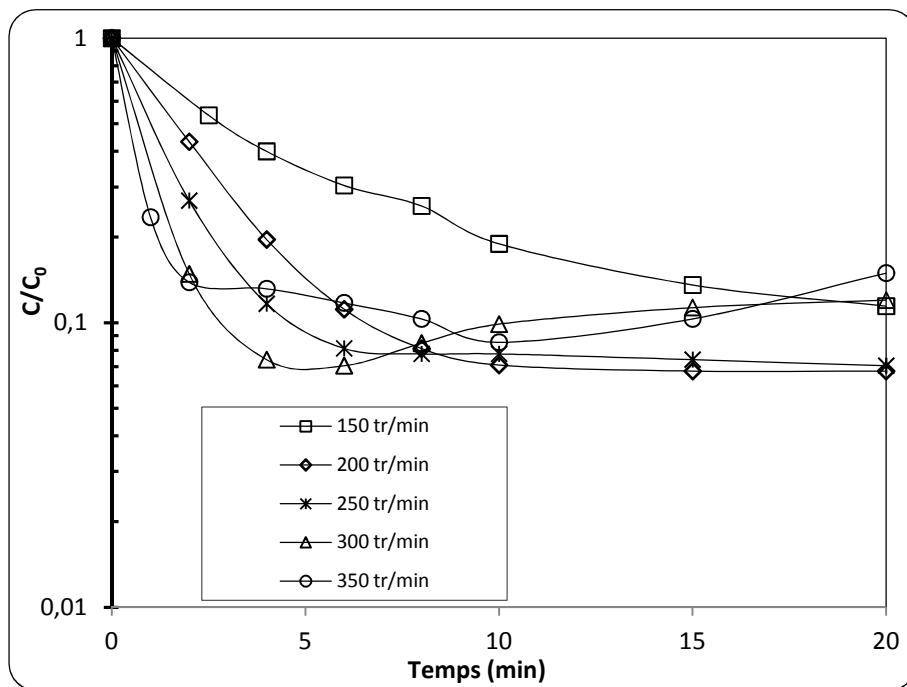


Figure III.12. Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction du BPA.

A partir de la Figure III.12, on remarque qu'avec l'augmentation de la vitesse d'agitation de 200 à 300 tr/min, l'efficacité d'extraction est nettement améliorée, surtout pendant les 4 premières minutes. Ceci est dû à l'augmentation du coefficient de transfert de matière à travers l'interface externe. Mais après 4 minutes de temps de contact, la concentration du BPA dans la phase externe augmente car la vitesse de rupture de la MLE est plus grande que la vitesse d'extraction du BPA [136]. Pour une vitesse d'agitation de 350 tr/min, on a observé que le gonflement de l'émulsion a eu lieu après quelques minutes de temps de

contact. Donc, une vitesse d'agitation de 200 tr/min a été recommandée comme la plus appropriée pour extraire le BPA par MLE.

III.3.2.7. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique

Le rapport volumique de la phase interne sur la phase organique a un effet significatif sur l'extraction par MLE. L'influence du rapport volumique de la phase aqueuse interne sur la phase huileuse, par le maintien du volume de la membrane constant, a été étudié et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.13. De cette figure, on note qu'au cours des deux premières minutes, la cinétique d'extraction diminue avec l'augmentation du rapport volumique de la phase aqueuse sur la phase organique parce que la diminution de ce rapport entraîne une diminution de la viscosité de l'émulsion, impliquant une diminution de la taille des globules de l'émulsion et de ce fait l'augmentation de l'aire interfaciale de transfert de matière [221,254]. Après la 2^{ème} minute et pour les rapports volumiques 1/2, 3/4 et 1, l'efficacité maximale d'extraction est obtenue pour un rapport de 1 car l'émulsion E/H préparée est plus stable que celle obtenue pour les rapports 1/2 et 3/4 (Figure III.6).

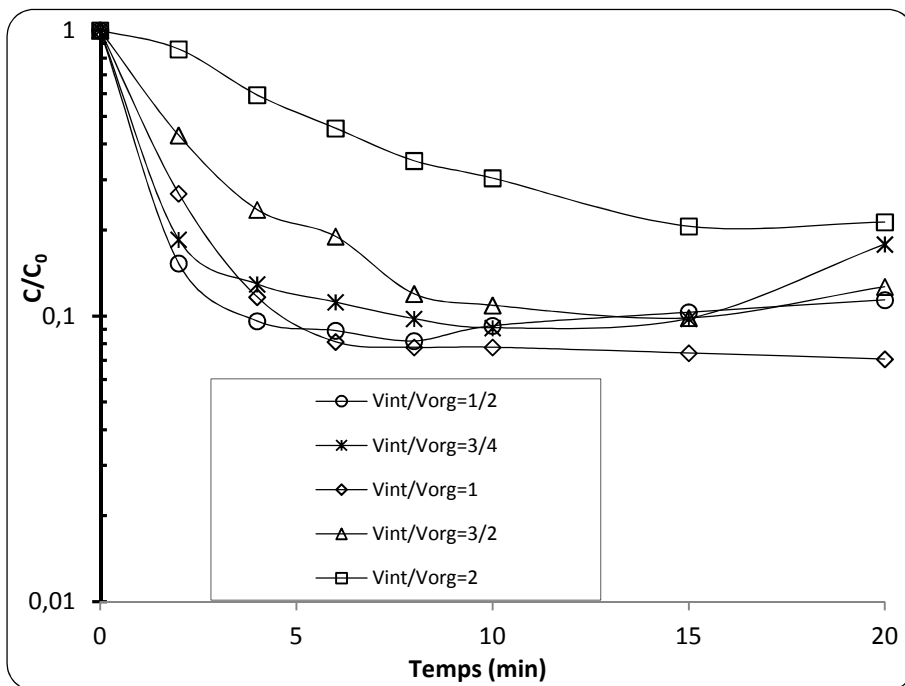


Figure III.13. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique sur l'extraction du BPA.

Pour des rapports volumiques supérieurs à 1, une augmentation de la fraction volumique de la phase aqueuse interne fait diminuer la cinétique et l'efficacité d'extraction. Ceci est dû à l'augmentation de la viscosité de l'émulsion et l'augmentation du diamètre des globules de l'émulsion [203,205,254,264,265]. Une augmentation de la taille des globules fait diminuer l'aire interfaciale de transfert de matière et engendre une diminution de l'efficacité d'extraction.

Donc, afin d'obtenir une distribution homogène, uniforme et adéquate des gouttelettes de la phase interne dans l'émulsion E/H et des globules de l'émulsion dans la phase à traiter, un rapport volumique de la phase aqueuse interne sur la phase membrane de 1 a été sélectionné comme le meilleur rapport volumique.

III.3.2.8. Effet du rapport volumique de traitement (émulsion/externe)

Le rapport de traitement est par définition le rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe. Ce rapport joue un rôle important dans la détermination de l'efficacité de la MLE parce qu'il est nécessaire de garantir que la quantité de NaOH, présente dans la phase interne, est suffisante pour réagir avec le BPA extrait.

Des expérimentations ont été effectuées pour étudier l'influence du rapport volumique de traitement sur l'extraction du BPA et les rapports ont été variés de 10/400 à 200/400. L'effet du rapport volumique de l'émulsion sur la phase aqueuse externe sur le rendement d'extraction du BPA par MLE est présenté sur la Figure III.14.

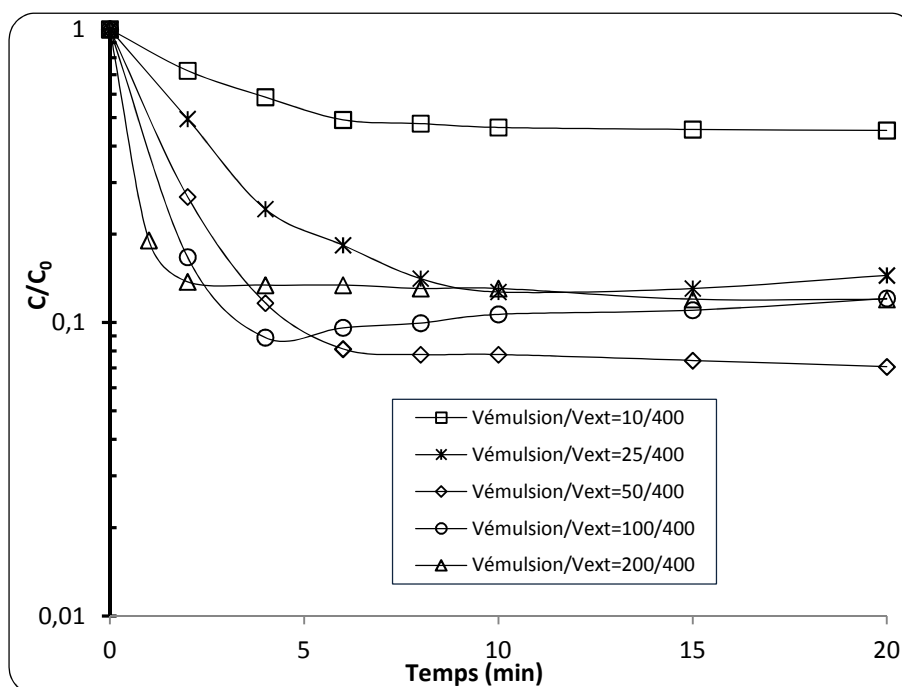


Figure III.14. Effet du rapport volumique de traitement sur l'extraction du BPA.

Pour un rapport de traitement de 50/400, la performance de la récupération du soluté est importante et une augmentation du volume d'émulsion fait diminuer l'efficacité d'extraction. Cette diminution du rendement est due à la formation de globules de grande taille dans le contacteur. Tandis que, lorsque le rapport de traitement diminue, la cinétique d'extraction diminue à cause de la réduction du nombre de globules d'émulsion par unité de volume [205,221,224,226]. Cependant, un rapport de traitement raisonnable doit être sélectionné afin d'assurer le maximum d'enrichissement du soluté par rapport à la phase d'alimentation [228].

En conclusion, pour assurer une bonne dispersion de l'émulsion dans la phase à traiter et accroître la concentration du BPA dans la phase aqueuse interne, un rapport volumique de l'émulsion sur la phase d'alimentation de 50/400 a été sélectionné comme le meilleur rapport de traitement.

III.3.2.9. Effet de la concentration du BPA dans la phase externe

Pour examiner l'influence de la concentration du soluté dans la phase d'alimentation, la concentration initiale du BPA a été variée de 5 à 80 mg/L et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.15. L'efficacité d'élimination augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de BPA dans la phase externe. Cette augmentation est peut être attribuée à l'augmentation de la force motrice de transfert de matière (le gradient de concentration du BPA).

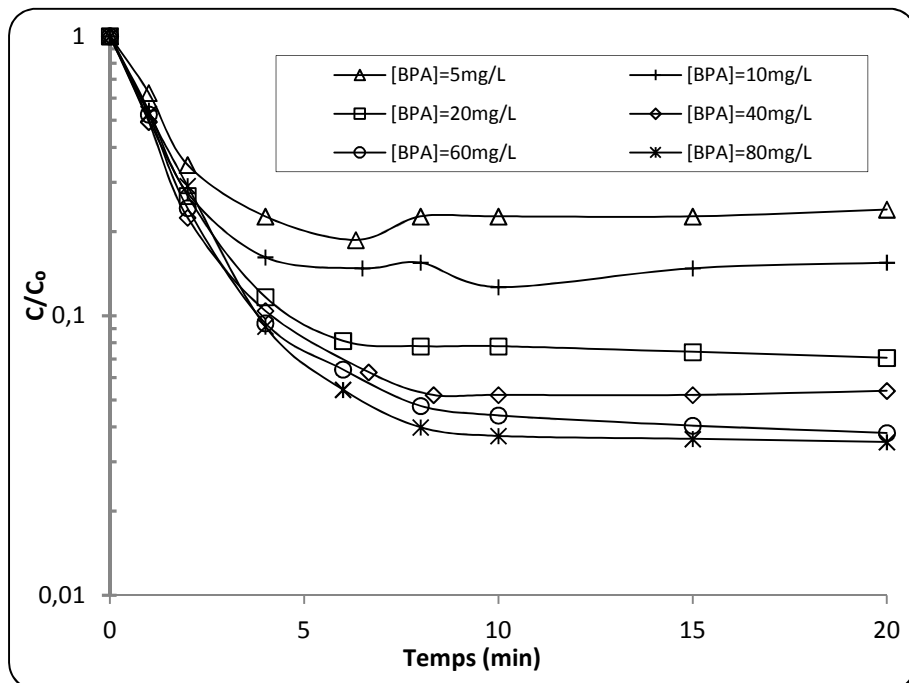


Figure III.15. Effet de la concentration de la phase externe sur l'extraction du BPA.

Lorsque la concentration initiale du BPA augmente, les gouttelettes de la phase interne qui sont situées dans la région périphérique du globule de l'émulsion sont saturées rapidement par le BPA et les molécules de BPA non piégées doivent diffuser à travers la membrane vers les gouttelettes les plus profondes. Par conséquent, le temps nécessaire pour l'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du BPA dans la phase à traiter.

III.3.2.10. Effet du type de diluant

La viscosité du diluant est le facteur principal déterminant l'épaisseur et la perméabilité de la membrane pour le soluté. Il est connu que le diluant organique influence la performance de séparation par MLE. Le comportement de la perméation du BPA dans la

membrane organique contenant de l'hexane, de l'heptane ou du kérosène est présenté sur la Figure III.16. Cette figure montre que l'hexane et l'heptane fournissent les meilleures performances d'extraction du BPA que la membrane préparée en utilisant du kérosène. Ce comportement est dû aux viscosités de l'hexane (0,200 mPa.s) et de l'heptane (0,387 mPa.s) qui sont plus faibles que celle du kérosène (1,383 mPa.s). Une viscosité plus faible de la membrane liquide conduit à une cinétique de transfert de matière plus rapide. D'une part, l'émulsion E/H préparée en utilisant l'hexane ou l'heptane est beaucoup plus stable que celle produite en employant du kérosène et, d'autre part, lorsque la viscosité du diluant augmente, la taille des globules de l'émulsion augmente [266] et la cinétique du transfert de matière devient lente.

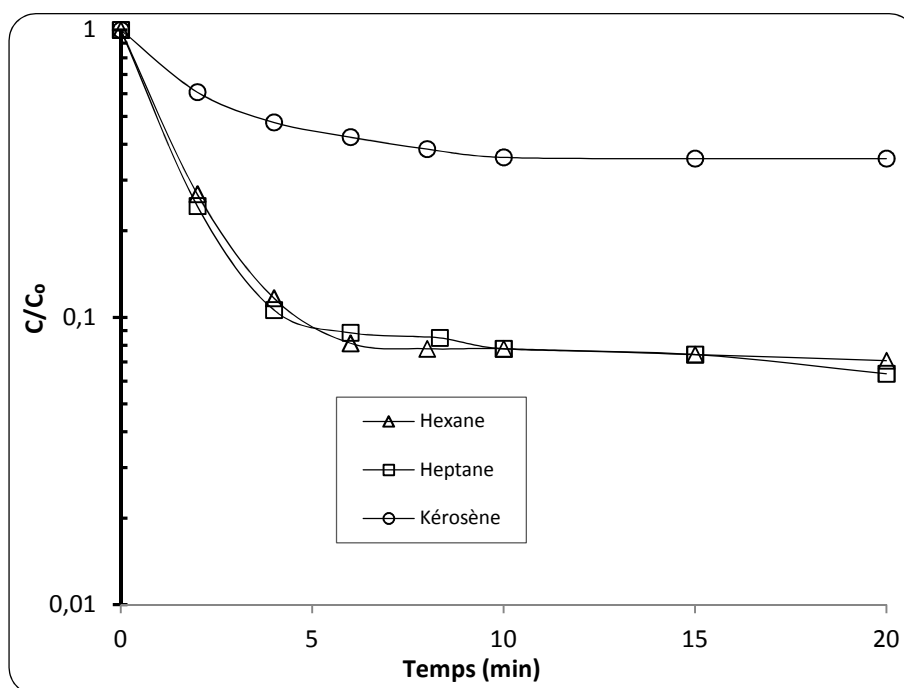


Figure III.16. Effet du type de diluant sur l'extraction du BPA.

III.3.2.11. Extraction du 4-cumylphénol dans les conditions optimisées

Les conditions expérimentales optimales obtenues pendant la séparation du BPA sont résumées comme suit : le volume de l'émulsion est de 50 mL et celui de la phase externe est de 400 mL, les rapports volumiques de la phase interne sur la membrane est de 1 et de l'émulsion sur la phase externe est de 50/400, la concentration de la phase interne est de 0,05 N en NaOH, la concentration de la phase externe en H₂SO₄ est de 0,1 N, la concentration en Span 80 est de 3% en masse, le diluant est l'hexane, le temps d'émulsification est de 5 min et la vitesse d'agitation est de 250 tr/min. La cinétique d'extraction du 4-Cyp dans les conditions mentionnées ci-dessus a été étudiée et les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure III.17.

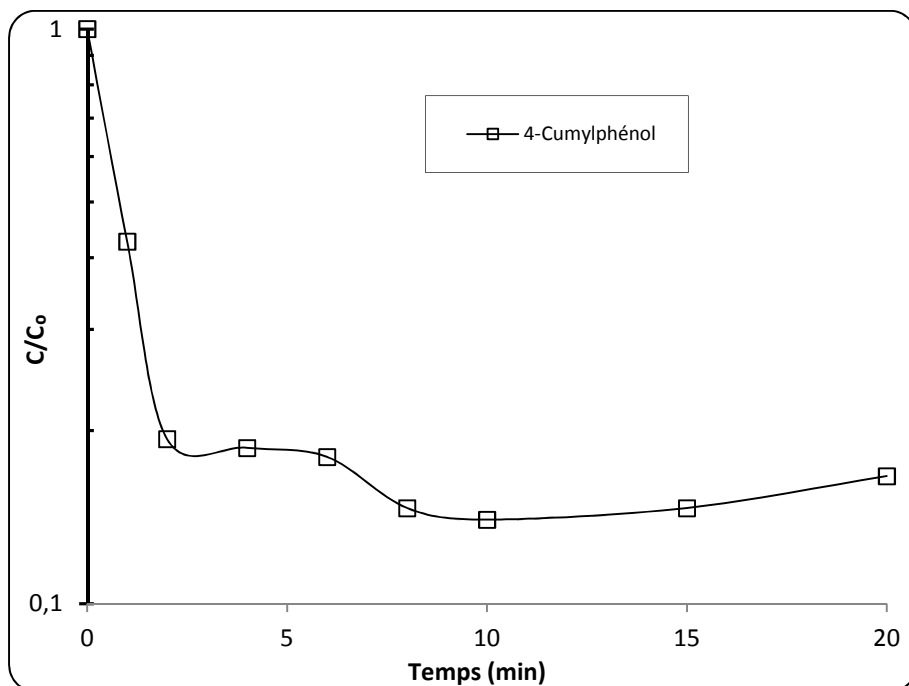


Figure III.17. Cinétique d'extraction de 4-cumylphénol.

D'après la Figure III.17, l'efficacité d'enlèvement de ce perturbateur endocrinien augmente avec l'augmentation du temps de contact et atteint un plateau. Après 10 minutes de temps de contact, le rendement d'extraction du 4-Cyp est de 86%.

III.3.2.12. Effet de la présence de sel sur le rendement d'extraction

Dans l'eau, les sels sont présents dans une gamme de concentration très étendue dépendant de la source et de la qualité de l'eau. Pour examiner l'influence du sel (chlorure de sodium) sur l'extraction du BPA, des solutions d'alimentation contenant différentes concentrations en chlorure de sodium ont été préparées et testées. Les expérimentations ont été effectuées dans les mêmes conditions mentionnées précédemment.

L'effet de la concentration de sel (force ionique) dans la phase externe sur l'efficacité d'élimination du BPA a été étudié pour des concentrations en NaCl de 0 à 35 g/L. La Figure III.18 illustre l'influence de la concentration du sel sur l'extraction du BPA. On note que la cinétique et l'efficacité d'extraction du BPA par MLE sont légèrement améliorées par l'augmentation de la concentration du sel dans la phase externe. Ceci est peut être dû à l'hydrophobicité des molécules de BPA ($\log K_{ow}=3,32$) qui sont chassées de la solution aqueuse externe vers la membrane organique du fait de l'augmentation de la force ionique.

Pour la concentration la plus élevée en sel (35 g/L), les globules de l'émulsion n'arrivent pas à se disperser dans la totalité du volume de la solution aqueuse externe et la dispersion des globules à proximité de l'hélice d'agitation engendre la rupture de l'émulsion après 10 minutes de temps de contact.

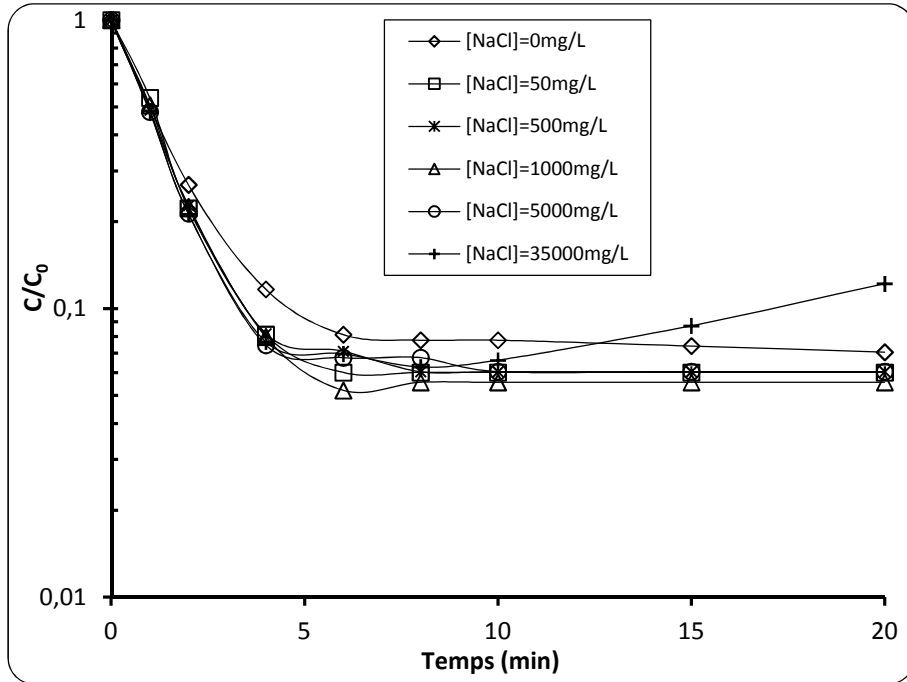


Figure III.18. Effet de la présence de sel sur l'extraction du BPA.

III.3.2.13. Effet de la concentration de la phase interne sur l'efficacité de dés extraction

Après l'extraction du BPA à partir d'une solution d'alimentation de 20 mg/L dans les conditions optimisées, la double émulsion (E/H)/E est décantée dans une ampoule pour séparer l'émulsion de la phase externe par différence de densité. La désémulsification chimique de l'émulsion épuisée est réalisée par l'ajout de 5mL de tert-butanol (2-méthyl-2-propanol).

Après la désémulsification, la membrane liquide est récupérée et la phase interne chargée en BPA est analysée pour déterminer l'efficacité de piégeage des molécules de BPA dans cette phase. L'efficacité de piégeage du BPA dans la phase aqueuse interne est calculée par l'équation (5) établie à partir d'un bilan de matière :

$$\text{Efficacité de dés extraction (\%)} = \frac{C_{f \text{ int}} \cdot V_{f \text{ int}}}{(C_{0 \text{ ext}} \cdot V_{0 \text{ ext}} - C_{f \text{ ext}} \cdot V_{f \text{ ext}})} * 100 \dots\dots\dots (5)$$

Avec:

$C_{0 \text{ ext}}$: Concentration initiale du BPA dans phase externe.

$C_{f \text{ int}}$: Concentration finale du BPA dans phase interne.

$C_{f \text{ ext}}$: Concentration finale du BPA dans phase externe.

V_{0ext} : Volume initial de la phase externe.

V_{fint} : Volume final de la phase interne.

V_{fext} : Volume final de la phase externe.

La concentration d'hydroxyde de sodium dans la phase interne est un paramètre décisif de la stabilité de l'émulsion E/H et de l'efficacité de piégeage du BPA. Pour améliorer la régénération de la membrane et concentrer le soluté dans la phase interne, l'influence de la concentration de NaOH sur l'efficacité de dés extraction du BPA a été étudiée. L'effet de la concentration d'hydroxyde de sodium dans la phase interne est illustré sur la Figure III.19.

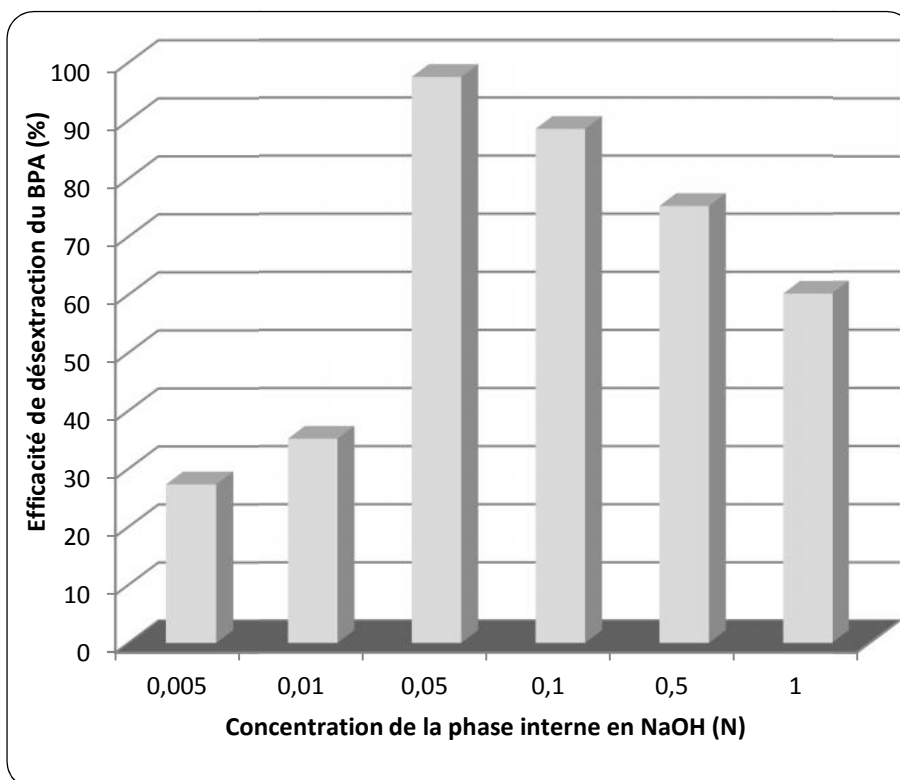


Figure II.19. Effet de la concentration de la phase interne en hydroxyde de sodium sur l'efficacité de dés extraction du BPA.

L'efficacité de dés extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de NaOH jusqu'à 0,05 N. Pour des faibles concentrations (<0,05N), la quantité de NaOH est insuffisante pour piéger toutes les molécules de BPA extraites. Tandis qu'à des concentrations élevées (>0,05N) d'hydroxyde de sodium, la perte de volume de la phase interne due à la rupture de l'émulsion est responsable de la diminution de l'efficacité de piégeage de BPA dans la phase interne. Ainsi, la meilleure concentration de la phase aqueuse interne en hydroxyde de sodium est 0,05 N. Cette concentration conduit à une très bonne efficacité de dés extraction et une excellente stabilité de l'émulsion.

III.4. CONCLUSION

Il a été démontré au cours de ce chapitre que l'élimination des perturbateurs endocriniens, le bisphénol A et le 4-Cumylphénol, ainsi que leur concentration dans une phase aqueuse de petit volume est possible par l'application du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée. Les principaux résultats générés dans ce chapitre sont :

- Les conditions expérimentales conduisant à une excellente stabilité de l'émulsion E/H sont : temps d'émulsification : 5 min ; vitesse d'agitation : 200 tr/min ; concentration du Span 80 : 3% (en masse) ; rapport volumique de la phase aqueuse interne sur la phase organique : 1 ; concentration de la phase interne (NaOH) : 0,05N ; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe : 50/400 ; diluant : hexane.
- L'émulsion E/H préparée est capable d'extraire presque la totalité des molécules de BPA présent dans la phase aqueuse externe pendant quelques minutes.
- Le transport de BPA est affecté par un certain nombre de paramètres tels que la concentration et le type d'acide dans la phase externe, le type et la concentration de la phase aqueuse interne, la concentration du tensioactif, la vitesse d'agitation, la concentration de BPA, le rapport de traitement, le rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane et le type de diluant.
- Dans les conditions opératoires optimisées, l'extraction du 4-cumylphénol (4-Cyp) a donné un rendement de séparation de 86% après 10 minutes de temps de contact.
- La présence de NaCl dans la phase d'alimentation n'a pas d'effet notable sur la cinétique et l'efficacité d'extraction du BPA même à des concentrations élevées.
- La meilleure concentration d'hydroxyde de sodium dans la phase interne conduisant à une très bonne efficacité de désorption du BPA (98%) et une excellente stabilité de l'émulsion est de 0,05N.
- La technique d'extraction par MLE est une méthode très intéressante pour le traitement des eaux usées contaminées par des perturbateurs endocriniens.

CHAPITRE IV

ELIMINATION DE L'IBUPROFENE ET DU KETOPROFENE PAR MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE

IV.1. INTRODUCTION

Les substances pharmaceutiques actives est une nouvelle classe de contaminant dit «émérgent» qui ont suscité de grandes inquiétudes au cours des dernières années. Leur importance en tant que polluants environnementaux est due à plusieurs raisons : (i) rejet en continu via les effluents des installations de production, des hôpitaux, des installations d'assainissement ainsi que la mauvaise élimination dans les STEPs (stations d'épuration) ; (ii) elles sont développées dans le but de réaliser un effet biologique ; (iii) elles ont souvent le même comportement physico-chimique que d'autres xénobiotiques nuisibles (persistance afin d'éviter que la substance soit inactive avant d'avoir un effet thérapeutique et lipophile pour passer les membranes) ; (iv) elles sont utilisées par l'homme dans des quantités assez importantes ; (v) les molécules médicamenteuses sont très nombreuses dans les eaux de surface mais elles ne sont pas seules. Les eaux de surface sont largement contaminées par des polluants organiques persistants, des hydrocarbures, des solvants, des plastifiants..., toutes sortes de composés qui peuvent agir sur les mêmes cibles que les médicaments avec des effets additifs, synergiques ou antagonistes ; (vi) la plupart des composés organiques sont des contaminants indésirables de l'eau. Ils peuvent encrasser les systèmes aquatiques ou avoir des effets nocifs sur la vie aquatique. Même à des concentrations inférieures à 1 µg/L, certains composés organiques peuvent provoquer des effets physiologiques graves ; (vii) les produits pharmaceutiques sont présents dans le milieu aquatique à des concentrations qui induisent des effets endocriniens [267-273].

Les anti-inflammatoires non-stéroïdiens (AINSs) forment une famille de médicaments très versatile en ce qui concerne le traitement des douleurs locales telles les douleurs musculaires, les maux de tête, l'arthrite, en plus de l'abaissement de la fièvre, l'inflammation, etc [273,274]. L'ibuprofène est le composé type des AINSs retrouvés dans l'environnement. Il n'est pas entièrement métabolisé chez l'homme et peut donc entrer dans l'environnement sous forme de composé initial ou de métabolites. Il est présent dans les eaux usées urbaines à des concentrations parfois élevées et ait été détecté à des concentrations de l'ordre du ng/L jusqu'à 5 µg/L dans les eaux superficielles dans de nombreux pays [267]. Globalement, sur la base des CE50, les anti-inflammatoires comme

le diclofénac, l'ibuprofène, le naproxène ou le kétoprofène sont considérés comme très toxiques pour les bactéries et toxiques pour les invertébrés et les algues [275]. Les eaux usées produites à partir de l'industrie pharmaceutique posent plusieurs problèmes pour un traitement biologique efficace. Ces eaux usées contiennent des niveaux relativement élevés de solides en suspension et des matières organiques solubles, dont beaucoup sont récalcitrantes [276]. Même si l'industrie pharmaceutique respecte aussi les bonnes pratiques de fabrication, des rejets de 45 kg/jour de diclofénac ont été évalués dans le Rhin, à Mayence (France) [267]. De plus, des concentrations en produits pharmaceutiques de plusieurs mg/L ont été trouvées dans des lacs en Asie [277].

Les procédés de traitement conventionnel appliqué aux STEPs ne réussissent pas à éliminer complètement les substances pharmaceutiques. Par conséquent, l'intégration de ces procédés avec des technologies avancées est la solution souhaitée. La membrane liquide émulsionnée (MLE) a été établie comme un outil efficace pour la purification ou la séparation de divers composés. La MLE est connue pour être une des méthodes les plus efficaces pour la séparation et la concentration lorsque le soluté ciblé est présent à faibles concentrations. Cette méthode permet au soluté extrait d'être fortement concentrée dans un petit volume (de la phase de réception) [278]. Principalement, la MLE comprend une dispersion d'émulsion contenant une membrane huileuse et une phase aqueuse de piégeage dans la phase aqueuse d'alimentation contenant des solutés. Le soluté de la phase d'alimentation pénètre dans la phase membrane et réagit chimiquement avec l'agent de piégeage présent dans la phase interne, là où il ne peut pas pénétrer dans la membrane et reste renfermé dans la phase de piégeage. Le transport du soluté dans la membrane liquide est principalement poussé par les gradients de concentration et de pH [279].

L'objectif de ce chapitre est l'étude de l'extraction des AINSs par membrane liquide émulsionnée. L'émulsion utilisée pour la séparation des colorants anioniques (utilisée dans le chapitre 2) est employée pour l'extraction de l'ibuprofène (IBU). Les effets de la concentration du tensioactif, du temps d'émulsification, de la concentration de la phase aqueuse interne et du rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane sur la cinétique d'enlèvement de l'IBU sont examinés. Les effets des paramètres opératoires tels que la concentration et le type d'acide dans la phase externe, le type de base dans la phase interne, la vitesse d'agitation, le rapport de traitement, la concentration initiale d'IBU dans la phase à traiter, le type de diluant et la présence de sel sur la performance d'extraction de l'IBU sont étudiés et discutés. L'extraction du kétoprofène (KTO) par MLE et dans les conditions opératoires optimisées est étudiée. La séparation des molécules d'IBU à partir des eaux naturelle et de mer est aussi examinée.

IV.2. MATERIEL ET METHODES

IV.2.1. Réactifs

Tous les produits chimiques, utilisés dans l'extraction de l'IBU et du KTO par MLE, sont de catégorie analytique pour laboratoire. La membrane liquide est formée d'un tensioactif et d'un diluant (système de type I).

L'IBU de sodium, le KTP (Figure IV.1) et le chlorure de sodium (99%) sont fournis par Sigma-Aldrich. Le tensioactif utilisé est le sorbitane monooléate (Span 80) acheté de chez Aldrich. Les acides et les bases achetés de Biochem-Chemopharma sont : l'acide sulfurique (96-98%), l'acide perchlorique (70-72%), le carbonate de sodium (99,8%), l'hydroxyde d'ammonium (25-28%) et l'hydroxyde de sodium (min 98%). L'acide chlorhydrique (37,5%) est fourni par Cheminova. Les diluants organiques testés sont le n-hexane (Prolabo), le n-heptane (Reidel-de Ha n) et le kérosène (Fluka).

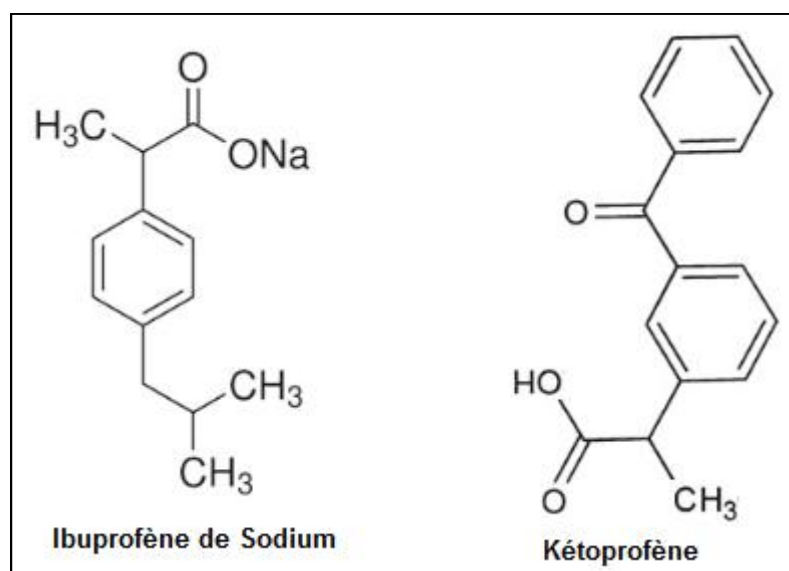


Figure IV.1. Structures chimiques de l'IBU et du KTO.

IV.2.2. Préparations des solutions d'alimentation et de l'émulsion

L'extraction de l'IBU et du KTO par MLE comprend deux étapes : la préparation de la membrane liquide émulsionnée et l'extraction du soluté à partir de l'alimentation par la mise en contact avec l'émulsion.

Les solutions aqueuses de la phase interne ont été préparées par la dilution d'une quantité appropriée de solutions alcalines (NaOH, Na₂CO₃, NH₄OH) dans de l'eau distillée. La phase organique utilisée a été obtenue par la dissolution de quantités adéquates de tensioactif (Span 80) dans de l'hexane (ou heptane, ou kérosène) sous une agitation modérée à l'aide d'un barreau magnétique.

L'émulsion a été préparée par l'agitation d'un volume de la phase aqueuse interne avec un volume de la phase organique à très grande vitesse en utilisant un homogénéiseur du type rotor-stator PHILIPS TURBO HR1364 pendant un temps fixe. Le rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane a été varié de 1/2 à 2/1.

Les solutions d'alimentation (phase externe) ont été préparées par l'ajout d'une solution acide à la solution aqueuse contenant une quantité adéquate en IBU ou en KTO. Les solutions aqueuses d'IBU et de KTO ont été obtenues par la dilution des solutions mères jusqu'à la concentration désirée. Les concentrations d'IBU et de KTO sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Jenway 6405).

IV.2.3. Conditions expérimentales et analytiques

Le système émulsionné de trois phases [(E/H)/E] est agité par un agitateur mécanique. Un volume de l'émulsion préparée est ajouté à un volume de 600 mL de la phase aqueuse externe (solutions d'IBU et de KTO) dans un bécher de 1000 mL de capacité, placé au dessous d'un agitateur mécanique. L'agitateur est un propulseur à quatre lames inclinées à 45°, de 5 cm de diamètre. Le contenu du bécher est agité pour disperser l'émulsion dans la phase externe et afin de maintenir la double émulsion (E/H)/E. Pendant l'extraction et à des intervalles de temps prédéterminés, des échantillons de la solution externe sont analysés pour déterminer la concentration d'IBU et de KTO à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible réglé à des longueurs d'ondes correspondants aux absorbances maximales (220 nm pour l'IBU et 260 nm pour le KTO).

L'effet de chaque paramètre sur l'efficacité d'extraction de l'IBU et du KTO est évalué en présentant le rapport C/C_0 en fonction du temps où :

C : la concentration de l'IBU ou du KTO dans la phase externe à l'instant t.

C_0 : la concentration initiale de l'IBU ou du KTO dans la phase externe.

Chaque expérience a été aux moins réalisée deux fois et la valeur moyenne est présentée.

IV.2.4. Mécanismes d'extraction de l'IBU et du KTO par membrane liquide émulsionnée

Les valeurs de pKa de l'IBU et du KTO sont de 4,54 et 3,88 (Tableau I.5) respectivement. Par conséquent, l'extraction par MLE est affectée par le pH de la phase externe. A des pH bas, l'IBU et le KTO sont présents sous forme protonée (neutre). Pour piéger l'IBU et le KTO dans les gouttelettes aqueuses internes, des bases fortes (Na_2CO_3) doivent être utilisées dans la phase interne de piégeage pour convertir les molécules neutres d'IBU et de KTO (diffusées à travers le film organique) en formes ionisées. Ces composés sont chargés dans le milieu aqueux alcalin et ne sont pas solubles dans la membrane organique et ils seront donc retenus dans la phase interne de piégeage (Figure IV.2).

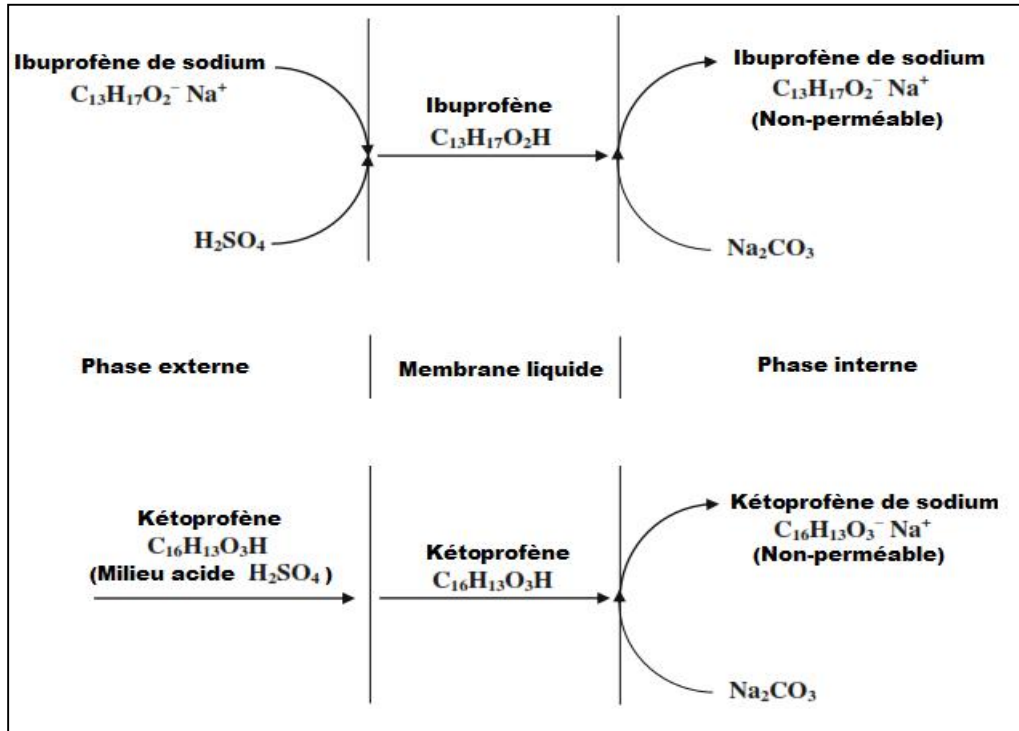


Figure IV.2. Mécanismes d'extraction de l'IBU et du KTO par MLE.

La différence de concentration en électrolytes entre les deux phases aqueuses (interne et externe) augmente avec l'augmentation de la concentration de Na_2CO_3 , ce qui crée une pression osmotique entre ces deux phases. D'une part, les phases aqueuses des deux côtés de la membrane doivent avoir des potentiels chimiques très différents pour permettre le transport du soluté à travers la membrane organique. D'autre part, l'eau de la phase externe est ainsi transférée vers la phase interne, provoquant de ce fait le gonflement et la rupture de l'émulsion et donc la diminution de l'efficacité d'enlèvement de l'IBU et du KTO par MLE. Par conséquent, l'acide sulfurique devrait être ajouté dans la phase externe, d'une part, pour éviter le phénomène de gonflement de l'émulsion E/H et améliorer le rendement de séparation et, d'autre part, afin d'assurer l'existence de l'IBU et du KTO à l'état moléculaire (neutre) pour faciliter leur diffusion dans la phase organique.

IV.3. RESULTATS ET DISCUSSION

Les effets des différents paramètres opératoires tels que la concentration du tensioactif dans la membrane liquide, le temps d'émulsification, la concentration d'acide sulfurique dans la phase externe, le type d'acide dans la phase externe, la concentration de la phase interne, le type de base dans la phase interne, la vitesse d'agitation, le rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane, le rapport de traitement (rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe), la concentration de l'IBU dans la phase d'alimentation, le type de diluant organique et la présence de sel sont étudiés et déterminés. La séparation de l'IBU à partir d'une eau naturelle et de l'eau de mer est testée. Pour l'extraction du KTO par MLE, les conditions optimales de l'extraction de l'IBU sont conservées.

IV.3.1. Effet de la concentration du tensioactif

Les conditions expérimentales conduisant à une émulsion E/H métastable : une concentration de la phase interne (Na_2CO_3) de 0,1 N ; un rapport volumique de la phase interne sur la phase organique de 1/1 ; un temps d'émulsification de 3 min ; l'hexane comme diluant. Les autres paramètres sont comme suit : vitesse d'agitation : 250 tr/min ; volume de l'émulsion de 60 mL ; rapport de traitement (rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe) : 60/600 ; concentration de l'acide sulfurique dans la phase externe : 0,1 N ; concentration d'IBU : 50 mg/L.

Les émulsions stables maintiennent les caractéristiques initiales des gouttelettes durant l'extraction de l'IBU. A l'aide du tensioactif, elles sont uniformément réparties dans la phase dispersée. La concentration du tensioactif affecte non seulement la stabilité de l'émulsion mais aussi le transfert de matière à travers la membrane liquide. Ainsi, il est très important de vérifier l'effet de la concentration en agent tensio-actif sur le comportement d'extraction de l'IBU par MLE. Les cinétiques d'extraction de l'IBU pour diverses concentrations en Span 80 allant de 1 à 9% sont présentées sur la Figure IV.3. On remarque que l'augmentation de la concentration en tensioactif de 1 à 3% fait augmenter l'efficacité d'élimination. Une émulsion avec 1% de Span 80 n'est pas stable pour la durée totale de l'expérience conduisant à une mauvaise extraction. Cela est dû à l'insuffisance des molécules de tensioactif à l'interface interne (phase aqueuse-phase organique) [185,228,280].

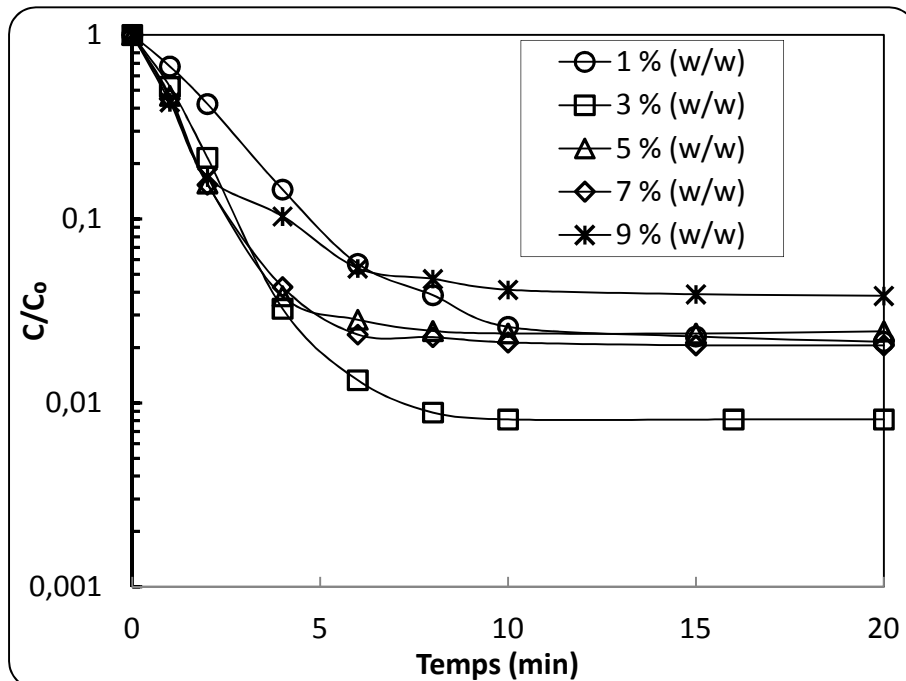


Figure IV.3. Effet de la concentration du tensioactif sur l'extraction de l'IBU.

Lorsque la concentration de Span 80 est de 3%, l'émulsion devient stable pendant toute la durée de l'expérience. Une quantité excessive de tensioactif (> 3%) fait diminuer le

rendement d'extraction. Ceci est peut être attribué à un certain nombre de facteurs tels que l'augmentation de la viscosité de l'interface interne, la grande résistance au transfert de l'IBU à travers l'interface externe [278,281] et la diminution du mouvement des gouttelettes de la phase interne dans l'émulsion. Par conséquent, pour obtenir un bon transfert de matière, on a décidé de maintenir la concentration massique du tensioactif dans la membrane liquide à 3% dans toutes les autres expérimentations.

IV.3.2. Effet du temps d'émulsification

Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que celles mentionnées précédemment, en utilisant une concentration en tensioactif de 3% (en masse) et en faisant varier le temps d'émulsification de 1 à 9 min. L'effet du temps d'émulsification sur l'élimination de l'IBU par MLE est présenté sur la Figure IV.4. Ces résultats montrent que l'efficacité d'extraction la plus élevée est obtenue pour un temps d'émulsification de 3 min. Cela est dû à la formation d'une émulsion stable, à la diminution de la taille des gouttelettes de la phase interne et à l'homogénéité de la phase dispersée [278]. Pour un temps d'émulsification insuffisant (1min), la rupture est grande parce que les gouttelettes ont une taille importante conduisant à leur coalescence. En revanche, pour un temps d'émulsification plus long, l'efficacité de séparation de l'IBU diminue car le fort cisaillement favorise la formation d'un très grand nombre de petites gouttelettes par unité de volume, et l'augmentation de la collision entre les petites gouttelettes ce qui conduit à la rupture de l'émulsion [185,228,278,282]. Un temps d'émulsification de 3 min a été fixé tout au long de cette étude.

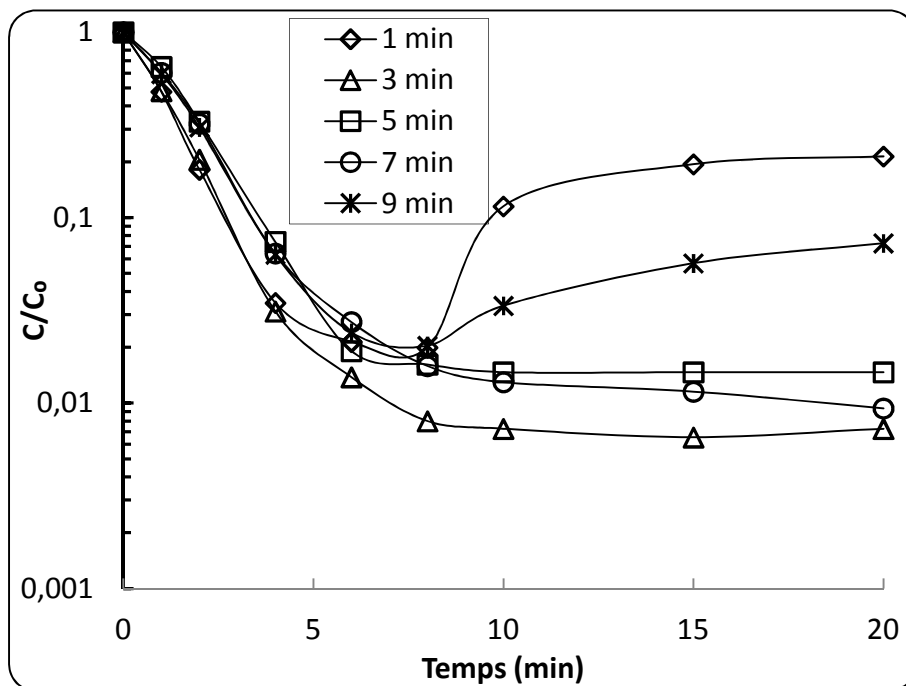


Figure IV.4. Effet du temps d'émulsification sur l'extraction de l'IBU.

IV.3.3. Effet de la concentration de l'acide sulfurique dans la phase externe

Afin de minimiser le problème de gonflement de la membrane et d'explorer le rôle important joué par l'acide dans la phase externe pendant le transport du soluté dans le système de MLE, l'extraction de l'IBU a été effectuée à différentes concentrations d'acide sulfurique dans la phase d'alimentation. Les essais ont été réalisés en variant la concentration de l'acide de 0 à 2N.

L'effet de la concentration de l'acide sulfurique sur la cinétique d'extraction de l'IBU est présenté sur la Figure IV.5. Comme on peut le voir sur cette figure, l'extraction de l'IBU augmente avec l'augmentation de la concentration en acide sulfurique de 0,01 à 0,1 N, puis diminue en raison d'une diminution de la stabilité de l'émulsion. De cette figure, il en ressort que l'extraction maximale de l'IBU est obtenue pour une concentration de 0,1N en acide sulfurique.

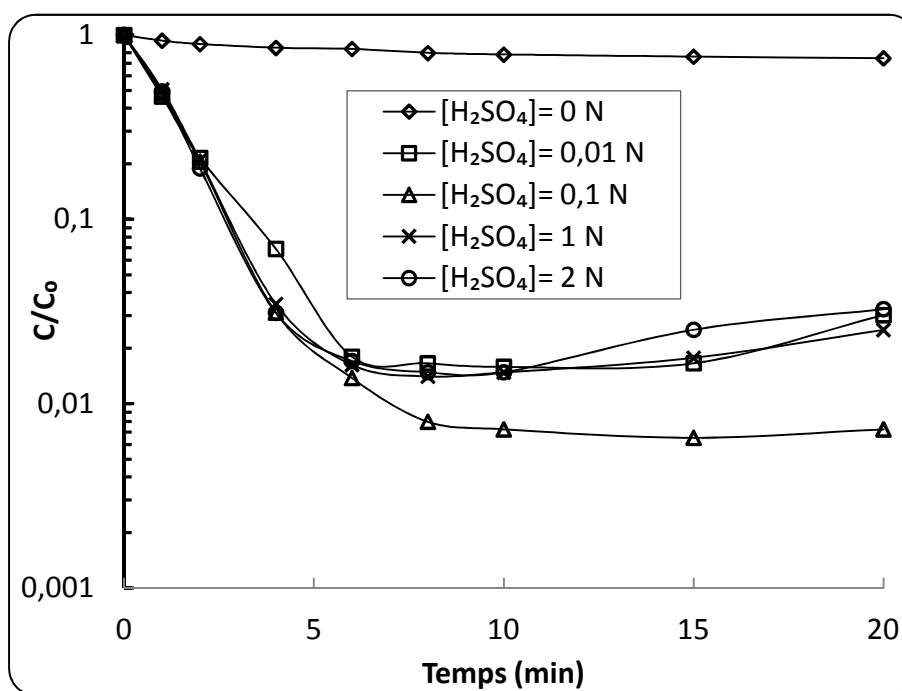


Figure IV.5. Effet de la concentration de l'acide sulfurique sur l'extraction de l'IBU.

Pour des concentrations très élevées en acide, l'efficacité d'extraction de l'IBU a sensiblement diminué car les globules de l'émulsion n'arrivent pas à se disperser dans la totalité de la phase externe, ce qui entraîne une diminution de l'aire interfaciale entre l'émulsion et la phase à traiter et, par conséquent, la diminution du rendement d'extraction.

En absence d'acide dans la phase externe, l'efficacité d'extraction est très faible. En l'absence d'acide, l'IBU est sous sa forme anionique ($C_{13}H_{17}O_2^-$) qui n'est pas soluble dans la membrane liquide. La présence de l'acide dans la phase externe est indispensable pour le déplacement de l'IBU sous forme moléculaire à travers le film organique (Figure IV.2).

Pour les études suivantes, on a décidé de maintenir à 0,1N la concentration de l'acide sulfurique dans la phase à traiter.

IV.3.4. Effet du type d'acide dans la phase externe

Bien que l'acide sulfurique ait été utilisé dans la phase externe dans les essais préliminaires, d'autres types d'acide ont été testés à la même concentration. L'effet de la présence de 0,1 N de différents acides à savoir l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide perchlorique dans la phase externe sur l'extraction de l'IBU a été étudié et la Figure IV.6. compare les résultats obtenus.

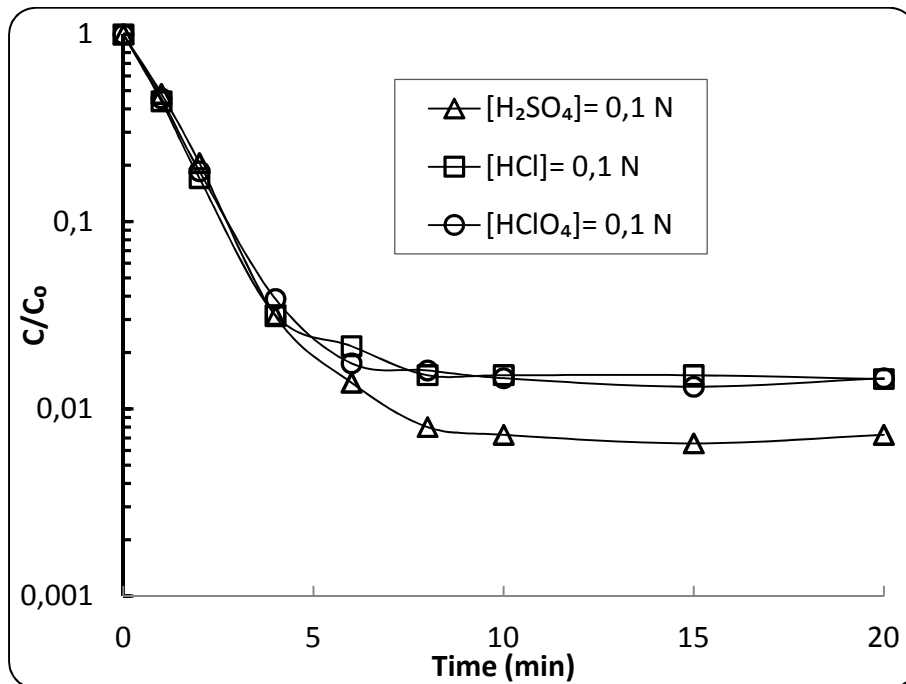


Figure IV.6. Effet du type d'acide dans la phase externe sur l'extraction de l'IBU.

Les résultats obtenus indiquent que l'acide sulfurique montre une meilleure efficacité d'extraction de l'IBU, tandis que les acides chlorhydrique et perchlorique donnent presque un rendement d'extraction comparable. Ainsi, l'acide sulfurique a été accepté comme le meilleur acide et a été utilisé dans la phase externe pour les expérimentations suivantes.

IV.3.5. Effet de la concentration de la phase interne

La concentration de la phase interne joue un rôle important dans le processus de transfert du soluté de la phase d'alimentation vers la phase de réception à travers la MLE. Des expérimentations ont été réalisées pour des concentrations de carbonate de sodium de 0,001 à 2N afin d'étudier l'effet de la concentration de la phase interne sur l'enlèvement de l'IBU. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.7. On remarque que l'efficacité d'enlèvement augmente avec l'augmentation de la concentration de la phase interne de 0,001 à 0,1N. Cependant, au-dessus de 0,1N de Na₂CO₃ dans la phase interne, l'efficacité d'extraction de l'IBU diminue. L'augmentation de la quantité de Na₂CO₃ dans la phase

interne fait diminuer la différence de densité et augmente la viscosité de l'émulsion. De plus, la différence de force ionique entre la phase externe et la phase interne conduit à une augmentation du volume de phase interne, ce qui favorise la fuite de l'IBU de l'émulsion [185,228,283]. L'augmentation de la viscosité de l'émulsion se traduit par l'augmentation de la taille des globules. Donc, une concentration de carbonate de sodium de 0,1 N a été choisie comme la meilleure concentration de la phase interne.

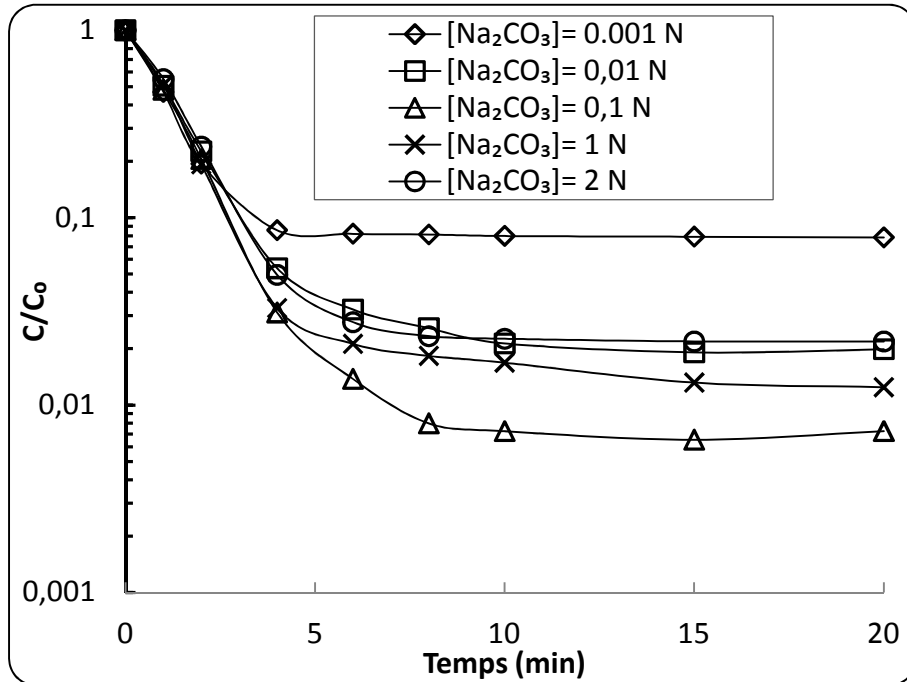


Figure IV.7. Effet de la concentration de la phase interne sur l'extraction de l'IBU.

IV.3.6 Effet du type de la phase interne

La sélection d'une phase aqueuse interne appropriée est un facteur clé pour la réussite d'un système d'extraction par MLE. L'effet de la composition de la phase interne a été examiné afin d'obtenir une séparation efficace de l'IBU par MLE.

Les effets de différentes solutions alcalines de carbonate de sodium, d'hydroxyde de sodium et d'hydroxyde d'ammonium, à la même concentration (0,1 N), sont schématisés sur la Figure IV.8. On note que les rendements ont la tendance suivante : $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaOH} > \text{NH}_4\text{OH}$. Ainsi, Na_2CO_3 a été choisi comme le meilleur agent de piégeage.

IV.3.7. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation joue un rôle majeur dans la cinétique d'extraction parce que la turbulence dans la phase externe est responsable du transfert de l'IBU à travers la MLE. L'effet de la vitesse d'agitation a été étudié pour une gamme d'agitation de 150 à 350 tr/min et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV.9. D'après cette figure, il est observé qu'une augmentation de la vitesse d'agitation de 150 à 250 tr/min engendre une

amélioration de la cinétique d'extraction. Pour des vitesses d'agitation supérieures à 250 tr/min, le rendement d'extraction de l'IBU diminue.

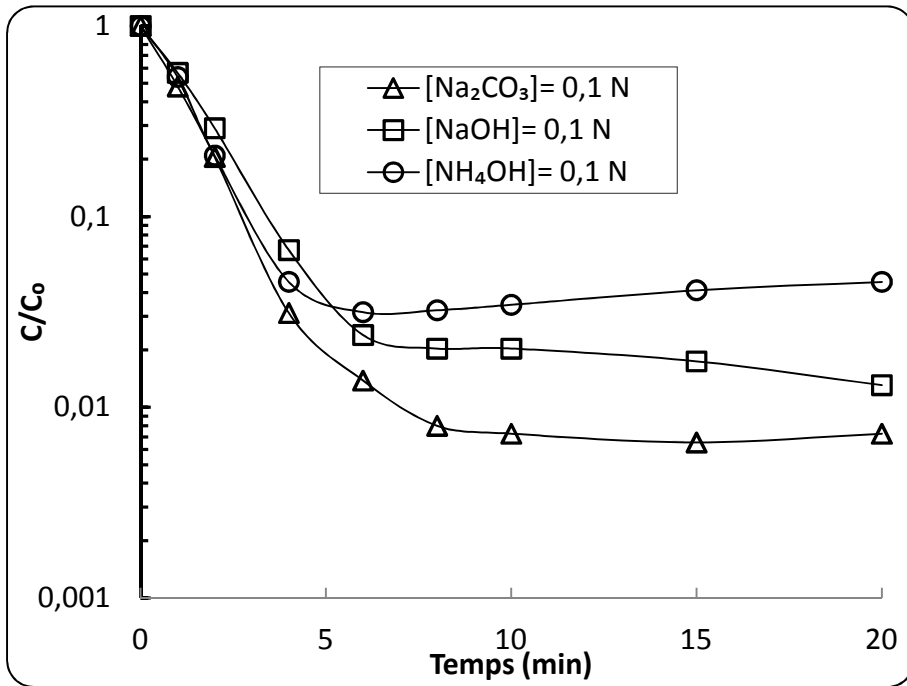


Figure IV.8. Effet du type de la phase interne sur l'extraction de l'IBU.

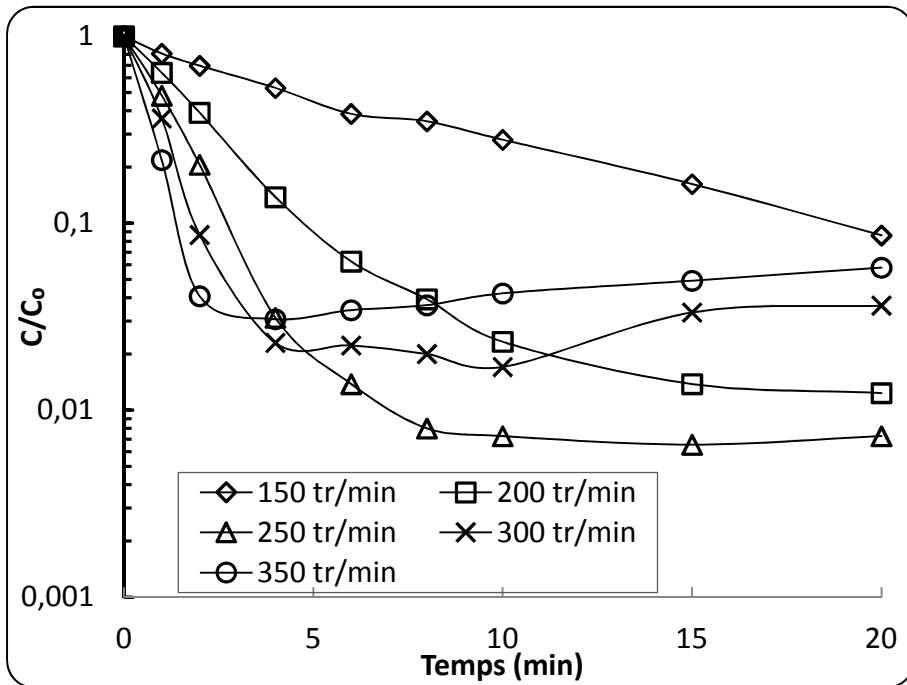


Figure IV.9. Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction de l'IBU.

Pour la plus petite vitesse d'agitation (150 tr/min), l'efficacité d'extraction est faible à cause de la formation de globules de grande taille impliquant la génération d'une petite surface d'échange de matière. Avec l'augmentation de la vitesse de rotation de 150 à 250

tr/min, les globules de l'émulsion deviennent plus nombreux et de petite taille engendrant une amélioration de l'efficacité d'extraction du fait de l'augmentation de l'aire interfaciale de transfert de matière [185,228,278].

Pour des vitesses d'agitation élevées (300 et 350 tr/min), le phénomène de gonflement devient notable. Donc, une vitesse d'agitation de 250 tr/min a été recommandée comme la plus appropriée pour extraire l'IBU par MLE.

IV.3.8. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la membrane

Le rapport volumique de la phase interne sur la phase organique a un effet significatif sur l'extraction par MLE. L'influence du rapport volumique de la phase aqueuse interne sur la phase huileuse dans l'intervalle 1/2 à 2/1, par le maintien du volume de la membrane constant, a été étudiée et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV.10. De cette figure, on remarque que l'efficacité d'élimination augmente suite à une augmentation du rapport volumique de 1/2 à 1. L'accroissement de ce rapport au-delà de 1 entraîne une diminution de la cinétique et du rendement d'extraction. Ceci est dû à l'augmentation de la viscosité de l'émulsion et du diamètre des gouttelettes de la phase interne [185,228,278] engendrant une augmentation de la taille des globules et une diminution de l'aire interfaciale de transfert de matière. L'efficacité maximale d'extraction est obtenue pour un rapport volumique de la phase interne sur la phase organique de 1 a été sélectionné comme le meilleur rapport volumique.

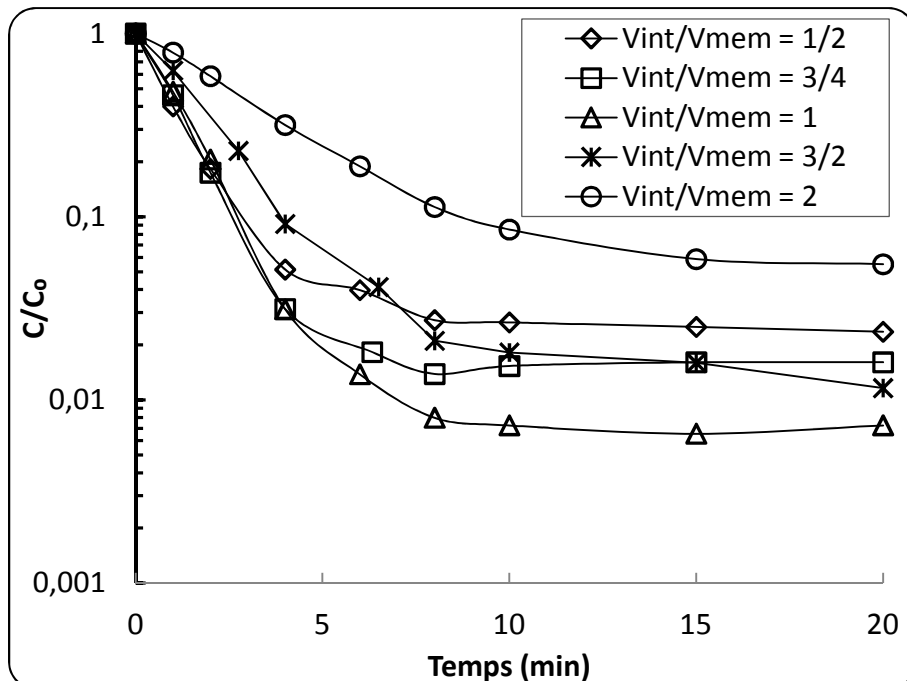


Figure IV.10. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane sur l'extraction de l'IBU.

IV.3.9. Effet du rapport de traitement (émulsion/externe)

Le rapport de traitement est par définition le rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe. Ce rapport joue un rôle important dans la détermination de l'efficacité de la MLE parce qu'il est nécessaire pour garantir que la quantité de Na_2CO_3 , présente dans la phase interne, est suffisante pour réagir avec l'IBU extrait.

Des expérimentations ont été effectuées pour étudier l'influence du rapport volumique de traitement sur l'extraction de l'IBU et les rapports ont été variés de 10/600 à 300/600. L'effet du rapport volumique de l'émulsion sur la phase aqueuse externe sur le rendement d'extraction de l'IBU est présenté sur la Figure IV.11.

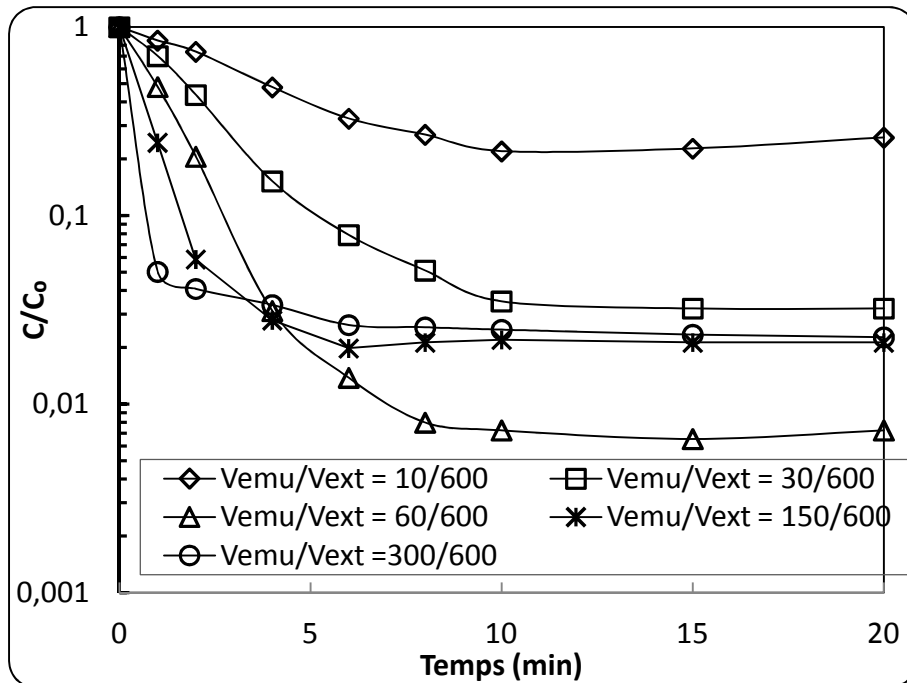


Figure IV.11. Effet du rapport de traitement sur l'extraction de l'IBU.

La Figure IV.11 montre que l'efficacité d'extraction augmente avec l'augmentation du rapport de traitement de 10/600 à 60/600. C'est parce qu'avec l'augmentation de l'émulsion dans la phase externe, la quantité de globules disponibles et l'aire interfaciale par unité de volume augmentent et donc la vitesse de transfert de l'IBU et l'efficacité d'élimination sont accélérées. Au-delà de 60/600, l'efficacité diminue. Ceci est dû à la mauvaise dispersion de l'émulsion dans la phase externe en raison de la grande proportion de l'émulsion visqueuse [278].

Afin d'assurer le maximum d'enrichissement du soluté par rapport à la phase d'alimentation un rapport de traitement de 60/600 est sélectionné comme optimal.

IV.3.10. Effet du type de diluant

La viscosité du diluant est le facteur principal déterminant l'épaisseur et la perméabilité de la membrane pour le soluté. Il est connu que le diluant organique influence la performance de séparation par MLE. Le comportement de la perméation de l'IBU dans la membrane organique contenant de l'hexane, de l'heptane ou du kérosène est présenté sur la Figure IV.12. Cette figure montre que l'hexane fournit les meilleures performances d'extraction de l'IBU. Ce comportement est dû à la viscosité de l'hexane (0,200 mPa.s) qui est plus faible que celles de l'heptane (0,387 mPa.s) et du kérosène (1,383 mPa.s). Une viscosité plus faible de la membrane liquide conduit à une cinétique de transfert de matière plus rapide. D'une part, l'émulsion E/H préparée en utilisant l'hexane est beaucoup plus stable, d'autre part, lorsque la viscosité du diluant augmente, la taille des globules de l'émulsion augmente [278] et, par conséquent, la cinétique du transfert de matière devient lente. Ainsi, l'hexane a été le choix le plus approprié en tant que diluant dans le présent système de MLE.

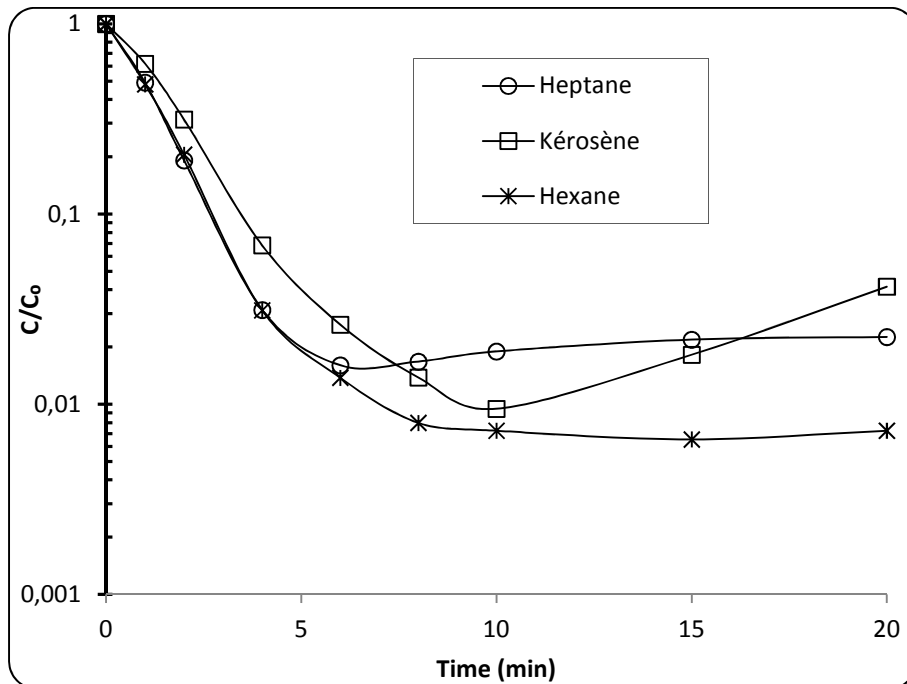


Figure IV.12. Effet du type de diluant sur l'extraction de l'IBU.

IV.3.11. Effet de la présence de sel (NaCl) sur le rendement d'extraction

Dans l'eau, les sels sont présents dans une gamme de concentration très étendue dans l'eau usée et peuvent influencer le processus de MLE en modifiant la force ionique dans la phase externe, ce qui affecte la stabilité de la membrane [278,284]. Pour examiner l'influence du sel (chlorure de sodium) sur l'extraction de l'IBU, des solutions d'alimentation contenant différentes concentrations en NaCl de 0 à 35 g/L sont employées. Les expérimentations ont été effectuées dans les mêmes conditions mentionnées précédemment.

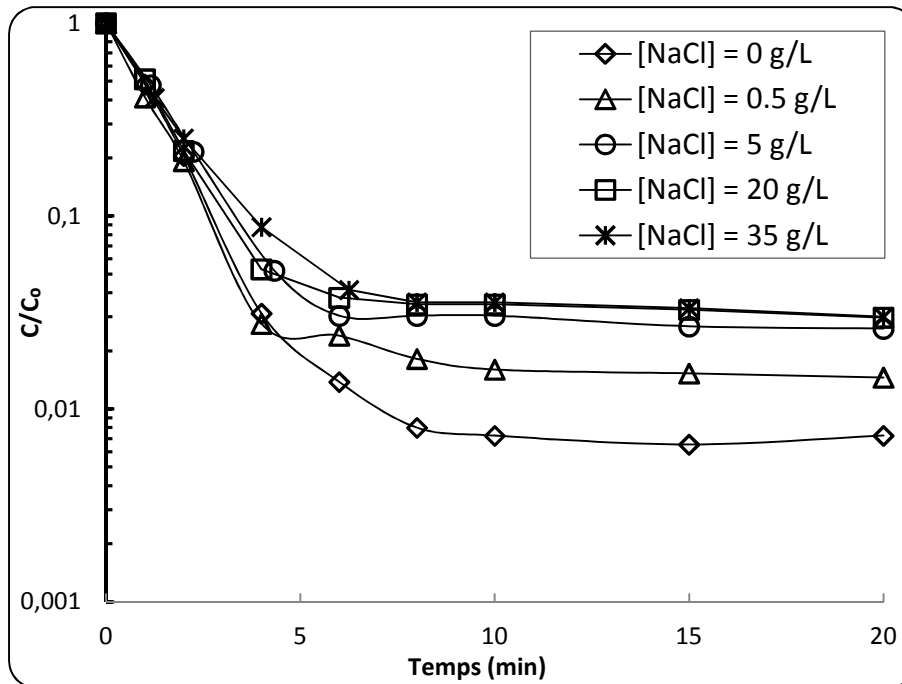


Figure IV.13. Effet de la présence de sel sur l'extraction de l'IBU.

L'influence de la concentration en chlorure de sodium sur l'extraction de l'IBU est illustrée sur la Figure IV.13. On note que la cinétique et l'efficacité d'extraction de l'IBU sont légèrement affectées par l'augmentation de la concentration du sel dans la phase externe, ce qui indique que la membrane présente une bonne stabilité contre les électrolytes forts et peut être utilisée pour le traitement de l'eau contaminée par l'IBU.

IV.3.12. Extraction de l'IBU à partir des eaux minérale et de mer par MLE

L'efficacité d'élimination de l'IBU a été examinée par la dissolution de ce polluant dans une eau minérale naturelle et dans l'eau de mer. Les expériences ont été effectuées en utilisant une concentration initiale d'IBU de 50 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV.14. La cinétique d'élimination de l'IBU dans l'eau distillée est légèrement plus élevée que celles obtenus dans les eaux naturelle et de mer. La concentration de l'IBU dans la phase à traiter est réduite de 50 à 0,4 mg/L dans l'eau distillée, à 1,4 mg/L dans l'eau minérale naturelle et à 3 mg/L dans l'eau de mer. La perte totale du rendement d'élimination est inférieure à 5,3%, ce qui montre que la MLE représente un procédé de séparation avancé très intéressant pour l'enlèvement de l'IBU dans des matrices complexes comme les eaux naturelle et de mer.

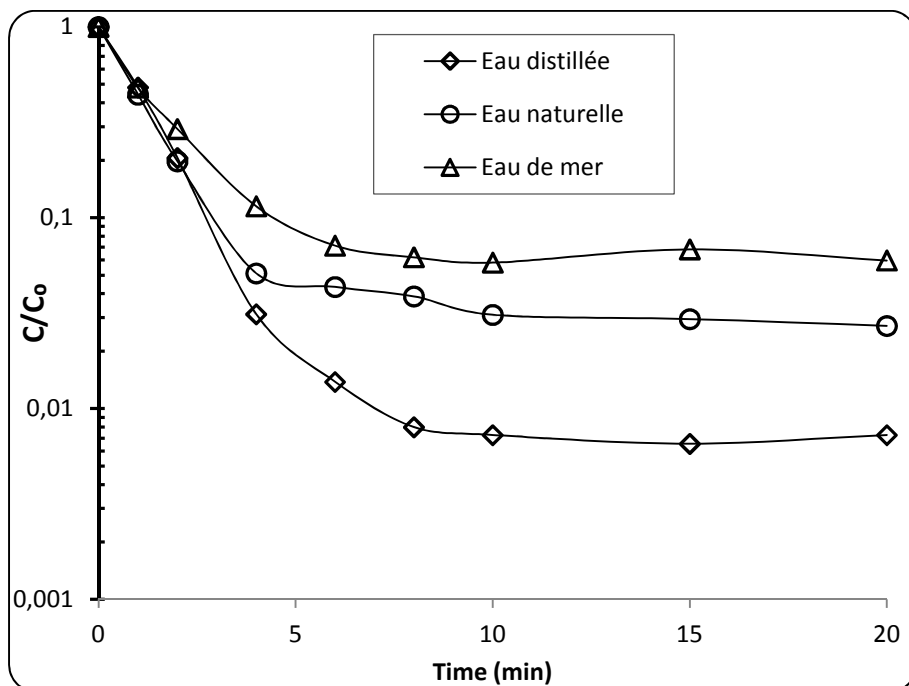


Figure IV.14. Extraction de l'IBU à partir des eaux naturelle et de mer.

IV.3.13. Extraction du kétoprofène dans les conditions optimales par MLE

Au cours de ce travail, l'ibuprofène est étudié en tant que médicament modèle. Un autre AINS, le kétoprofène (KTO), est aussi testé en utilisant les conditions opératoires optimisées.

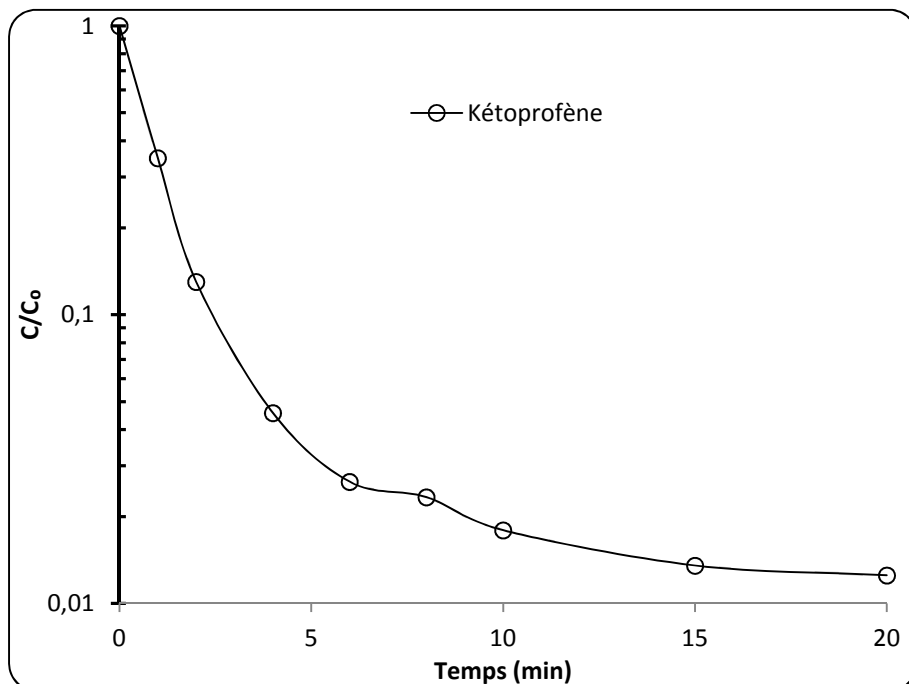


Figure IV.15. Cinétique d'extraction du KTO par MLE.

L'extraction du KTO dans les conditions opératoires optimales par MLE est illustrée sur la Figure IV.15. A partir de cette figure, il est clair que l'efficacité d'élimination du KTO augmente graduellement avec l'augmentation du temps de contact et atteint un plateau. Après seulement 6 minutes de temps de contact, l'efficacité d'extraction est de 97,4% et une efficacité d'élimination de 98,8% est atteinte après 20 min.

IV.4. CONCLUSION

Il a été démontré au cours de ce chapitre que l'élimination des AINSs ainsi que leur concentration dans une phase aqueuse de petit volume est possible par l'application du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée. Les principaux résultats générés dans ce chapitre sont :

- Pour une meilleure efficacité d'élimination de l'IBU, il faut une concentration de tensioactif de 3 % (massique), un temps d'émulsification de 5 minutes, une concentration de la phase interne de 0,1 N en Na₂CO₃ et un rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane de 1.
- La présence de 0,1 N d'acide sulfurique dans la phase externe est nécessaire pour assurer la forme moléculaire de l'IBU dans cette phase, pour équilibrer la pression osmotique d'un côté et de l'autre de la membrane liquide et pour améliorer l'efficacité d'élimination de l'IBU et du KTO.
- Un rapport de traitement de 60/600 assurant le maximum d'enrichissement et une cinétique d'extraction rapide des molécules de l'IBU est nécessaire.
- L'hexane a été sélectionné comme meilleur diluant et la présence de NaCl dans la phase d'alimentation a un effet négligeable sur la cinétique et l'efficacité d'extraction de l'IBU même à des concentrations élevées.
- La meilleure vitesse d'agitation conduisant à une très bonne efficacité d'extraction de l'IBU, à partir de l'eau pure (99,3%), de l'eau minérale naturelle (97,3%) et de l'eau de mer (94,0%), est de 250 tr/min.
- Dans les conditions expérimentales optimisées, environ 98,8% de KTO sont éliminés en 20 minutes de temps de contact.

La technique d'extraction par MLE est une méthode très intéressante pour le traitement des eaux contaminées par des AINSs.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre de la dépollution des effluents aqueux industriels, a eu pour objectif d'étudier une technique d'extraction avancée pour le traitement des eaux contaminées par les colorants anioniques, les perturbateurs endocriniens et les anti-inflammatoires non stéroïdiens.

Les résultats de l'étude de l'élimination des colorants anioniques des solutions aqueuses par membrane liquide émulsionnée montrent que les conditions opératoires optimales pour la préparation d'une émulsion E/H très stable sont : un temps d'émulsification de 5 minutes, une concentration de Span 80 de 4% (en masse), un rapport volumique de la phase interne sur la phase organique de 1, une concentration de la phase interne (Na_2CO_3) de 0,1N, un rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe de 50/400 et de l'hexane comme diluant. L'extraction du RC est influencée par plusieurs facteurs tels que la concentration du tensioactif, la vitesse d'agitation, la concentration et le type d'acide dans la phase d'alimentation, la concentration et le type de base dans la phase interne de réception et les rapports volumiques de la phase interne sur la phase membrane et de l'émulsion sur la phase externe. Dans les meilleures conditions expérimentales, l'efficacité d'extraction du RC n'est pas affectée en présence de NaCl jusqu'à 5 g/L. Pour des concentrations élevées en sel (10-35 g/L), l'efficacité d'enlèvement diminue graduellement. L'élimination totale du colorant anthraquinonique AB25 est atteinte après 10 minutes et du mélange équimassique de deux colorants anioniques (AB25 et RC) est obtenue après 15 minutes de temps de contact dans les conditions optimales. La meilleure concentration en carbonate de sodium dans la phase interne, conduisant à une excellente efficacité de piégeage du colorant (> 99%) et une meilleure stabilité de l'émulsion E/H, est de 0,1 N. La récupération de la membrane liquide est totale et le rendement d'extraction du colorant anionique est maintenu jusqu'à sept utilisations de la membrane organique récupérée, sans aucun appoint. Par conséquent, l'extraction par membrane liquide émulsionnée est une technique alternative prometteuse pour la récupération des colorants anioniques.

Il a été démontré au cours de l'étude de l'élimination des perturbateurs endocriniens, le bisphénol A et le 4-cumylphénol, par l'application du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée que les conditions expérimentales conduisant à une excellente stabilité de l'émulsion E/H sont : un temps d'émulsification de 5 min, une vitesse d'agitation de 200 tr/min, une concentration de Span 80 de 3% (en masse), un rapport volumique de la phase aqueuse interne sur la phase organique de 1, une concentration de la phase interne (NaOH) de 0,05N, un rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe de 50/400 et de l'hexane comme diluant. L'émulsion E/H préparée est capable d'extraire presque la totalité des molécules de BPA présent dans la phase aqueuse externe pendant quelques minutes. Le transport de BPA est affecté par un certain nombre de paramètres tels que la concentration et le type d'acide dans la phase externe, le type et la concentration de la phase aqueuse interne, la concentration du tensioactif, la vitesse d'agitation, la concentration de BPA, le

rapport de traitement, le rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane et le type de diluant. Dans les conditions opératoires optimisées, l'extraction du 4-cumylphénol a donné un rendement de séparation de 86% après 10 minutes de temps de contact. La présence de NaCl dans la phase d'alimentation n'a pas d'effet notable sur la cinétique et l'efficacité d'extraction du BPA même à des concentrations élevées. La meilleure concentration d'hydroxyde de sodium dans la phase interne conduisant à une très bonne efficacité de dés extraction du BPA (98%) et une excellente stabilité de l'émulsion est de 0,05N. Par conséquent, la technique d'extraction par MLE est une méthode très intéressante pour le traitement des eaux contaminées par le bisphénol A et le 4-cumylphénol.

Il a été illustré au cours de l'étude de l'élimination de l'IBU et du KTO que l'émulsion préparée pour l'extraction des colorants anioniques est valable aussi pour la séparation des anti-inflammatoires non stéroïdiens. Les résultats de l'extraction de l'ibuprofène (IBU) montrent que pour une meilleure efficacité d'élimination, il faut une concentration en tensioactif de 3 % (massique), un temps d'émulsification de 5 minutes, une concentration de la phase interne de 0,1 N en Na_2CO_3 et un rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane de 1. La présence de 0,1 N d'acide sulfurique dans la phase externe est nécessaire pour assurer la forme moléculaire de l'IBU dans cette phase, pour équilibrer la pression osmotique d'un côté et de l'autre de la membrane liquide et pour améliorer l'efficacité d'élimination de l'IBU et du KTO. Un rapport de traitement de 60/600 assurant le maximum d'enrichissement et une cinétique d'extraction rapide des molécules de l'IBU a été choisi. L'hexane a été sélectionné comme meilleur choix et la présence de NaCl dans la phase d'alimentation a un faible effet négatif sur la cinétique et l'efficacité d'extraction de l'IBU. La meilleure vitesse d'agitation conduisant à une très bonne efficacité d'extraction de l'IBU, à partir de l'eau pure (99,3%), de l'eau minérale (97,3%) et de l'eau de mer (94,0%), est de 250 tr/min. Dans les conditions expérimentales optimisées, environ 98,8% de KTO ont été éliminés en 20 minutes de temps de contact.

La réussite d'un procédé de séparation par membrane liquide émulsionnée dépend d'un facteur clé, la composition de l'émulsion. Pour séparer les colorants anioniques et/ou les AINSs à partir des solutions acides, avec une émulsion de type I, contenant le Span80 dans de l'hexane et une phase aqueuse alcaline de carbonate de sodium, l'élimination de toutes les molécules de colorant ou de médicament a été établie après quelques minutes seulement. De plus, avec cette émulsion, la matière colorante a été concentrée plus de 16 fois pour le colorant et plus de 20 fois pour le médicament en une seule étape, avec la possibilité de recycler la membrane liquide organique sans aucun appoint en tensioactif. Avec la même membrane liquide émulsionnée et pour une phase interne d'hydroxyde de sodium et suite à l'optimisation de certains nombre de paramètres affectant la stabilité de cette émulsion, l'efficacité de séparation du bisphénol A et du 4-cumylphénol a été excellente.

Dans ce travail, nous avons démontré que le procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée pourrait être appliqué pour décontaminer les eaux industrielles contenant des

colorants anioniques, des perturbateurs endocriniens ou des anti-inflammatoires non stéroïdiens. Cependant, plusieurs idées ont été générées afin de poursuivre cette étude :

- La modélisation de l'extraction des solutés étudiés.
- Tester toutes les techniques d'émulsification ainsi que tous les tensioactifs concurrents le span80.
- Tester l'élimination des polluants étudiés dans des colonnes d'extraction.
- Tester l'élimination des polluants étudiés dans des effluents réels.
- Examiner toutes les méthodes de désémulsification.
- Essayer l'extraction continue à l'échelle pilote.
- Combiner ce procédé avec d'autres techniques de dépollution telles que les procédés d'oxydation avancés.
- Estimer le coût du procédé optimisé.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Microsoft Corporation; colorants; Microsoft® Encarta®; 2009 [DVD].
- [2] J. H. Block, J. M. Beale; Organic medicinal a pharmaceutical chemistry; Lippincott Williams & Wilkins; 2004; p 227 ;
- [3] A.R. Lang; Dyes and pigments: New Research; Nova Science Publishers; 2009; p 177.
- [4] J-J. Donzé; Colorants textiles; Techniques de l'Ingénieur; K 350; p 1-5.
- [5] C.J. Le Coz; Encyclopedia of toxicology; volume 2; Elsevier; 2005; p 105.
- [6] K. Hunger; Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co; 2003; p 1-6, 626-631.
- [7] E.Z. Guivarch; Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques; Thèse de doctorat; Université de Marne-La-Vallée, Paris; 2004; p33, 34.
- [8] H.L. Needles; Textile fibers, dyes, finishes, and processes; Noyes Publications; 1986; p 164-169.
- [9] S.K. Sharma, R. Sanghi; Advances in Water Treatment and Pollution Prevention; Springer; 2012; p 97, 98.
- [10] M. Clark; Handbook of textile and industrial dyeing: Principles, processes and types of dyes; Woodhead Publishing; 2011; p 538-540.
- [11] J. N. Chakraborty; Fundamentals and practices in colouration of textiles; Woodhead Publishing; 2010; p 23,27,175,391.
- [12] K. Slater; Environmental Impact of Textiles: Production, Processes and Protection; Woodhead Publishing Ltd; 2003; p 161.
- [13] S.E. Ingles, A. Katzenstein, W. Schlenker; Time-Resolved Recording of Ionic Dyestuff Aggregation by Static Light Scattering; Langmuir; 16 (2000) 3010-3018.
- [14] H-K Rouette; Encyclopedia of Textile Finishing; Springer; 2000; p 540.
- [15] R. Vinu, G. Madras; Kinetics of Sonophotocatalytic Degradation of Anionic Dyes with Nano-TiO₂; Environmental Science & Technology; 43 (2009) 473-479.
- [16] R.A. Meyers; Encyclopedia of Analytical Chemistry; John Wiley & Sons; 2000; p 245.
- [17] N. Koprivanac, H. Kusic; Hazardous organic pollutants in colored wastewaters; Nova Science Publishers; 2009; p 1-4.
- [18] R.M. Christie; Environmental aspects of textile dyeing; Woodhead publishing; 2007; p 62,116.
- [19] Y. Wang; Recycling in textiles; Woodhead Publishing; 2006; p101.

- [20] M.N. Rashed; Organic Pollutants: Monitoring, Risk and Treatment; InTech; 2013; p 171.
- [21] P. Pandit, S. Basu; Dye and Solvent Recovery in Solvent Extraction Using Reverse Micelles for the Removal of Ionic Dyes; Industrial & Engineering Chemistry Research; 43 (2004) 7861-7864.
- [22] R.C. Gupta; Handbook of Toxicology of Chemical Warfare Agents; Elsevier; 2009; p 536-537.
- [23] A. Lawrence, K. Hemingway; Effects of Pollution on Fish: Molecular Effects and Population Responses; Blackwell Science; 2003; p 179,181.
- [24] P.K. Jemba; The Occurrence and Fate of Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment; John Wiley & Sons; 2008; p142, 185.
- [25] N.K. Shamma; Endocrine Disruptors; Volume 5: Advanced Physicochemical Treatment Technologies; Handbook of Environmental Engineering; Humana Press; 2007; p 485-490.
- [26] P.G. Smith, J.S. Scott; Dictionary of Water and Waste Management; Elsevier; 2005; p 57, 152, 293.
- [27] M. Metzler; Handbook of Environmental Chemistry; Volume 3, Endocrine Disruptors; Springer; 2002; p 255,257.
- [28] R.E. Hester, R.M. Harrison; Endocrine Disrupting Chemicals; Royal Society of Chemistry; 1999; p13,15,28.
- [29] J.W. Birkett, J.N. Lester; Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes; Lewis Publishers; 2003; p 39,42,186,230.
- [30] H.I. Zeliger; Human Toxicology of Chemical Mixtures: Toxic Consequences Beyond the Impact of One-Component Product and Environmental Exposures; Elsevier; 2011; p 34, 66, 307, 309.
- [31] L. Martini; Encyclopedia of Endocrine Diseases; Elsevier; 2004; p 692.
- [32] P.M. Bradley; Current Perspectives in Contaminant Hydrology and Water Resources Sustainability; InTech; 2013; p 6.
- [33] M. Lippmann; Environmental toxicants: human exposures and their health effects; John Wiley & Sons; 2009; p 662.
- [34] H.I. Zeliger; Human Toxicology of Chemical Mixtures: Toxic Consequences Beyond the Impact of One-Component Product and Environmental Exposures; Elsevier; 2011; p 34, 66, 307, 309.
- [35] H. Cabana, J. P. Jones, S. N. Agathos; Elimination of Endocrine Disrupting Chemicals using White Rot Fungi and their Lignin Modifying Enzymes: A Review; Engineering in Life Sciences; 7 (2007) 429-456;
- [36] Microsoft Corporation; Système endocrinien; Microsoft® Encarta®; 2010 [DVD].
- [37] CDROM-SNI; Le grand dictionnaire terminologique; Office de la langue française, Québec; 2001.

- [38] J.W. Birkett, J.N. Lester; Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes; CRC Press LLC; 2003; p 1.
- [39] B. Weiss; Aging and Vulnerability to Environmental Chemicals Age-related Disorders and their Origins in Environmental Exposures; The Royal Society of Chemistry; 2013; p 223, 241.
- [40] C.H. Walker; Organic pollutants: an ecotoxicological perspective; Taylor & Francis Group; 2009; p 281.
- [41] A.L Blankenship, K. Coady; Encyclopedia of toxicology; Elsevier; 2005; p 316.
- [42] P.E. Rosenfeld & L.G. H. Feng; Risks of Hazardous Wastes; Elsevier; 2011; p 215, 229.
- [43] S. Bayen, H. Zhang, M.M. Desai, S.K. Ooi, B.C. Kelly; Occurrence and distribution of pharmaceutically active and endocrine disrupting compounds in Singapore's marine environment: Influence of hydrodynamics and physicochemical properties; Environmental Pollution 182 (2013) 1-8.
- [44] M.Y. Chen, M. Ike, M. Fujita; Acute Toxicity, Mutagenicity, and Estrogenicity of Bisphenol A and Other Bisphenols; Environmental Toxicology; 17 (2002) 80-86.
- [45] N.P. Cheremisinof; Handbook of Hazardous Chemical Properties; Butterworth-Heinemann; 2000; p 51.
- [46] C. Höhne, W. Püttmann; Occurrence and temporal variations of the xenoestrogens bisphenol A, 4-tert-octylphenol, and tech. 4-nonylphenol in two German wastewater treatment plants; Environmental Science & Pollution Research; 15 (2008) 405-416.
- [47] S. Ehrlich, P.L. Williams, R. Hauser, S.A. Missmer, J. Peretz, A.M. Calafat, J.A. Flaws; Urinary bisphenol A concentrations and cytochrome P450 19 A1 (Cyp19) gene expression in ovarian granulosa cells: An in vivo human study; Reproductive Toxicology; 42 (2013) 18-23.
- [48] B. Seyhi, P. Drogui, G. Buelna, A. Azaïs, M. Heran; Contribution of a submerged membrane bioreactor in the treatment of synthetic effluent contaminated by Bisphenol-A: Mechanism of BPA removal and membrane fouling; Environmental Pollution; 180 (2013) 229-235.
- [49] M. Parolini, A. Binelli, A. Provini; Chronic effects induced by ibuprofen on the freshwater bivalve *Dreissena polymorpha*; Ecotoxicology and Environmental Safety; 74 (2011) 1586-1594.
- [50] D.H. Watson; Pesticide, Veterinary and Other Residues in Food; Woodhead Publishing; 2004; p415-416.
- [51] I. Shaw; Endocrine-disrupting chemicals in food; Woodhead Publishing; 2009; p 406,416.
- [52] J.M. Cannon, E. Kostoryz, K.A. Russo, R.E. Smith, D.M. Yourtee; Bisphenol A and Its Biomaterial Monomer Derivatives Alteration of in Vitro Cytochrome P450 Metabolism in Rat, Mini pig, and Human; Biomacromolecules; 1 (2000) 656-664.
- [53] A.C. Gore; Endocrine-Disrupting Chemicals: From Basic Research to Clinical Practice; Humana Press; 2007; p 10,12,13,15,16.
- [54] D.R. Dietrich, S.F. Webb, T. Petry; Hot spot pollutants: Pharmaceuticals in the environment; Elsevier; 2005; p 14,17.

[55] D. Crews, O. Puz, P. Thomas, T. Hayes, K. Howdeshell; Wildlife as models for the study of how mixtures, low doses, and the embryonic environment modulate the action of endocrine-disrupting chemicals; *Pure and Applied Chemistry*; 75 (2003) 2305–2320;

[56] M. Masuda, Y. Yamasaki, S. Ueno, A. Inoue; Isolation of bisphenol A-tolerant/degrading *Pseudomonas monteilii* strain N-502; *Extremophiles*; 11 (2007) 355–362;

[57] M. Quante, R. Ebinghaus, G. Floser; *Persistent Pollution – Past, Present and Future*; Springer; 2011; p 128, 365.

IFInld?IRy^{rLIYr€us, , |1, wŠr†v...lf^..z{€lr€u1,, ^r}z{€lIV}†v%zv..L1CAAJL1fDBI ?11

[59] M.L. Davis; *Water and wastewater engineering*; McGraw-Hill; 2010; p 583.

[60] M.R. Boleda, M.T. Galceran, F. Ventura; Behavior of pharmaceuticals and drugs of abuse in a drinking water treatment plant (DWTP) using combined conventional and ultrafiltration and reverse osmosis (UF/RO) treatments; *Environmental Pollution*; 159 (2011) 1584-1591.

[61] X-H. Wang, A.Y.C. Lin; Is the phototransformation of pharmaceuticals a natural purification process that decreases ecological and human health risks?; *Environmental Pollution*; 186 (2014) 203-215.

IGCn1] ?1\?hr€x=1j >e?1Y^€x=1Y?Y?1], =1T?1j r fz{r|ztlIYr€us, , |1, wIz€u^††..zr}lr€uIYr' r...u, ^†1Šr††v†1 e...vr†~v€†11^ r...tv}1Uv | |v..L1CAAEL1f11 G?11

IGDn1W?d?X?IVz€†ty)rx=1] ?1Tr...}, †11hr††vŠr†v...1e...vr†~v€†1evty€, }, xzv†1r€uIcvtv€†1R€r}€†ztr}1Uv%w} , f~v€†11z€vtyl1CABDL1f1BCC-BCF?1

[64] H.M. Lucia, L.M. Santos, A.N. Araujo, A. Fachini, C.D. Matos, M.C.B.S.M. Montenegro, A. Pena; Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment; *Journal of Hazardous Materials*; 175 (2010) 45–95.

[65] S.L.B-Hunt, D.D. Snow, T. Damon, J. Shockley, K. Hoagland; The occurrence of illicit and therapeutic pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters in Nebraska; *Environmental Pollution*; 157 (2009) 786–791.

[66] W.J. Sim, J.W. Lee, J.E. Oh; Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea; *Environmental Pollution*; 158 (2010) 1938–1947.

[67] D.Q. Zhang, R.M. Gersberg, T. Hua, J. Zhu, M.K. Goyal, W.J. Ng, S.K. Tan; Fate of pharmaceutical compounds in hydroponic mesocosms planted with *Scirpus validus*; *Environmental Pollution*; 181 (2013) 98-106.

[68] O.A.H. Jones, N. Voulvoulis, J.N. Lester; The occurrence and removal of selected pharmaceutical compounds in a sewage treatment works utilizing activated sludge treatment; *Environmental Pollution*; 145 (2007) 738-744.

[69] F. Chen, G.G. Ying, L.X. Kong, L. Wang, J.L. Zhao, L.J. Zhou, L.J. Zhang; Distribution and accumulation of endocrine-disrupting chemicals and pharmaceuticals in wastewater irrigated soils in Hebei, China; *Environmental Pollution*; 159 (2011) 1490-1498.

- [70] J. Xu, W. Chen, L. Wu, A.C. Chang; Adsorption and Degradation of Ketoprofen in Soils; *Journal of Environmental Quality*; 2009 (38)1177-1182.
- [71] S. Saraf; NSAIDs, Non-steroidal anti-inflammatory drugs an overview; PharmaMed Press; 2008; p6-9.
- [72] N.A. Botsoglou, D.J. Fletouris; Drug Residues in Foods. Pharmacology, Food Safety and Analysis; Marcel Dekker; 2000; p 231-236.
- [73] G.L. Brun, M. Bernier, R. Losier, K. Doe, P. Jackman, H.B. Leej; *Environmental Toxicology and Chemistry*; 25 (2006) 2161-2176.
- [74] C. Miège, J.M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusèbe, M. Coquery; Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results; *Environmental Pollution*; 157 (2009) 1721–1726.
- [75] K.E. Murray, S.M. Thomas, A.A. Bodour; Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment; *Environmental Pollution*; 158 (2010) 3462-3471.
- [76] D.J. Lapworth, N. Baran, M.E. Stuart, R.S. Ward; Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence; *Environmental Pollution*; 163 (2012) 287-303.
- [77] L. Proia, V. Osorio, S. Soley, M.K. Schulmeyer, S. Pérez, D. Barcelo, A.M. Romani, S. Sabater; Effects of pesticides and pharmaceuticals on biofilms in a highly impacted river; *Environmental Pollution*; 178 (2013) 220-228.
- [78] K. Komori, Y. Suzuki, M. Minamiyama, A. Harada ; Occurrence of selected pharmaceuticals in river water in Japan and assessment of their environmental risk; environmental monitoring and assessment; 185 (2013) 4529–4536.
- [79] R.L. Serna, A. Jurado, E.V. Suné, J. Carrera, M. Petrovic, D. Barcelo; Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain; *Environmental Pollution*; 174 (2013) 305-315.
- [80] S. Weigel, U. Berger, H. Thoresen, E. Jensen, R. Kallenborn, H. Huhnerfuss; Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromso/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites; *Chemosphere*; 56 (2004) 583–592.
- [81] A.Y.C. Lin, Y.T. Tsai; Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: Impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities; *Science of the Total Environment*; 407 (2009) 3793–3802.
- [82] R. Loos, B.M. Gawlik, G. Locoro, E. Rimaviciute, S. Contini, G. Bidoglio; EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters; *Environmental Pollution*; 157 (2009) 561–568.
- [83] P.K. Jjemba; *The Occurrence and Fate of Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment*; John Wiley & Sons; 2008; p 142,185.
- [84] K. Ji, X. Liu, S. Lee, S. Kang, Y. Kho, J.P. Giesy, K. Choi; Effects of non-steroidal anti-inflammatory drugs on hormones and genes of the hypothalamic-pituitary-gonad axis, and reproduction of zebrafish; *Journal of Hazardous Materials*; 254–255 (2013) 242–251.

- [85] B. Quinn, F. Gagné, C. Blaise; An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuate*; *Science of the Total Environment*; 389 (2008) 306– 314.
- [86] T. Reemtsma, M. Jekel; *Organic Pollutants in the Water Cycle*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co; 2006; p307.
- [87] L. Kelson; *Environmental Engineering : Water, Wastewater, Soil and Groundwater Treatment and Remediation*; John Wiley & Sons; 2009; p 134,360.
- [88] D. Walker; *The management of chemical process development in the pharmaceutical industry*; John Wiley & Sons; 2008; p100.
- [89] C.A. Triquet, P.S. Rainbow, M. Roméo; *Tolerance to environmental contaminants*; Taylor and Francis Group; 2011; p 177.
- [90] C.H. Walker, S.P. Hopkin, R.M. Sibly, D.B. Peakall; *Principles of Ecotoxicology*; Taylor & Francis Group; 2001; p86.
- [91] T. Bechtold, E. Burtscher, Y.T Hung; *Treatment of Textile Wastes; Waste Treatment in the Process Industries*; Taylor & Francis Group; 2006; p 366.
- [92] J-C. Boeglin; *Lutte contre la pollution de l'eau; Techniques de l'Ingénieur*; G 1250-1.
- [93] R.M. Christie; *Environmental aspects of textile dyeing*; CRC Press; 2007; p 150.
- [94] G. Tchobanoglous, F.L. Burton, H.D. Stensel; *Wastewater Engineering: treatment and reuse*; Metcalf & Eddy; 2003; p 1041.
- [95] F.R. Spellman; *Handbook of water and wastewater treatment plant operations*; Taylor & Francis Group; 2009; p 735,740.
- [96] F.R. Spellman; *Handbook of water and wastewater treatment plant operations*; CRC Press; 2003; p 604.
- [97] S.E. Jorgensen; *Principles of Pollution Abatement*; Elsevier; 2000; p 163,302,304,436.
- [98] N.L. Nemerow, F.J. Agardy, P. Sullivan, J.A. Salvato; *Environmental Engineering: Water, Wastewater, Soil and Groundwater Treatment and Remediation*; John Wiley & Sons; 2009; p 328, 341-343.
- [99] T. Asano, F.L. Burton, H.L. Leverenz, R. Tsuchihashi, G. Tchobanoglous; *Water Reuse Issues, Technologies, and Applications*; Metcalf & Eddy; 2007; p 117.
- [100] A. Garcia; *Développement de méthodes analytiques pour la détection et la quantification de traces de produits pharmaceutiques dans les eaux du fleuve Saint Laurent*; Thèse pHD, Septembre, 2010, Université de Montréal.
- [101] R. Kasunic, J. Faulk, F. Kotowski, R. Lane, T.G Kowalczyk; *Encyclopedia of science & technology*; Mc GRAW-HILL; 2007; p 434,436.
- [102] N.H. Alasdair; *Organic Chemicals: An Environmental Perspective*; CRC Press; 2000; p 302,303.

- [103] R. Desjardins; *Le traitement des eaux*, deuxième édition revue et enrichie; Presses internationales Polytechniques; 1997; p 36.
- [104] D.L. Russell; *Practical wastewater treatment*; John Wiley & Sons; 2006; p 221,233.
- [105] L.K. Wang, Y-T. Hung, N.K. Shamma; *Advanced Physicochemical Treatment Processes*; volume 4; *Handbook of environmental engineering*; Humana Press; 2006; p 136,476.
- [106] L.K. Wang, Y-T. Hung, N.K. Shamma; *Physicochemical Treatment Processes*; volume 3; *Handbook of environmental engineering*; Humana Press; 2004; p 591.
- [107] M. Aguilar, J.L. Cortina; *Solvent Extraction and Liquid Membranes*; Taylor & Francis Group; 2008; p 15.
- [108] S.E. Kentish., G.W. Stevens; *Innovations in separation technology for the recycling and re-use of liquid waste streams*; *Chemical Engineering Journal*; 84 (2001) 149-159.
- [109] M.E. Starzak; *Encyclopedia of Physical Science and Technology : Physical Chemistry*; Elsevier; 2001; p248.
- [110] K. Scott; *Handbook of industrial membranes*; Elsevier; 1995; p 16,643,650.
- [111] J.P. Chen, L.K. Wang, L. Yang, S-F. Lim; *Emerging Biosorption, Adsorption, Ion Exchange and Membrane Technologies*; *Advanced Physicochemical Treatment Technologies*; handbook of environmental engineering; Humana Press; 2007; p 377-379.
- [112] V.S. Kislik; *Liquid Membrane: Principles & Application in Chemical Separation & Wastewater Treatment*; Elsevier; 2010; p 165,368.
- [113] H.B. Mat; *Selective emulsion liquid membrane extraction of silver from liquid photographic waste industries*; Thèse de doctorat; Université de technologie; Malaysia; 2006 ; p 25.
- [114] P.K. Mohapatra, V.K. Manchanda; *Handbook of Membrane Separations*; Taylor & Francis Group; 2009; p 890.
- [115] W. Kami ski, W. Kwapi ski; *Applicability of Liquid Membranes in Environmental Protection*; *Polish Journal of Environmental Studies*; 9 (2000) 37-43.
- [116] F.F. Krull, C. Fritzmann, T. Melin; *Liquid membranes for gas/vapor separations*; *Journal of Membrane Science*; 325 (2008) 509–519.
- [117] N.N. Li; *Separating hydrocarbons with liquid membrane*, U.S. Patent 3,410,794; 1968.
- [118] R.W. Baker; *Membrane technology and applications*; John Wiley & Sons; 2004; p 441.
- [119] A.K. Pabby, S.S.H. Rizvi, A.M. Sastre; *Handbook of membrane separations : chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications*; Taylor & Francis Group; 2009; p 709-730.
- [120] Y. Park; *development and optimization of novel emulsion liquid membranes stabilized by non-newtonian conversion in taylor-couette flow for extraction of selected organic and metallic contaminants*; Thèse de doctorat; Institut de Technologie, Georgia, USA; 2006; p 23-27.

- [121] N. Yan; Extraction With Liquid Surfactant Membranes, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal; (1998) 18:3-4, 333-387.
- [122] H. Majima, T. Hirato, Y. Awakura; T. Hibi; Preparation of Monosized Ultrafine Particles of Precious Metals Utilizing an Emulsion-Type Liquid Membrane Technique; Metallurgical Transactions B; 22 (1991) 397-404.
- [123] L. Liu, Q. Wu, Y. Ding, H. Liu; Morphologies of barium chromate controlled by carriers in an emulsion liquid membrane system; Crystal Research and Technology; 41 (2006) 27–31.
- [124] Q. Wu, N. Zheng, Y. Li, Y. Ding; Preparation of nanosized semiconductor CdS particles by emulsion liquid membrane with o-phenanthroline as mobile carrier; Journal of Membrane Science; 172 (2000) 199–201.
- [125] S. Sirisansaneeyakul, R. Chainoy, W. Vanichsriratana, T. Srinophakun, Y. Chistic; Xylitol production by liquid emulsion membrane encapsulated yeast cells; Journal of Chemical Technology and Biotechnology; 84 (2009) 1218–1228.
- [126] J.S. Watson; Separation methods for waste and environmental applications; Marcel Dekker; 1999; p 337-340.
- [127] M. Alaguraj, K. Palanivelu, M. Velan; Removal of Cu(II) using emulsion liquid membrane; International Journal of Chemical Technology and Research; 3 (2009) 722-726.
- [128] W. Kami ski, W. Kwapi ski; Applicability of Liquid Membranes in Environmental Protection; Polish Journal of Environmental Studies; 9 (2000) 37-43.
- [129] X. J. Yang, A. G. Fane, K. Soldenhoff; Comparison of Liquid Membrane Processes for Metal Separations: Permeability, Stability, and Selectivity; Industrial & Engineering Chemistry Research; 42 (2003) 392-403.
- [130] R. Kopunec, T. Ngomanh; Carrier-mediated transport of actinides and rare earth elements through liquid and plasticized membranes; Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry; 183 (1994) 181-204.
- [131] P. Pal, S. Datta, P. Bhattacharya; Multi-enzyme immobilization in eco-friendly emulsion liquid membrane reactor—a new approach to membrane formulation; Separation and Purification Technology; 27 (2002) 145–154.
- [132] G.C. Sahoo, N.N. Dutta; Advances in Biochemical Engineering Biotechnology; Springer; 2002; p 215, 219
- [133] R.D. Noble, J.D. Way; Liquid Membrane Technology; American Chemical Society Symposium Series; 1987; p 9.
- [134] R. Chowdhury, P. Bhattacharya; Mathematical Analysis of Unsteady-State Dynamics of a Liquid-Membrane-Encapsulated Urease System; Industrial & Engineering Chemistry Research; 36 (1997) 5467-5473.
- [135] H.R. Mortaheb, M.H. Amini, F. Sadeghian, B. Mokhtarani, H. Daneshyar; Study on a new surfactant for removal of phenol from wastewater by emulsion liquid membrane; Journal of Hazardous Materials; 160 (2008) 582–588.

- [136] Y. Park, A.H.P. Skelland, L.J. Forney, J-H. Kim; Removal of phenol and substituted phenols by newly developed emulsion liquid membrane process; *Water research*; 40 (2006) 1763–1772.
- [137] Y. Park, L.J. Forney, J.H. Kim, A.H.P. Skelland; Optimum emulsion liquid membranes stabilized by non-Newtonian conversion in Taylor–Couette flow; *Chemical Engineering Science*; 59 (2004) 5725–5734.
- [138] M. Chiha, M.H. Samar, O. Hamdaoui; Extraction of chromium(VI) from sulphuric acid aqueous solutions by a liquid surfactant membrane (LSM); *Desalination*; 194 (2006) 69–80.
- [139] M.S. El Sayed; Uranium extraction from gattar sulfate leach liquor using aliquat-336 in a liquid emulsion membrane process; *Hydrometallurgy*; 68 (2003) 51–56.
- [140] P.J. Pickering, C.R. Southern; Clean-up to Chirality-Liquid Membranes as a Facilitating Technology?; *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*; 68 (1997) 417-424.
- [141] L. Boyadzhiev; *Membrane separations*; Academic Press; 2000; p 1739-1748.
- [142] T.C. Frank, L. Dahuron, B.S. Holden, W.D. Prince, A.F. Seibert; *Perry's chemical engineers handbook*; McGraw-Hill Companies; 2008; p 104.
- [143] C. Larpent; tensioactifs; *Techniques de l'Ingénieur*; K 342.
- [144] P. Brouchette; Emulsification élaboration et étude des émulsions; *Techniques de l'Ingénieur*; J 2150.
- [145] M.J. Rosen; *Surfactants and interfacial phenomena*; John Wiley & Sons; 2004; p 23,320-327.
- [146] T.F. Tadros; *Surfactants, Industrial Applications*; *Encyclopedia of Physical Science and Technology*; Academic Press; 2001; p425 .
- [147] M. Poux; Procédé d'émulsification; mécanisme de formation des émulsions; *Techniques de l'Ingénieur*; J 2152.
- [148] G. Cote; extraction liquide-liquide; Bases physico-chimiques des procédés; *Techniques de l'Ingénieur*; J 2761.
- [149] M.S. Talekar, V.V. Mahajani; E-Waste Management via Liquid Emulsion Membrane (LEM) Process: Enrichment of Cd(II) from Lean Solution; *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 47 (2008) 5568–5575.
- [150] M.S. Talekar, V.V. Mahajani; E-Waste Management via Liquid Emulsion Membrane (LEM) Process: Enrichment of Cd(II) from Lean Solution; *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 47(2008)5568–5575;
- [151] M. Poux, J.-P. Canselier; Procédés d'émulsification: Techniques et appareillage; *Techniques de l'Ingénieur*; J 2153.
- [152] K.A. Larson, J.M. Wiencek; Mercury Removal from Aqueous Streams Utilizing Microemulsion Liquid Membranes; *Environmental Progress*; 13 (1994) 253-262.
- [153] L.E. Lundgaard, G. Berg, S. Ingebrigtsen, P. Atten; Electrocoalescence for Oil–Water Separation: Fundamental Aspects; *Emulsions and emulsion stability*; Taylor & Francis Group; 2006; p 551.

- [154] R.J. Davey, T. Hirai; The preparation of calcium carbonate in an emulsified liquid membrane; *Journal of Crystal Growth*; 171 (1997) 318-320.
- [155] Z. Zhang, G. Xu, F. Wang, S. Dong, Y. Chen; Demulsification by amphiphilic dendrimer copolymers; *Journal of Colloid and Interface Science*; 282 (2005) 1-4.
- [156] M. Djenouhat, O. Hamdaoui, M. Chiha, 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; *Separation and Purification Technology*; 63 (2008) 231-238.
- [157] R. Devulapalli, F. Jones; Separation of aniline from aqueous solutions using emulsion liquid membranes; *Journal of Hazardous Materials*; 70 (1999) 157-170.
- [158] H. Kasaini, F. Nakashio, M. Goto; Application of emulsion liquid membranes to recover cobalt ions from a dual-component sulphate solution containing nickel ions; *Journal of Membrane Science*; 146 (1998) 159-168.
- [159] G.C. Sahoo, N.N. Dutta; Perspectives in Liquid Membrane Extraction of Cephalosporin Antibiotics; *Advances in Biochemical Engineering/ Biotechnology*; 75 (2002) 209-242.
- [160] C. Lin, G. He, X. Li, L. Peng, C. Dong, S. Gu, G. Xiao; Freeze/thaw induced demulsification of water-in-oil emulsions with loosely packed droplets; *Separation and Purification Technology*; 56 (2007) 175-183.
- [161] C. Lin, G. He, C. Dong, H. Liu, G. Xiao, Y. Liu; Effect of Oil Phase Transition on Freeze/Thaw-Induced Demulsification of Water-in-Oil Emulsions; *Langmuir*; 24 (2008) 5291-5298.
- [162] V. Rajakovic, D. Skala; Separation of water-in-oil emulsions by freeze/thaw method and microwave radiation; *Separation and Purification Technology*; 49 (2006) 192-196.
- [163] G.D. Pangu; Acoustically aided coalescence of droplets in aqueous emulsions; Thèse de doctorat; Case Western Reserve University, Cleveland, USA; 2006; p 12,168.
- [164] G.D. Pangu, D.L. Feke; Droplet transport and coalescence kinetics in emulsions subjected to acoustic fields; *Ultrasonics*; 46 (2007) 289-302.
- [165] G.D. Pangu, D.L. Feke; Kinetics of ultrasonically induced coalescence within oil/water emulsions: Modeling and experimental studies; *Chemical Engineering Science*; 64 (2009) 1445-1454.
- [166] N.M. Kocherginsky, C.L. Tan, W.F. Lu; Demulsification of water-in-oil emulsions via filtration through a hydrophilic polymer membrane; *Journal of Membrane Science*; 220 (2003) 117-128.
- [167] K. Solanki, S. Subramanian, S. Basu; Microbial fuel cells for azo dye treatment with electricity generation: A review; *Bioresource Technology*; 131 (2013) 564-571.
- [168] I.A. Salem; Kinetics and mechanism of the color removal from congo red with hydrogen peroxide catalyzed by supported zirconium oxide; *Transition Metal Chemistry*; 25 (2000) 599-604.

- [169] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint; Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials; *Chemical Engineering Journal*; 148 (2009) 354–364.
- [170] S-X. Teng, S-G. Wang, X-W Liu, W-X. Gong, X-F. Sun, J-J. Cui, B-Y. Gao; Interaction between congo red and copper in a binary adsorption system: Spectroscopic and kinetic studies; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*; 340 (2009) 86–92.
- [171] M. Dogan, H. Abak, M. Alkan; Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters; *Journal of Hazardous Materials*; 164 (2009) 172–181.
- [172] Y.C. Pei, J.J. Wang, X.P. Xuan, J. Fan, M.H. Fan; Factors Affecting Ionic Liquids Based Removal of Anionic Dyes from Water; *Environmental Science & Technology*; 43 (2007) 5090-5095.
- [173] S. Chatterjee, D.S. Lee, M.W. Lee, S.H. Woo; Enhanced adsorption of Congo red from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads impregnated with cetyl trimethyl ammonium bromide; *Bioresource Technology*; 100 (2009) 2803–2809.
- [174] B. Gozmena, M. Turabikb, A. Hesenov; Photocatalytic degradation of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 in single and binary mixture by UV/TiO₂/periodate system; *Journal of Hazardous Materials*; 164 (2009) 1487–1495.
- [175] D. Karadag, M. Turan, E. Akgul, S. Tok, A. Faki; Adsorption Equilibrium and Kinetics of Reactive Black 5 and Reactive Red 239 in Aqueous Solution onto Surfactant-Modified Zeolite; *Journal of Chemical and Engineering Data*; 52 (2007) 1615-1620.
- [176] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint; Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo red adsorption by clay materials; *Chemical Engineering Journal*; 148 (2009) 354–364.
- [177] C.A.P. Almeida, N.A. Debacher, A.J. Downs, L. Cotteta, C.A.D. Mello; Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay; *Journal of Colloid and Interface Science*; 332 (2009) 46–53.
- [178] G. Muthuraman, K. Palanivelu; Transport of textile dye in vegetable oils based supported liquid membrane; *Dyes and Pigments*; 70 (2006) 99-104.
- [179] G. Muthuraman, K. Palanivelu; Selective extraction and separation of textile anionic dyes from aqueous solution by tetrabutyl ammonium bromide; *Dyes and Pigments*; 64 (2005) 251-257.
- [180] N. Othman, O.Z. Yi, S.N. Zailani, E.Z. Zulkifli, S. Subramaniam; Extraction of Rhodamine 6G Dye from Liquid Waste Solution: Study on Emulsion Liquid Membrane Stability Performance and Recovery; *Separation Science and Technology*, 48 (2013) 1177–1183.
- [181] C. Das, M. Rungta, G. Arya, S.D. Gupta, S. De; Removal of dyes and their mixtures from aqueous solution using liquid emulsion membrane; *Journal of Hazardous Materials*; 159 (2008) 365–371.
- [182] A.H.P. Skelland, X.M. Meng; Non-Newtonian conversion solves problems of stability, permeability, and swelling in emulsion liquid membranes; *Journal of Membrane Science*; 158 (1999) 1-15.

- [183] Y.h. Wan, X. Zhang; Swelling determination of W/O/W emulsion liquid membranes; *Journal of Membrane Science*; 196 (2002) 185–201.
- [184] A.H.P. Skelland, X.M. Meng; A New Solution Problems by to Emulsion Liquid Membrane Non-Newtonian Conversion; *American Institute of Chemical Engineers Journal*; 42 (1996) 547-561.
- [185] A. Dâas, O. Hamdaoui; Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane; *Journal of Hazardous Materials*; 178 (2010) 973–981.
- [186] S. Venkatesan, K.M. Meera, S. Begum; Removal of copper and zinc from aqueous solutions and industrial effluents using emulsion liquid membrane technique; *Asia-pacific Journal of Chemical Engineering*; 3 (2008) 387–399.
- [187] M.S. Gasser, N.E. El-Hefny, J.A. Daoud; Extraction of Co(II) from aqueous solution using emulsion liquid membrane; *Journal of Hazardous Materials*; 151 (2008) 610–615.
- [188] B.S. Chanukyaa, N.K. Rastogia; Extraction of alcohol using emulsion liquid membrane consisting of paraffin oil as an organic phase and lecithin as a surfactant; *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*; 85 (2010) 243–247.
- [189] P.S. Kulkarni, S. Mukhopadhyay, M.P. Bellary, S.K. Ghosh; Studies on membrane stability and recovery of uranium (VI) from aqueous solutions using a liquid emulsion membrane process; *Hydrometallurgy*; 64 (2002) 49–58.
- [190] J. Yan, R. Pal; Osmotic swelling behavior of globules of W/O/W emulsion liquid membranes; *Journal of Membrane Science*; 190 (2001) 79–91.
- [191] S. Venkatesan, K.M. Meera Sheriffa Begum; Emulsion liquid membrane pertraction of benzimidazole using a room temperature ionic liquid (RTIL) carrier; *Chemical Engineering Journal*; 148 (2009) 254–262.
- [192] R.W. Sabnis; *Handbook of acid-base indicators*; Taylor & Francis Group; 2008; p 91.
- [193] P. Frid, S.V. Anisimov, N. Popovic; Congo red and protein aggregation in neurodegenerative diseases; *Brain Research Reviews*; 53 (2007) 135–160.
- [194] H. Inoiye, D.A. Kirschner; A Fibril Formation and Structure from Congo Red Binding; *Alzheimer's Disease*; 10 (2005) 203-224.
- [195] S.L. Mera, J.D. Davies; Differential Congo Red staining: the effects of pH, non-aqueous solvents and the substrate; *Histochemical Journal*; 16 (1984) 195-210.
- [196] J-Q. Shen, W-P. Yin, Y-X. Zhao, L-J. Yu; Extraction of alanine using emulsion liquid membranes featuring a cationic carrier; *Journal of Membrane Science*; 120 (1996) 45-53.
- [197] S.H. Lin, C.L. Pan, H.G. Leu; Liquid membrane extraction of 2-chlorophenol from aqueous solution; *Journal of Hazardous Materials*; 65 (1999) 289–304.
- [198] A. Kargari, T. Kaghazchi, M. Soleimani; Role of emulsifier in the extraction of gold (III) ions from aqueous solutions using the emulsion liquid membrane technique; *Desalination*; 162 (2004) 237-247.

- [199] S.A. El-Reefy, Y.T. Selim, H.F. Aly; Recovery of uranium from thorium in hydrochloric acid medium by liquid emulsion membranes containing trioctylphosphine oxide; *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*; 228 (1998) 21-25.
- [200] R. Chakraborty, S. Datta; Extraction of Td (IV) by liquid surfactant membrane; *Hydrometallurgy*; 43 (1996) 169-174.
- [201] N. Othman, H. Mat, M. Goto; Separation of silver from photographic wastes by emulsion liquid membrane system; *Journal of Membrane Science*; 282 (2006) 171-177.
- [202] M. Djenouhat, O. Hamdaoui, M. Chiha, 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 1. Membrane stability; *Separation and Purification Technology*; 62 (2008) 636-641.
- [203] S.C. Lee; Effect of volume ratio of internal aqueous phase to organic membrane phase (w/o ratio) of water-in-oil emulsion on penicillin G extraction by emulsion liquid membrane; *Journal of Membrane Science*; 163 (1999) 193-201.
- [204] P. S. Kulkarni, S. Mukhopadhyay, S. K. Ghosh; Liquid Membrane Process for the Selective Recovery of Uranium from Industrial Leach Solutions; *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 48 (2009) 3118-3125.
- [205] S.C. Lee, B.S. Ahn, W.K. Lee; Mathematical modeling of silver extraction by an emulsion liquid membrane process; *Journal of Membrane Science*; 114 (1996) 171-185.
- [206] L. Gang, L. QiongHua, L. PanSheng; Break-down of liquid membrane emulsion under high electric field; *Journal of Membrane Science*; 128 (1997) 1-6.
- [207] W-T. Tsai, M-K. Lee, T-Y. Su, Y-M. Chang; Photodegradation of bisphenol-A in a batch TiO₂ suspension reactor; *Journal of Hazardous Materials*; 168 (2009) 269-275.
- [208] P. Palanza, L. Gioiosa, F.S. vom Saal, S. Parmigiani; Effects of developmental exposure to bisphenol A on brain and behavior in mice; *Environmental Research*; 108 (2008) 150-157.
- [209] M. Bondesson, J. Jonsson, I. Pongratz, N. Olea, J-P. Cravedi, D. Zalko, H. Hakansson, K. Halldin, D.D. Lorenzo, C. Behl, D. Manthey, P. Balaguer, B. Demeneix, J.B. Fini, V. Laudet, J-A. Gustafsson; A cascade of effects of bisphenol A; *Reproductive Toxicology*; 28 (2009) 563-567.
- [210] W. Dekant, W. Völkel; Human exposure to bisphenol A by biomonitoring : Methods, results and assessment of environmental exposures; *Toxicology and Applied Pharmacology*; 228 (2008) 114-134.
- [211] D.A. Crain, M. Eriksen, T. Iguchi, S. Jobling, H. Laufer, G.A. LeBlanc, L.J. Guillette Jr; An ecological assessment of bisphenol-A: Evidence from comparative biology; *Reproductive Toxicology*; 24 (2007) 225-239.
- [212] D.B. zhi, W. Lin, G. Nai-yun; The removal of bisphenol A by ultrafiltration; *Desalination*; 221 (2008) 312-317.
- [213] A. Mandich, S. Bottero, E. Benfenati, A. Cevasco, C. Erratico, S. Maggioni, A. Massari, F. Pedemonte, L. Vigan; In vivo exposure of carp to graded concentrations of bisphenol A; *General and Comparative Endocrinology*; 153 (2007) 15-24.

- [214] J. Oehlmann, M. Oetken, U.S. Oehlmann; A critical evaluation of the environmental risk assessment for plasticizers in the freshwater environment in Europe, with special emphasis on bisphenol A and endocrine disruption; *Environmental Research*; 108 (2008) 140–149.
- [215] H. Sun, L.H. Wang, Q. Zhou, X.H. Huang; Effects of bisphenol A on ammonium assimilation in soybean roots; *Environmental Science and Pollution Research*; 20 (2013) 8484–8490.
- [216] D. Crews, O. Puz, P. Thomas, T. Hayes, K. Howdeshell; Wildlife as models for the study of how mixtures, low doses, and the embryonic environment modulate the action of endocrine-disrupting chemicals; *Pure and Applied Chemistry* (2003)75, 2305–2320.
- [217] I. Bautista-Toledo, M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, F.J.V. Fernandez; Bisphenol A Removal from Water by Activated Carbon; *Environmental Science & Technology*; 39 (2005) 6246-6250.
- [218] P.S. Kulkarni, V. Kalyani, V.V. Mahajani; Removal of Hexavalent Chromium by Membrane-Based Hybrid Processes; *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 46 (2007) 8176-8182.
- [219] Y.H. Wan, X.D. Wang, X.J. Zhang; Treatment of high concentration phenolic waste water by liquid membrane with N_{503} as mobile carrier; *Journal of Membrane Science*; 135 (1997) 263-270.
- [220] H-J. Park, T-S. Chung; Removal of Phenol from Aqueous Solution by Liquid Emulsion Membrane; *Korean Journal of Chemical Engineering*; 20 (2003) 731-735.
- [221] P.F.M.M. Correia, J.M.R. de Carvalho; Recovery of phenol from phenolic resin plant effluents by emulsion liquid membranes; *Journal of Membrane Science*; 225 (2003) 41–49.
- [222] P.F.M.M. Correia, J.M.R. de Carvalho; Recovery of 2-chlorophenol from aqueous solutions by emulsion liquid membranes: batch experimental studies and modeling; *Journal of Membrane Science*; 179 (2000) 175–183.
- [223] S.H. Lin, C.L. Pan, H.G. Leu; Liquid membrane extraction of 2-chlorophenol from aqueous solution; *Journal of Hazardous Materials*; 65 (1999) 289–304.
- [224] P.F. M.M. Correia, J.M.R. de Carvalho; A comparison of models for 2-chlorophenol recovery from aqueous solutions by emulsion liquid membranes; *Chemical Engineering Science*; 56 (2001) 5317–5325.
- [225] S.H. Lin, C.L. Pan, H.G. Leu; Equilibrium and mass transfer characteristics of 2-chlorophenol removal from aqueous solution by liquid membrane; *Chemical Engineering Journal* 87 (2002) 163–169.
- [226] M.T.A. Reis, O.M.F. de Freitas, L.M. Ferreira, J.M.R. Carvalho; Extraction of 2-(4-hydroxyphenyl)ethanol from aqueous solution by emulsion liquid membranes; *Journal of Membrane Science*; 269 (2006) 161–170.
- [227] A. Kargari; Simultaneous extraction and stripping of 4-chlorophenol from aqueous solutions by emulsion liquid membrane; *Desalination and Water Treatment*; 51 (2013) 2275–2279.
- [228] A. Dâas, O. Hamdaoui; Extraction of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane; *Journal of Membrane Science*; 348 (2010) 360–368.

- [229] H. Jiao, W. Peng, J. Zhao, C. Xu; Extraction performance of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane using response surface methodology; *Desalination* 313 (2013) 36–43.
- [230] M. Terasaki, F. Shiraishi, T. Nishikawa, J.S. Edmonds, M. Morita, M. Makino, Estrogenic activity of impurities in industrial grade bisphenol A, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 3703-3707.
- [231] M. Chiha, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon; Sonolytic degradation of endocrine disrupting chemical 4-cumylphenol in water; *Ultrasonics Sonochemistry* 18 (2011) 943–950.
- [232] C.Y. Teh, T.Y. Wu, J.X.W. Hay, N. Guo; *Advances in Ultrasound Technology for Environmental Remediation*; Springer; 2013; p33.
- [233] Y. Zuo, Z. Zhu; Simultaneous identification and quantification of 4-cumylphenol,2,4-bis-(dimethylbenzyl)phenol and bisphenol A in prawn *Macrobrachium rosenbergii*; *Chemosphere* xxx (2014) xxx–xxx; in press.
- [234] J. Liu, R. Wang, B. Huang, C. Lin, Y. Wang, X. Pan; Distribution and bioaccumulation of steroidal and phenolic endocrine disrupting chemicals in wild fish species from Dianchi Lake, China; *Environmental Pollution*; 159 (2011) 2815-2822.
- [235] A. D. LaFleur, K. A. Schug; A review of separation methods for the determination of estrogens and plastics-derived estrogen mimics from aqueous systems; *Analytica Chimica Acta*; 696 (2011) 6–26.
- [236] J. Liu, X. Pan, B. Huang, K. Fang, Y. Wang, J. Gao; An improved method for simultaneous analysis of steroid and phenolic endocrine disrupting chemicals in biological samples; *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 92:10 (2012) 1135-1149.
- [237] F. Yu, X. Pan, B. Wang; Determination of four phenolic endocrine disrupting chemicals in Dianchi Lake, China; *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 92:13 (2012) 1532-1545.
- [238] S. Ardizzone, G. Cappelletti, D. Meroni, F. Spadavecchia; Tailored TiO₂ layers for the photocatalytic ozonation of cumylphenol, a refractory pollutant exerting hormonal activity; *chemical communications*; 47 (2011) 2640–2642.
- [239] B.L.L. Tan, D.W. Hawker, J.F. Müller, F.D.L. Leusch, L.A. Tremblay, H.F. Chapman, Modelling of the fate of selected endocrine disruptors in a municipal wastewater treatment plant in South East Queensland, Australia, *Chemosphere* 69 (2007) 644–654.
- [240] C.-Y. Cheng, L.-L. Liu, W.-H. Ding, Occurrence and seasonal variation of alkylphenols in marine organisms from the coast of Taiwan, *Chemosphere* 65 (2006) 2152–2159.
- [241] B. Chen, J.-C. Duan, B.-x. Mai, X.-J. Luo, Q.-S. Yang, G.-Y. Sheng, J.-M. Fu, Distribution of alkylphenols in the Pearl River Delta and adjacent northern South China Sea, China, *Chemosphere* 63 (2006) 652–661.
- [242] D.A. Alvarez, P.E. Stackelberg, J.D. Petty, J.N. Huckins, E.T. Furlong, S.D. Zaugg, M.T. Meyer, Comparison of a novel passive sampler to standard water-column sampling for organic contaminants associated with wastewater effluents entering a New Jersey stream, *Chemosphere* 61 (2005) 610–622.

- [243] J. Lopez-Darias, M. German-Hernandez, V. Pino, A. M. Afonso; Dispersive liquid-liquid micro-extraction versus single-drop micro-extraction for the determination of several endocrine-disrupting phenols from seawaters; *Talanta* 80 (2010) 1611–1618.
- [244] J. Lopez-Darias, V. Pino, J.H. Ayala, V. Gonzalez, A.M. Afonso; Micelle-mediated extractions using nonionic surfactant mixtures and HPLC-UV to determine endocrine-disrupting phenols in seawaters; *Analytical and Bioanalytical Chemistry*; (2008) 391:735–744.
- [245] J. Lopez-Darias, V. Pino, J.H. Ayala, A.M. Afonso; In-situ ionic liquid-dispersive liquid-liquid microextraction method to determine endocrine disrupting phenols in seawaters and industrial effluents; *Microchimica Acta* ; 174 (2011) 213–222.
- [246] B. Wang, Y. Wang, X. Wan, F. Yu, S. Zhao, X. Pan; Analysis of Six Phenolic Endocrine Disrupting Chemicals in Surface Water and Sediment; *Chromatographia*; 74 (2011) 297–306.
- [247] B. Wang, B. Huang, W. Jin, S. Zhao, F. Li, P. Hu, X. Pan; Occurrence, distribution, and sources of six phenolic endocrine disrupting chemicals in the 22 river estuaries around Dianchi Lake in China; *Environmental Science and Pollution Research*; 20 (2013) 3185–3194.
- [248] B. Wang, B. Huang, W. Jin, Y. Wang, S. Zhao, F. Li, P. Hu, X. Pan ; Seasonal distribution, source investigation and vertical profile of phenolic endocrine disrupting compounds in Dianchi Lake, China ; *Journal of Environmental Monitoring*; 14 (2012) 1275-1286.
- [249] A. Matsushima, T. Teramoto, H. Okada, X. Liu, T. Tokunaga, Y. Kakuta, Y. Shimohigashi; ERR tethers strongly bisphenol A and 4-a-cumylphenol in aninduced-fit manner; *Biochemical and Biophysical Research Communications* 373 (2008) 408–413.
- [250] B. Sengupta, R. Sengupta, N. Subrahmanyam; Process intensification of copper extraction using emulsion liquid membranes: Experimental search for optimal conditions; *Hydrometallurgy*; 84 (2006) 43–53.
- [251] B. Tang, G. Yu, J. Fang, T. Shi; Recovery of high-purity silver directly from dilute effluents by an emulsion liquid membrane-crystallization process; *Journal of Hazardous Materials*; 177 (2010) 377-383.
- [252] P.R. Patnaik; Liquid emulsion membranes: principles, problems and applications in fermentation processes; *Biotechnology Advances*; 13 (1995) 175-208.
- [253] S. Venkatesan, K.M. Meera Sheriffa Begum; Emulsion liquid membrane pertraction of imidazole from dilute aqueous solutions by Aliquat-336 mobile carrier; *Desalination*; 236 (2009) 65–77.
- [254] R. Sabry, A. Hafez, M. Khedr, A. El-Hassanin; Removal of lead by an emulsion liquid membrane Part I; *Desalination*; 212 (2007) 165–175.
- [255] S.C. Lee; Comparison of extraction efficiencies of penicillin G at different w/o ratios in the emulsion liquid membrane systems with dilute polymer solutions; *Journal of Membrane Science*; 237 (2004) 225–232.
- [256] H.J. Bart, H. Jtingling, N. Ramaseder, R. Marr; Water and solute solubilization and transport in emulsion liquid membranes; *Journal of Membrane Science*; 102 (1995) 103-112.
- [257] S. Schloser, E. Kossaczky; Pertraction through liquid membranes; *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*; 101 (1986) 115-125.

- [258] S.C. Lee, K-S. Hyun; Development of an emulsion liquid membrane system for separation of acetic acid from succinic acid; *Journal of Membrane Science*; 350 (2010) 333-339.
- [259] J. Luana, A. Plaisier; Study on treatment of wastewater containing nitrophenol compounds by liquid membrane process; *Journal of Membrane Science*; 229 (2004) 235–239.
- [260] P.S. Kankekar, S.J. Wagh, V.V. Mahajani; Process Intensification in Extraction by Liquid Emulsion Membrane (LEM) Process: A Case Study; Enrichment of Ruthenium from lean Aqueous Solution; *Chemical Engineering and Processing*; in press; 2010.
- [261] L. Yang, Z. Zhang, Y. Guo, X. Gao, H. Takeuchi; Uranium(VI) extraction by liquid surfactant membrane with N-alkylcaprolactams as a carrier; *Separation and Purification Technology*; 47 (2005) 88–94.
- [262] P.S. Kulkarni, S. Mukhopadhyay, M.P. Bellary, S.K. Ghosh; Studies on membrane stability and recovery of uranium (VI) from aqueous solutions using a liquid emulsion membrane process; *Hydrometallurgy*; 64 (2002) 49–58.
- [263] B. Sengupta, R. Sengupta, N. Subrahmanyam; Process intensification of copper extraction using emulsion liquid membranes: Experimental search for optimal conditions; *Hydrometallurgy*; 84 (2006) 43–53.
- [264] M.A. Hasan, Y.T. Selim, K.M. Mohamed; Removal of chromium from aqueous waste solution using liquid emulsion membrane; *Journal of Hazardous Materials*; 168 (2009) 1537–1541.
- [265] J.H. Chang, S.C. Lee, W.K. Lee; Effects of preparation variables of enzyme-encapsulating water-in-oil emulsion on enzymatic reaction conversion and emulsion stability in an enzyme emulsion liquid membrane reactor; *Chemical Engineering Journal*; 73 (1999) 43-51.
- [266] M. Chakraborty, C. Bhattacharya, S. Datta; Effect of drop size distribution on mass transfer analysis of the extraction of nickel (II) by emulsion liquid membrane; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*; 224 (2003) 65-74.
- [267] Rapport de l'Académie nationale de Pharmacie; *Médicaments et Environnement*; 2008; 1/103 ;
- [268] M. Petrovic, M.J.L. De Alda, S. Diaz-Cruz, C. Postigo, J. Radjenovic; Fate and removal of pharmaceuticals and illicit drugs in conventional and membrane bioreactor wastewater treatment plants and by riverbank filtration; *Philosophical Transactions of the Royal Society A*; 367 (2009) 3979–4003.
- [269] D.J. Flynn; *The Nalco Water Handbook*; McGraw-Hill; 2009; section 1, chapitre 4, p 17.
- [270] F. Comeau; Les produits pharmaceutiques à caractère acide et la caféine dans trois bassins versants du littoral canadien atlantique; Thèse de maîtrise; Université de Moncton; 2007; p 4,13.
- [271] M. Parolini, A. Binelli, D. Cogni, C. Riva, A. Provini ; An in vitro biomarker approach for the evaluation of the ecotoxicity of non-steroidal anti inflammatory drugs (NSAIDs); *Toxicology in Vitro*; 23 (2009) 935–942.
- [272] F.A. Calima, M. Gavrilescu; Review Pharmaceuticals, Personal Care Products and Endocrine Disrupting Agents in the Environment; *Clean*; 37 (2009), 277 – 303.

- [273] B.W. Brooks, D.B. Huggett; *Human Pharmaceuticals in the Environment: Current and Future Perspectives*; Springer; 2010; p74.
- [274] G. Leclair ; *synthèse et étude des propriétés de quelques esters jumeaux de naproxène et d'ibuprofène*; thèse PhD; Université De Moncton, Canada; 2002; p 3.
- [275] M.D. Hernando, M. Mezcuca, A.R. Fernandez-Alba, D. Barcelo; Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments; *Talanta*; 69 (2006) 334–342.
- [276] T.M. Lapara, C.H. Nakatsu, L.M. Pantea, J.E. Alleman; Aerobic biological treatment of a pharmaceutical wastewater: Effect of temperature on COD removal and bacterial community development; *Water Research*; 35 (2001) 4417-4425.
- [277] K. Kümmerer; *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks*; Springer; 2008; p8.
- [278] A. Dâas, O. Hamdaoui; Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs ibuprofen and ketoprofen from water by emulsion liquid membrane; *Environmental Science and Pollution Research*; 21 (2014) 2154–2164.
- [279] R.N.R. Sulaiman, N. Othman, N.A.S. Amin; Emulsion liquid membrane stability in the extraction of ionized nanosilver from wash water; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*; (2013); In Press.
- [280] W. Peng, H. Jiao, H. Shi, C. Xu; The application of emulsion liquid membrane process and heat-induced demulsification for removal of pyridine from aqueous solutions; *Desalination*; 286 (2012) 372–378.
- [281] L. Yang, Z. Zhang, Y. Guo, X. Gao, H. Takeuchi; Uranium(VI) extraction by liquid surfactant membrane with N-alkylcaprolactams as a carrier; *Separation and Purification Technology*; 47 (2005) 88–94.
- [282] Y.S. Ng, N.S. Jayakumar, M.A. Hashim; Performance evaluation of organic emulsion liquid membrane on phenol removal; *Journal of Hazardous Materials*; 184 (2010) 255–260.
- [283] Balasubramanian A, Venkatesan S; Removal of phenolic compounds from aqueous solutions by emulsion liquid membrane containing ionic liquid [BMIM]⁺[PF6]⁻ in tributyl phosphate; *Desalination* (2012) 289:27–34.
- [284] J. Yan, R. Pal; Effects of aqueous-phase acidity and salinity on isotonic swelling of W/O/W emulsion liquid membranes under agitation conditions; *Journal of Membrane Science*; 244 (2004) 193–203.



Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane

Attéf Dâas, Oualid Hamdaoui*

Laboratory of Environmental Engineering, Department of Process Engineering, Faculty of Engineering, University of Annaba, P.O. Box 12, 23000 Annaba, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 December 2009
Received in revised form 9 February 2010
Accepted 9 February 2010
Available online 17 February 2010

Keywords:

Extraction
Anionic dye
Emulsion liquid membrane
Stability
Stripping

ABSTRACT

In this work, the extraction of Congo red (CR), an anionic disazo direct dye, from aqueous solutions by emulsion liquid membrane (ELM) was investigated. The important operational parameters governing emulsion stability and extraction behavior of dye were studied. The extraction of CR was influenced by a number of variables such as surfactant concentration, stirring speed, acid concentration in the feed solution and volume ratios of internal phase to organic phase and of emulsion to feed solution. Under most favorable conditions, practically all the CR molecules present in the feed phase were extracted even in the presence of salt (NaCl). At the optimum experimental conditions, total removal of anthraquinonic dye Acid Blue 25 was attained after only 10 min. Influence of sodium carbonate concentration as internal receiving phase on the stripping efficiency of CR was examined. The best sodium carbonate concentration in the internal phase that conducted to excellent stripping efficiency (>99%) and emulsion stability was 0.1N. The membrane recovery was total and the permeation of CR was not decreased up to seven runs. ELM process is a promising alternative to conventional methods and should increase awareness of the potential for recovery of anionic dyes.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Synthetic dyes are an important class of recalcitrant organic compounds and are often found in the environment as a result of their wide industrial use. Dyes are used in many industries such as food, paper, plastics, cosmetics, papermaking and textile in order to color their products. These colored effluents can be mixed in surface water and ground water systems, and then they may also transfer to drinking water. Color is the first contaminant to be recognized in wastewater. The presence of very small amounts of dyes in water (less than 1 ppm for some dyes) is highly visible and aesthetically unpleasant. Due to intense color they reduce sunlight transmission into water hence affecting aquatic plants, which ultimately disturb aquatic ecosystem. Dye bearing effluents are characterized by high chemical oxygen demand, low biodegradability and high salt content. In addition, it has been stressed recently that color compounds such as dyes discharged from several industries are very harmful to aquatic life in rivers and lakes. Therefore, it is necessary to reduce dye concentration in the wastewater before it is released into the environment.

Many techniques have been developed for the removal of dyes from wastewaters. Recently, there has been increasing interest in

the application of liquid membrane processes as attractive alternative treatments for the removal of dyes in wastewater [1–6]. In the emulsion liquid membrane (ELM) process, both extraction and stripping steps are combined in one stage, which leads to simultaneous purification and concentration of the solute.

ELMs consist of an aqueous internal phase stabilized by a surfactant and dispersed as very fine droplets inside a membrane (organic) phase. The resulting liquid membrane, or water-in-oil (W/O) emulsion, is further dispersed as emulsion globules in external feed phase (a second aqueous phase). Target solute in the external feed phase is transferred across the membrane phase into the internal phase during an extraction process. In this water-in-oil-in-water (W/O/W) ELM, the organic phase functions as a barrier, or membrane. The solute mass transfer is driven by the concentration difference between the external feed phase and the internal phase. After the subsequent separation of the external phase from the W/O emulsion by gravity (settling), splitting of the emulsion (demulsification) is carried out. Demulsification is performed in order to separate the phases that make up the emulsion, the internal aqueous phase and the organic membrane phase. At the end of the process, the membrane phase can be reused and the receiving phase (enriched in the recovered solute) can be recycled or recovered for solute.

Dyes are classified in three broad categories: (i) anionic: direct, acid and reactive dyes; (ii) cationic: all basic dyes and (iii) non-ionic: dispersed dyes [7]. The azo dyes, which have an azo group, are the largest group of colorants used in textile industry. Congo

* Corresponding author.

E-mail addresses: oualid.hamdaoui@univ-annaba.org, ohamdaoui@yahoo.fr (O. Hamdaoui).

red is an example of disazo dyes. This is red in the pH range of 5–10, and its sodium salt dyes cotton full red. Congo red is the first synthetic dye produced that is capable of dyeing cotton directly. It is very sensitive to acids and the color changes from red to blue in the presence of inorganic acids (below pH 5). Congo red containing effluents are generated from textiles, printing and dyeing, paper, rubber, plastics industries, etc.

To the best of our knowledge, no work has been conducted on the extraction of anionic dyes from aqueous phase by ELM. The present study was aimed at the removal of Congo red (CR), an anionic disazo direct dye, from aqueous solutions by ELM. Experiments were carried out regarding the membrane stability and the optimum conditions of dye extraction. Attention was given mainly to the emulsion stability: influence of emulsification time, surfactant and internal phase concentrations and volume ratio of internal phase to membrane phase was studied. The effects of operational conditions such as acid type and concentration in external phase, surfactant concentration, stirring speed, internal phase concentration, type of internal phase, volume ratio of internal phase to membrane phase, volume ratio of emulsion to feed phase, diluent type, dye concentration and presence of salt on the extraction of CR by ELM were examined. The effect of internal phase concentration on the stripping of dye was evaluated.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Congo red (CR), an anionic disazo direct dye, supplied by Sigma was used in this study. The structure of this dye is shown in Fig. 1. Dye solution was prepared by dissolving accurately weighted dye in distilled water. The working solutions were prepared by diluting the stock solution with distilled water to give the appropriate concentration of the working solutions.

Analytical reagent grade chemicals were used throughout this study. The liquid membrane phase is composed of a surfactant and a diluent. The non-ionic surfactant used for stabilizing the emulsion is sorbitan monooleate which is a product of Fluka and commercially known as Span 80. Hexane (VWR), heptane (VWR) and kerosene (Sigma) were used as diluents. Hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid, sodium hydroxide, ammonia, sodium carbonate, tert-butyl alcohol and all other chemicals were purchased from Sigma and were used directly as received from the manufacturer.

2.2. Analytical method

Prior to the measurement, a calibration curve was obtained by using the standard CR solution with the known concentrations. The concentration of the residual dye was measured using a visible spectrophotometer (Boeco S-24) at a λ_{\max} corresponding to the maximum absorption for the dye solution by withdrawing samples at fixed time intervals and were analyzed for residual CR.

2.3. Membrane preparation

Internal aqueous standard solutions were prepared by taking the required amount of alkaline solution (NaOH, NH_4OH or Na_2CO_3) in distilled water. The organic membrane phase was prepared by dissolving the appropriate amount of Span 80 as a surfactant in hexane under a gentle mixing by a magnetic stirrer. The emulsion was prepared by mixing the internal aqueous solution with the organic membrane phase using a high-speed disperser for a fixed mixing time. The volume ratio of internal aqueous phase to organic phase was changed from 1/2 to 2/1.

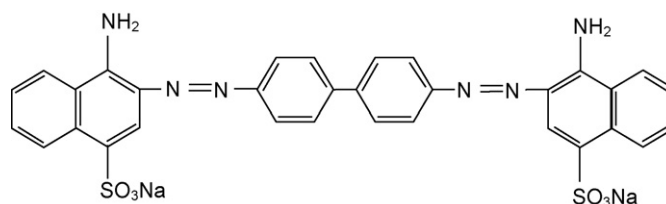


Fig. 1. Chemical structure of Congo red.

2.4. Membrane stability

In a cylindrical jacketed glass vessel that was attached to an overhead mechanical stirrer, a certain volume of the prepared W/O emulsion was added to 400 mL of external aqueous solution (distilled water). The agitator used was a 45° pitch four blades down pumping impeller (diameter 5 cm). The content of the vessel was stirred in order to disperse the emulsion in the external phase for different contact times to make the W/O/W double emulsion. The pH of the external phase was continuously measured in order to follow its evolution against time. The leakage of CO_3^{2-} ions in the external phase increases the pH of the aqueous solution (distilled water) and indicates a rupture of the W/O emulsion. Each experiment was performed twice at least and the mean values were presented. The maximum standard deviation was 2%.

2.5. Dye permeation

For dye permeation experiments, a volume of the prepared W/O emulsion was added to 400 mL of external aqueous solution (dye solution) in a cylindrical jacketed glass vessel that was attached to an overhead mechanical stirrer. The agitator used was a 45° pitch four blades down pumping impeller (diameter 5 cm). The content of the vessel was stirred in order to disperse the W/O emulsion in the external phase at variable speeds for different contact times to make the W/O/W double emulsion. At predetermined intervals of time, external phase solutions (feed phase) were analyzed for the concentration of CR by using a visible spectrophotometer (Boeco S-24) set at the wavelength corresponding to maximum absorbance of the studied dye.

All the experiments were carried out in duplicate and the mean values are presented. The maximum standard deviation was 3%.

2.6. Stripping

The double emulsion (W/O/W) is allowed to be spontaneously separated by gravity and the demulsification of W/O emulsion was achieved by adding 10 mL of 2-methyl-2-propanol (tert-butyl alcohol). The mixture (W/O emulsion and tert-butyl alcohol) was stirred and poured in a separating funnel. The membrane phase and the internal phase receiving the extracted dye were separated by gravity in the separating funnel. The concentration of dye in the internal aqueous phase was determined using a visible spectrophotometer. Each experiment was performed twice at least and the mean values were presented.

3. Results and discussion

3.1. Membrane stability

Stability of a prepared W/O emulsion is one of the most important factors affecting the permeation process. Membrane break-up causes a decrease in the separation efficiency due to the leakage of the separated solute from the internal aqueous phase to the external aqueous phase. A tracer method is used to determine the

stability of liquid membrane. In the present study, sodium carbonate was used as the internal phase, the percentage of emulsion breakage (ε) was calculated using the following equation:

$$\varepsilon = \frac{V_S}{V_{\text{int}}} \times 100 \quad (1)$$

The emulsion breakage represents the ratio in percentage of the volume of internal phase leaked into the external phase by splitting (V_S) to the initial volume of the internal aqueous phase (V_{int}). The volume V_S is calculated by mass balance.

The most important factors governing the emulsion stability were studied. These factors are emulsification time, internal phase concentration, surfactant concentration and volume ratio of the internal aqueous phase to organic phase.

3.1.1. Effect of emulsification time

Experiments were conducted for a surfactant concentration of 4% (w/w), a stirring speed of 200 rpm, a concentration of internal phase (Na_2CO_3) of 0.1N, distilled water as external phase and volume ratios of organic phase to internal phase of 1/1 and of emulsion to external phase of 50/400. The effect of emulsification time on the emulsion stability shows that the lower breakage was obtained for an emulsification time of 5 min and further increase in emulsifying time decreased the stability (Fig. 2(a)). For insufficient emulsification time (<5 min), the breakage was great because the droplets have a large size, which leads to their coalescence. In contrast, for a long emulsification time, the breakage is important because of high internal shearing con-

ductive to a very high number of small droplets by volume unit. This increases collision frequency between small droplets conducting to emulsion breakage. Therefore, an emulsification time of 5 min was selected for further studies in the following experiments.

3.1.2. Effect of internal phase concentration

Experiments were conducted under the same conditions as mentioned previously, using an emulsification time of 5 min and varying the sodium carbonate concentration in the internal phase from 0.005 to 1N. The results of the effect of the stripping internal phase concentration on emulsion stability were shown in Fig. 2(b). It can be noted that when the Na_2CO_3 concentration increased, the stability of the emulsion decreased. This may be due to the reaction between Na_2CO_3 and the surfactant that involves a reduction in the properties of the surfactant that consequently led to a destabilization of the emulsion. It has been observed, when pure distilled water was used as internal phase and for the lower concentration of Na_2CO_3 (0.005N), that the phenomenon of swelling takes place. This transport of water from external phase to internal phase is mainly driven by the difference in osmotic pressure between the external and the internal phases. For a concentration of 0.1N Na_2CO_3 , emulsion was stable and the swelling of the membrane has not been observed. This concentration is also beneficial for the extraction and stripping of the dye. Thus, it was decided to maintain 0.1N Na_2CO_3 concentration in the internal stripping phase in all other experiments.

3.1.3. Effect of surfactant concentration

The operating parameters used were identical to that used previously and the internal phase concentration was of 0.1N Na_2CO_3 .

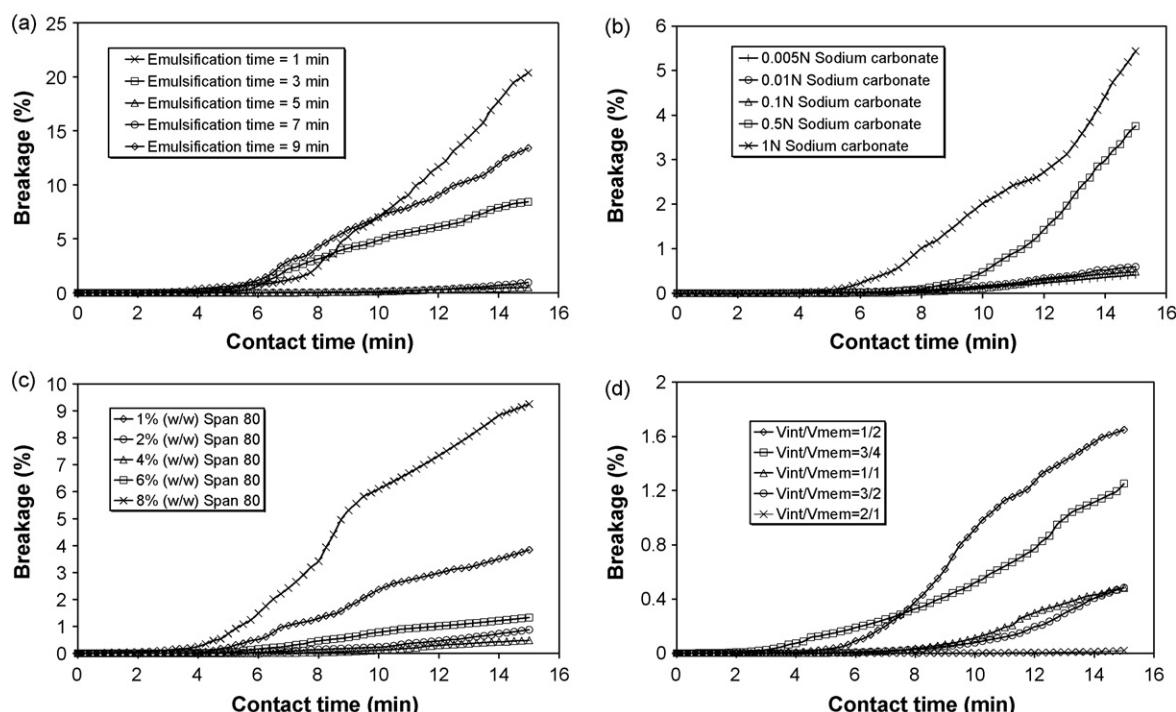


Fig. 2. (a) Effect of emulsification time on the W/O emulsion stability (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (distilled water) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 4% (w/w); volume ratio of membrane phase to external phase: 50/400; internal phase concentration (Na_2CO_3): 0.1N; diluent: hexane). (b) Effect of internal phase concentration (Na_2CO_3) on the W/O emulsion stability (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (distilled water) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 4% (w/w); volume ratio of membrane phase to external phase: 50/400; diluent: hexane). (c) Effect of surfactant concentration on the W/O emulsion stability (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (distilled water) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; volume ratio of membrane phase to external phase: 50/400; internal phase concentration (Na_2CO_3): 0.1N; diluent: hexane). (d) Effect of the volume ratio of internal aqueous phase to membrane phase on the W/O emulsion stability (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (distilled water) volume: 400 mL; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 4% (w/w); volume ratio of membrane phase to external phase: 50/400; internal phase concentration (Na_2CO_3): 0.1N; diluent: hexane).

Surfactant concentration is an important factor as it directly affects the stability of ELM, the rate of extraction and the swelling of emulsion. Fig. 2(c) represents the variation of emulsion stability for various surfactant concentrations. This indicated that the break-up of emulsion or emulsion stability was strongly dependent on the surfactant concentration. From Fig. 2(c), it was observed that the emulsion stability increases by increasing the surfactant concentration up to 4% (w/w) and gradually decreases afterward. At lower surfactant concentrations (less than 4%), emulsions broke easily because this amount is insufficient for surrounding all the internal aqueous phase. Consequently, the amount of surfactant in the membrane phase must be minimal but it must be enough to stabilize the emulsion. As the surfactant amount was increased, interfacial tension between the phases decreased which favors the formation of more fine droplets which produces more stable emulsion. The increase in amount of surfactant beyond 4% (w/w) decreased the emulsion stability. Most of the surfactants tend to form aggregates in bulk of the solution above a particular concentration which is called as critical micelles concentration (CMC). The surfactant aggregates acts as reservoir for water and it promotes transport of water to external phase or internal phase (swelling or breakage) and ultimately it leads to affect the stability of emulsion. Additionally, it is known that the increase of surfactant concentration leads to a higher viscosity of the W/O emulsion and does not favor the extraction kinetics [8]. The optimum surfactant concentration was taken as 4% (w/w).

3.1.4. Effect of the volume ratio of internal phase to membrane phase

The operational parameters used were identical to that used previously and the surfactant concentration was of 4% (w/w). The effect of volume ratios of the internal solution to membrane phase varied between 1/2 and 2/1, by maintaining membrane volume constant, on the emulsion stability is presented in Fig. 2(d). From this figure, it was observed that the stability of emulsion was protected with increasing of the phase ratio. An increase in the internal phase volume fraction shifts the internal drop size distribution toward larger sizes and increases the emulsion viscosity. The increase of droplets diameter decreases the interfacial contact area between the emulsion and continuous phase and thereby decreases the extraction efficiency. Additionally, for higher volume ratios, the volume of organic phase is not enough for enclosing all the internal aqueous phase [8] and the dispersion of the W/O emulsion was more difficult. From these results and in order to obtain a uniform and homogeneous distribution of the internal phase droplets in the membrane space and a good dispersion of the W/O emulsion in external phase, the volume ratio of internal phase to membrane phase of 1/1 was accepted as the best ratio.

3.2. Permeation

3.2.1. Effect of sulfuric acid concentration in external phase

The experimental conditions are that conducting to meta-stable W/O emulsion and are summarized as: emulsion volume: 50 mL; external feed phase (dye solution) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 4% (w/w); volume ratio of emulsion to external phase: 50/400; internal phase concentration (Na_2CO_3): 0.1N; diluent: hexane.

It is known that the acid concentration of the feed solution plays an important role in the extraction of solute from the external phase to the internal phase. In this study, the effect of the sulfuric acid concentration in the external solution on CR extraction was studied at different concentration levels from 0.05 to 2N. The obtained results were shown in Fig. 3(a). As seen from this figure, CR extraction increased with the increase of sulfuric acid concentration from

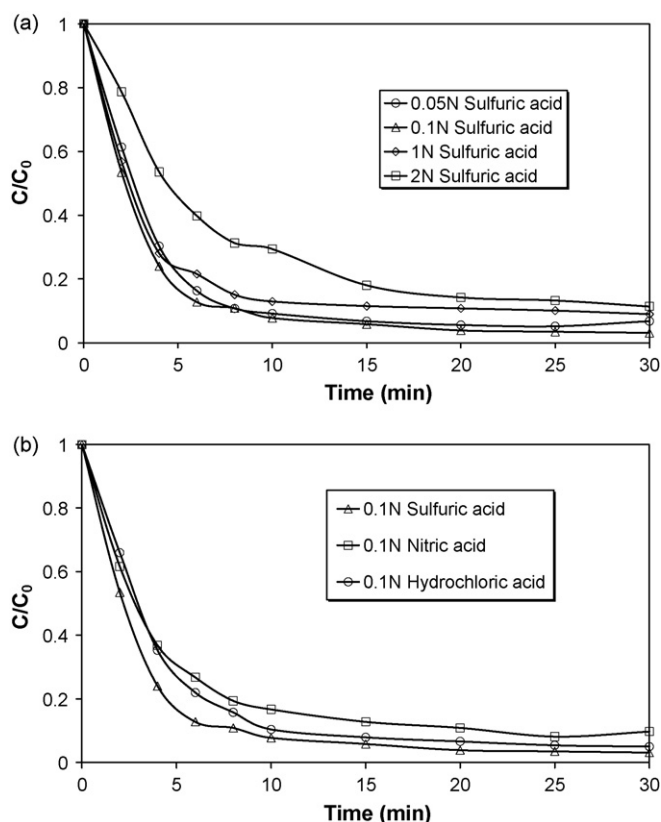


Fig. 3. (a) Effect of sulfuric acid concentration in the external phase on the extraction of CR (10 mg L^{-1}) by ELM (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (dye solution) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 4% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; internal phase concentration (Na_2CO_3): 0.1N; diluent: hexane). (b) Effect of acid type in the external phase on the extraction of CR (10 mg L^{-1}) by ELM (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (dye solution) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 4% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; internal phase concentration (Na_2CO_3): 0.1N; diluent: hexane).

0.05 to 0.1N and then decreased due to deterioration in the emulsion stability. At higher acid concentration in the external phase (>0.1N), the properties of the surfactant are reduced that leads to a destabilization of the emulsion and a diminution in the extraction efficiency. Thus, sulfuric acid concentration of 0.1N was found as the optimal concentration and chosen for subsequent studies.

3.2.2. Effect of acid type in external phase

Experiments were conducted in the same operating conditions as mentioned previously using an acid concentration in the external phase of 0.1N. The effect of the presence of 0.1N of different acids namely sulfuric acid, hydrochloric acid and nitric acid in the external feed phase on the extraction of CR was studied. The results, shown in Fig. 3(b), indicates that when three different solutions sulfuric acid, hydrochloric acid and nitric acid with the same concentration was used in the feed solution, the extraction efficiencies showed the following tendency: sulfuric acid > hydrochloric acid > nitric acid. According to the results shown in Fig. 3(b), for further studies, 0.1N sulfuric acid in the feed solution was selected.

3.2.3. Effect of internal phase concentration

The effect of sodium carbonate concentration as the stripping solution on the extraction of CR was studied at four concentration levels from 0.05 to 1N. Fig. 4(a) shows the influence of the

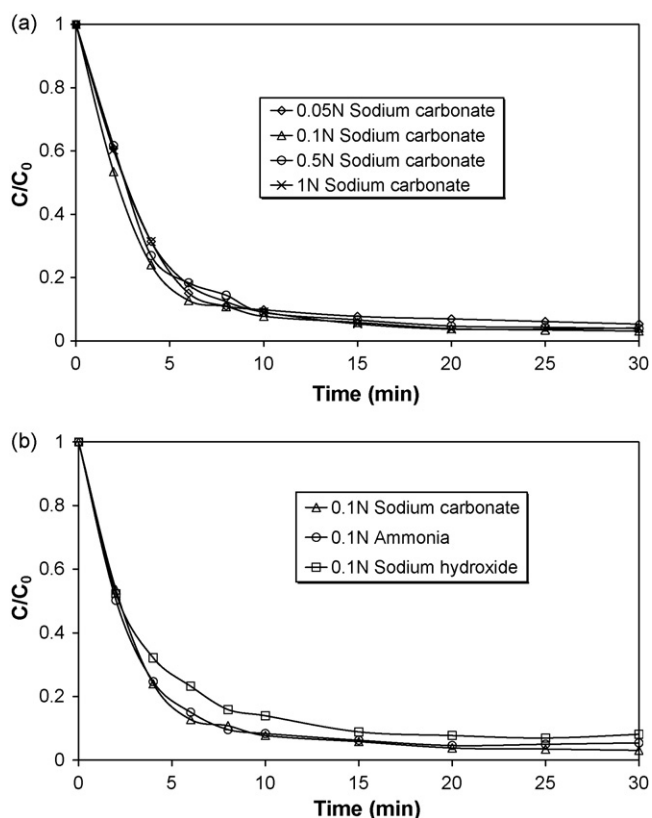


Fig. 4. (a) Effect of internal phase concentration (Na_2CO_3) on the extraction of CR (10 mg L^{-1}) by ELM (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (dye solution) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 4% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; sulfuric acid concentration in the feed phase: 0.1N; diluent: hexane). (b) Effect of type of internal phase on the extraction of CR (10 mg L^{-1}) by ELM (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (dye solution) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 4% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; sulfuric acid concentration in the feed phase: 0.1N; diluent: hexane).

concentration of sodium carbonate as the internal stripping phase on the extent of CR extraction. Maximum extraction as well as maximum transport was achieved at 0.1N Na_2CO_3 . From Fig. 4(a), it was appeared that the extraction efficiency was very little affected. Therefore, taking into account the results of emulsion stability, 0.1N sodium carbonate solution was used as the stripping phase for further studies.

3.2.4. Effect of type of internal phase

The effect of internal phase composition to obtain an efficient ELM system was investigated. The selection of suitable internal aqueous phase is considered to be one of the key factors for an effective ELM system. Although in the preliminary experiments sodium carbonate solution was used as the internal aqueous phase, other alkaline substances were also tested. In addition to sodium carbonate, sodium hydroxide and ammonia solutions were also studied for the extraction of CR. The obtained results were shown in Fig. 4(b). It was found that sodium carbonate solution as internal aqueous phase gives higher extraction efficiency and more stable emulsion. Therefore, sodium carbonate solution was selected as the best internal aqueous phase.

3.2.5. Effect of surfactant concentration

Surfactant concentration is an important factor as it directly affects emulsion stability and solute extraction. Too little surfactant

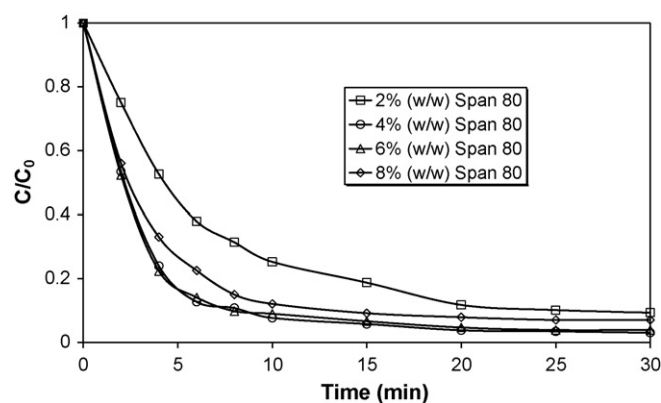


Fig. 5. Effect of surfactant concentration on the extraction of CR (10 mg L^{-1}) by ELM (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (dye solution) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; internal phase concentration (Na_2CO_3): 0.1N; sulfuric acid concentration in the feed phase: 0.1N; diluent: hexane).

renders the membrane weak, while an increase in surfactant concentration leads to larger diffusional resistance. Experiments were performed at various concentration levels from 2 to 8% (w/w) and the obtained results were exhibited in Fig. 5. It was observed that increasing surfactant concentration from 2 to 4% (w/w) increased the stability of the liquid membrane (Fig. 2(d)) and the extraction degree of CR. After a surfactant concentration of 4% (w/w), the extraction slightly decreased. Excessive surfactant tends to increase the resistance at the interface and this can be attributed to a number of possible factors caused by high interfacial occupancy of the surfactant that includes decrease in CR extraction at the membrane phase–feed phase interface, increase in interfacial viscosity and decrease in movement of inner droplets within the emulsion globule [9]. Hence, in order to obtain better overall mass transfer, it was decided to maintain 4% (w/w) surfactant concentration in all other experiments.

3.2.6. Effect of stirring speed

The stirring speed plays a major role in the rate of extraction through emulsion liquid membrane. The effect of mixing speed was studied in the range 100–400 rpm and the obtained results were shown in Fig. 6. From this figure, it was observed that increasing the stirring speed from 100 to 200 rpm increased the rate of

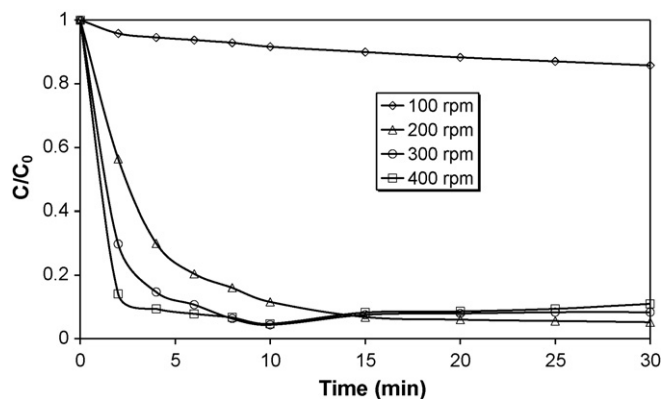


Fig. 6. Effect of stirring speed on the extraction of CR (10 mg L^{-1}) by ELM (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (dye solution) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; concentration of Span 80: 4% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; internal phase concentration (Na_2CO_3): 0.1N; sulfuric acid concentration in the feed phase: 0.1N; diluent: hexane).

extraction. But further increase in speed of mixing from 200 to 400 rpm resulted in reduction in the extraction efficiency. While an increase in level of mixing would increase interfacial area and the mass transfer, up to some level of mixing beyond which increase in level is likely to break the emulsion droplets thereby reducing overall extraction. The shear is induced breakage of fragile emulsion droplet near tip of the impeller or impact on the wall of a contactor imposes upper limit on the speed of mixing [10]. Increasing the stirring speed above a critical value not only decreases the extraction efficiency, but also affects the stability of the emulsion and makes the emulsion unstable. For higher stirring speeds (300 and 400 rpm), the swelling phenomenon becomes notable, which resulted in greater amounts of water to permeate through the membrane causing the internal droplets to swell and coalesce. Thus, 200 rpm was recommended as the most appropriate stirring speed.

3.2.7. Effect of volume ratio of internal phase to organic phase

The volume ratio of aqueous internal phase to organic phase has a significant effect on extraction using ELMs. Change in the internal phase volume fraction not only leads to a change in the emulsion properties, but also results in an increase in the capacity of the emulsion to extract the solute. The effect of volume ratios of the internal stripping solution to membrane phase in the range 1/2–2/1, on extraction of CR, by maintaining membrane volume constant, is depicted in Fig. 7. From this figure, it was observed that extraction efficiency increased with increasing of the phase ratio from 1/2 to 1/1. Beyond the ratio of 1/1, a further increase in the volume of internal aqueous solution decreases both the rate and efficiency of extraction. This may be due to an increase of the emulsion viscosity and also an increase of the diameter of internal droplets [3,11]. The increase of droplets diameter decreases the interfacial contact area between the emulsion and feed solution and thereby decreases the extraction efficiency. Additionally, for higher volume ratios, the volume of membrane solution is not enough for enclosing all the stripping solution [8]. The emulsion stability decreased rapidly with an increase of the phase ratio from 1/1 to 2/1. These results may be explained by the fact that increasing the stripping phase volume makes the emulsion unstable and there is leakage of internal phase into the continuous phase. Thus, in order to obtain a uniform and homogeneous distribution of the stripping solution droplets in the membrane solution, the volume ratio of internal aqueous phase to membrane phase of 1/1 was selected as the best volume ratio.

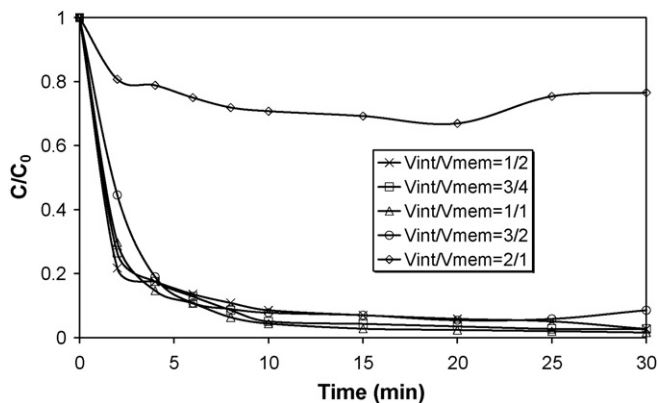


Fig. 7. Effect of volume ratio of internal phase to organic phase on the extraction of CR (10 mg L^{-1}) by ELM (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (dye solution) volume: 400 mL; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 4% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; internal phase concentration (Na_2CO_3): 0.1N; sulfuric acid concentration in the feed phase: 0.1N; diluent: hexane).

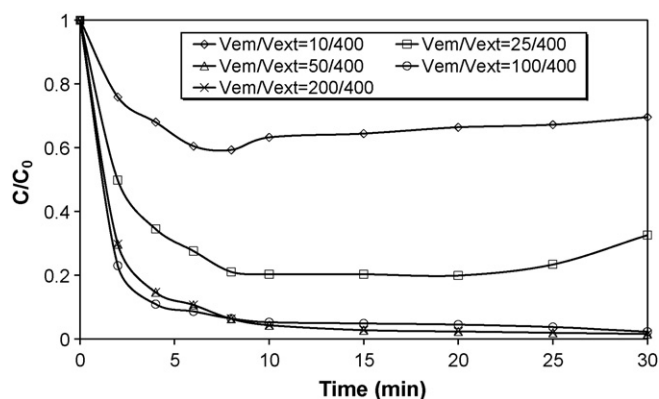


Fig. 8. Effect of volume ratio of emulsion to external phase on the extraction of CR (10 mg L^{-1}) by ELM (experimental conditions—external phase (dye solution) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 4% (w/w); internal phase concentration (Na_2CO_3): 0.1N; sulfuric acid concentration in the feed phase: 0.1N; diluent: hexane).

3.2.8. Effect of volume ratio of emulsion to external phase

The volume ratio of the emulsion to the external solution (treatment ratio) controls interfacial mass transfer across ELMs. It is identical to solvent to feed ratio in conventional liquid extraction. The effect of the volume ratio of emulsion to external phase on the extraction efficiency was studied in the range 10/400–200/400 and the obtained results were shown in Fig. 8. It was found that at a treatment ratio of 50/400, the performance recovery of solute in external phase was high and further increase in treatment ratio slightly decreased the extraction efficiency. It is evident that the decrease of volume ratio of emulsion to the feed solution leads to a decrease in the extraction efficiency. In general, a larger treatment ratio value translates to a larger contact area of ELM with the solution to be treated, resulting in a greater mass transfer ratio, but at the expense of higher emulsion volume. Additionally, the influence of the volume ratio of emulsion to the external feed solution on the stability was not significant, because the breakage increases very slightly with an increase of this volume ratio [3,4]. The lower treatment ratio means less emulsion is required to extract the solute, which is desirable from a processing point of view to ensure maximum enrichment with respect to the feed phase. Consequently, in order to ensure a good dispersion of emulsion in the feed solution and to enhance the concentration of the solute in the internal aqueous phase, volume ratio of emulsion to external feed solution of 50/400 was selected as the best treatment ratio.

3.2.9. Effect of diluent type

The mechanism of solute transfer through liquid membrane incorporates several mass transfer resistances, in which transfer of solute through the membrane phase might be considered as an important parameter. Therefore, the type of diluent may have a controlling effect on the efficiency of the ELM process. The permeation behavior of CR using hexane, heptane or kerosene as diluents is presented in Fig. 9. It was observed that the extraction efficiencies in the first ten minutes showed the following tendency: heptane > hexane > kerosene. But the extraction efficiencies at the end of process time showed only a marginal difference in removal performance. From these results, heptane and hexane were appeared as the best diluent. For subsequent experiments, hexane was used as the organic diluent.

3.2.10. Effect of dye concentration

In order to investigate the influence of CR initial concentration in the feed phase, dye concentrations were varied from 5 to 100 mg L^{-1} . The obtained results are shown in Fig. 10. The removal

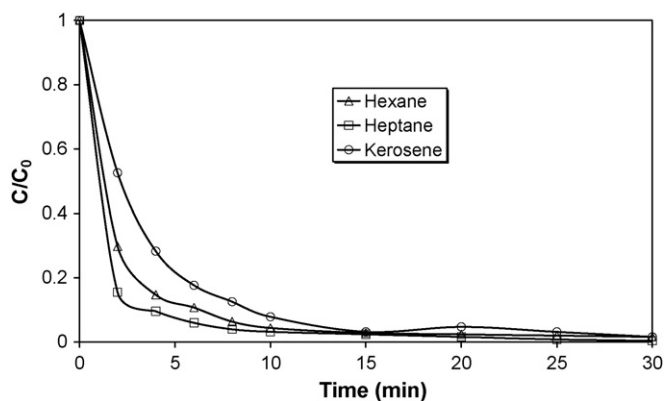


Fig. 9. Effect of diluent type on the extraction of CR (10 mg L^{-1}) by ELM (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (dye solution) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 4% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; internal phase concentration (Na_2CO_3): 0.1N; sulfuric acid concentration in the feed phase: 0.1N).

efficiency increases with the increase of CR concentration from 5 to 20 mg L^{-1} . This may be attributed to an increase in the driving force, the concentration gradient, with the increase in the initial dye concentration. For dye concentrations higher than 20 mg L^{-1} ($20\text{--}100 \text{ mg L}^{-1}$), the extraction percentage decreased. The saturation of the internal droplets in the peripheral region of the emulsion is attained more rapidly for high dye concentrations in the external phase. When the solute concentration is high, the dye must diffuse through the membrane phase to the more inner region of the globule to enter in the internal phase. This suggests that the mass transfer resistance in the emulsion globule is important [12]. Additionally, the necessary time for extraction increases by increasing the external phase concentration.

3.2.11. Effect of salt

In water, salt is present in a wide range of concentrations depending on the source and the quality of the water. To understand the influence of salt (sodium chloride) on CR extraction, feed solution with different concentrations of sodium chloride were prepared and tested. Experiments were conducted in the same operating conditions as mentioned previously. The effect of salt

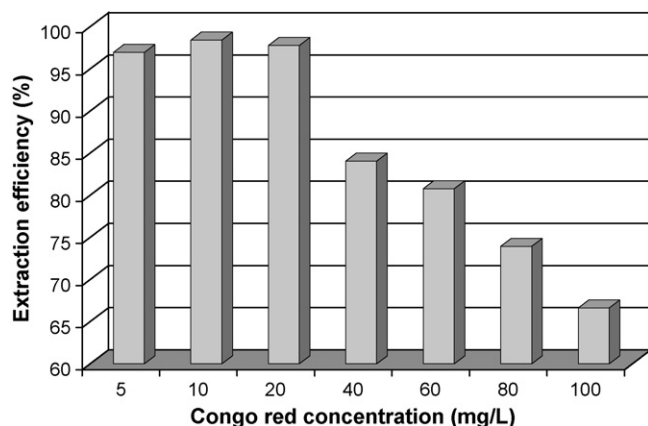


Fig. 10. Effect of CR concentration on the extraction efficiency (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (dye solution) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 4% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; internal phase concentration (Na_2CO_3): 0.1N; sulfuric acid concentration in the feed phase: 0.1N; diluent: hexane; contact time: 30 min).

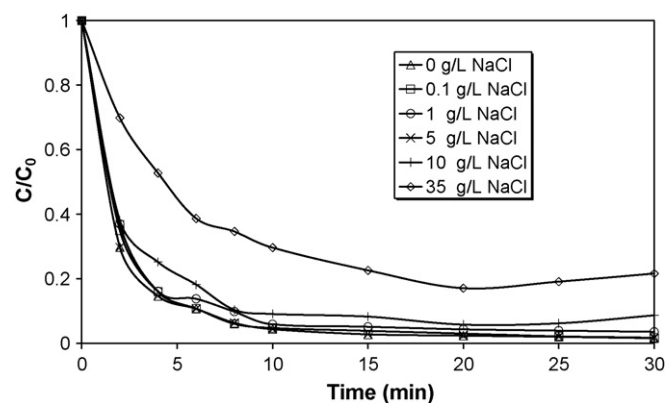


Fig. 11. Effect of salt (NaCl) on the extraction of CR (10 mg L^{-1}) by ELM (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (dye solution) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 4% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; internal phase concentration (Na_2CO_3): 0.1N; sulfuric acid concentration in the feed phase: 0.1N; diluent: hexane).

concentration (ionic strength) in the external aqueous solution on the degree of CR removal was analyzed over salt (NaCl) concentration range from 0 to 35 g L^{-1} . Fig. 11 illustrates the influence of sodium chloride concentration on the extraction of CR. As observed, both the rate and efficiency of extraction were not affected by the increase in sodium chloride concentration up to 5 g L^{-1} . At higher salt concentration ($10\text{--}35 \text{ g L}^{-1}$), the extraction efficiency gradually decreased.

3.2.12. Extraction of anthraquinonic dye Acid Blue 25

Optimum experimental conditions obtained from the earlier experiments are summarized as: emulsion volume: 50 mL; external phase (dye solution) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 4% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; internal phase concentration (Na_2CO_3): 0.1N; diluent: hexane; concentration of H_2SO_4 in the external phase: 0.1N.

The extraction kinetics of an anthraquinonic dye, Acid Blue 25 (AB25), in aqueous solution at the optimum operating conditions is illustrated in Fig. 12. Anthraquinonic dyes represent the second most important class of commercial dyes after azo-compounds and

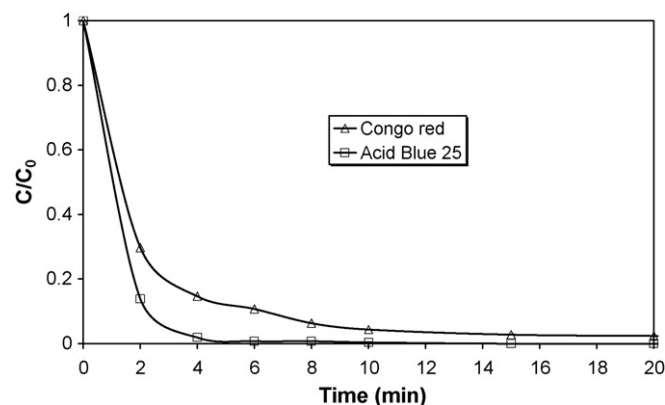


Fig. 12. Extraction kinetics of CR and AB25 by ELM (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (dye solution) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 4% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; internal phase concentration (Na_2CO_3): 0.1N; sulfuric acid concentration in the feed phase: 0.1N; diluent: hexane; dye concentration: 10 mg L^{-1}).

are mainly used for dyeing wool, polyamide and leather. AB25 was chosen because of its known wide applications (wool, nylon, silk, paper, ink, aluminum, detergent, wood, fur, cosmetics and biological stain) and it often serves as a model compound for removing anthraquinonic dyes from aqueous solutions. From Fig. 12, it was clear that the degree of dye removal increases gradually with increasing contact time and reached a plateau afterward. After only 4 min of contact time, extraction efficiency was 98%. A total removal of AB25 was attained after 10 min.

3.3. Stripping

The membrane phase is recovered for reuse and the solute retrieved from the internal phase by demulsification. Demulsification may be achieved chemically or by heat treatment. Electrostatic coalescence has been used extensively for the demulsification of W/O emulsion. In this work, demulsification was performed by adding 10 mL of tert-butyl alcohol.

Stripping efficiency was calculated using Eq. (2) determined by mass balance:

$$\text{Stripping efficiency (\%)} = \frac{C_{\text{Fint}} V_{\text{Fint}}}{C_{0\text{ext}} V_{0\text{ext}} - C_{\text{Fext}} V_{\text{Fext}}} \times 100 \quad (2)$$

where C_{Fint} is the final concentration of dye in the internal phase (mg L^{-1}), $C_{0\text{ext}}$ is the initial concentration of dye in the external phase (mg L^{-1}), C_{Fext} is the final concentration of dye in the external phase (mg L^{-1}), V_{Fint} is the final volume of the internal phase (mL), $V_{0\text{ext}}$ is the initial volume of the external phase (mL), and V_{Fext} is the final volume of the external phase (mL).

3.3.1. Effect of internal phase concentration

In order to improve the regeneration of membrane and to concentrate CR in the aqueous internal phase, the influence of sodium carbonate concentration on the stripping efficiency was studied. The effect of the concentration of sodium carbonate in the internal phase on the stripping of CR was illustrated in Fig. 13. It was observed that the stripping efficiency increased with an increase in sodium carbonate concentration up to 0.1N, above which stripping performance decreased. Thus, the best concentration of sodium carbonate in the internal phase is 0.1N due to the very good stripping efficiency (99.9%) and excellent emulsion stability.

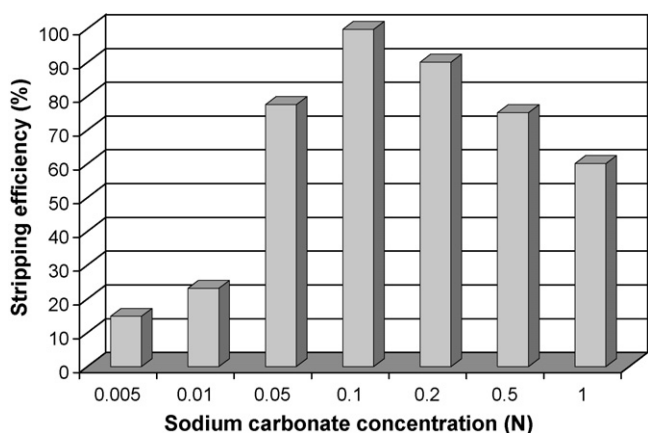


Fig. 13. Effect of sodium carbonate concentration in the internal aqueous phase on the stripping of CR (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (dye solution) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 4% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; internal phase concentration (Na_2CO_3): 0.1N; sulfuric acid concentration in the feed phase: 0.1N; diluent: hexane; dye concentration: 10 mg L^{-1}).

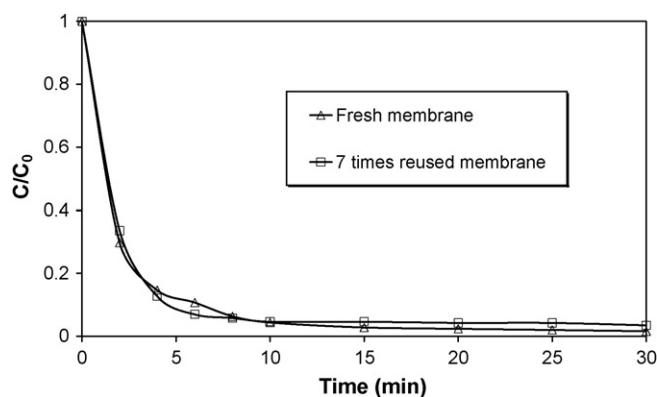


Fig. 14. Extraction kinetics of CR (10 mg L^{-1}) by ELM using fresh membrane and 7 times reused membrane (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (dye solution) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 4% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; internal phase concentration (Na_2CO_3): 0.1N; sulfuric acid concentration in the feed phase: 0.1N; diluent: hexane).

3.4. Reuse of recovered membrane

In this work, it was found that addition of tert-butyl alcohol immediately dissolved the spent emulsion. When the recovered membrane was emulsified with fresh sodium carbonate solution (0.1N), meta-stable W/O emulsion was formed. This recovered membrane phase was then used in subsequent experiments. The recovery of the membrane phase was total by this process. The removal of CR was not decreased up to seven runs (Fig. 14). Emulsion was stable during these runs and there is no swelling of the W/O emulsion.

4. Conclusion

An emulsion liquid membrane was developed to extract and concentrate anionic dyes from aqueous solutions. The present work shows that:

- The operational conditions conducting to an excellent stability of the W/O emulsion were: emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 4% (w/w); volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; internal phase concentration (Na_2CO_3): 0.1N; volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; diluent: hexane.
- The extraction of CR was influenced by a number of variables like surfactant concentration, stirring speed, acid concentration of the feed solution and volume ratios of internal phase to organic phase and of emulsion to feed solution.
- Under the best operating conditions, the extraction of CR was not decreased in the presence of NaCl up to 5 g L^{-1} . At higher salt concentration ($10\text{--}35 \text{ g L}^{-1}$), the extraction efficiency gradually decreased.
- At the optimum experimental conditions, total removal of anthraquinonic dye AB25 was attained after 10 min.
- The best sodium carbonate concentration in the internal phase that conducted to excellent stripping efficiency (>99%) and emulsion stability was 0.1N.
- The recovery of the membrane phase was total and the extraction of dye was not decreased up to seven runs.
- ELM technique is a promising alternative to conventional methods and should increase awareness of the potential for recovery of anionic dyes.

Acknowledgement

This work was financially supported by the Ministry of Higher Education and Scientific Research of Algeria (Project No. J0101120090018).

References

- [1] G. Muthuraman, K. Palanivelu, Transport of textile dye in vegetable oils based supported liquid membrane, *Dyes Pigments* 70 (2006) 99–104.
- [2] G. Muthuraman, K. Palanivelu, Transport of textile anionic dyes using cationic carrier by bulk liquid membrane, *J. Sci. Ind. Res.* 64 (2005) 529–533.
- [3] M. Djenouhat, O. Hamdaoui, M. Chiha, 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 1. Membrane stability, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 636–641.
- [4] M. Djenouhat, O. Hamdaoui, M. Chiha, 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.* 63 (2008) 231–238.
- [5] C. Das, M. Rungta, G. Arya, S. DasGupta, S. De, Removal of dyes and their mixtures from aqueous solution using liquid emulsion membrane, *J. Hazard. Mater.* 159 (2008) 365–371.
- [6] N. Hajarabeevi, I.M. Bilal, D. Easwaramoorthy, K. Palanivelu, Facilitated transport of cationic dyes through a supported liquid membrane with D2EHPA as carrier, *Desalination* 245 (2009) 19–27.
- [7] G. Mishra, M. Tripathy, A critical review of the treatment for decolorization of textile effluent, *Colourage* 40 (1993) 35–38.
- [8] R.-S. Juang, K.-H. Lin, Ultrasound-assisted production of W/O emulsions in liquid surfactant membrane processes, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 238 (2004) 43–49.
- [9] L. Yang, Z. Zhang, Y. Guo, X. Gao, H. Takeuchi, Uranium(VI) extraction by liquid surfactant membrane with N-alkylcaprolactams as a carrier, *Sep. Purif. Technol.* 47 (2005) 88–94.
- [10] P.S. Kulkarni, V.V. Mahajani, Application of liquid emulsion membrane (LEM) process for enrichment of molybdenum from aqueous solutions, *J. Membr. Sci.* 201 (2002) 123–135.
- [11] M. Chiha, M.H. Samar, O. Hamdaoui, Extraction of chromium(VI) from sulphuric acid aqueous solutions by a liquid surfactant membrane (LSM), *Desalination* 194 (2006) 69–80.
- [12] S.C. Lee, J.H. Chang, B.S. Ahn, W.K. Lee, Mathematical modeling of silver extraction by an emulsion liquid membrane process, *J. Membr. Sci.* 114 (1996) 171–185.



Extraction of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane

Attef Dâas, Oualid Hamdaoui*

Laboratory of Environmental Engineering, Department of Process Engineering, Faculty of Engineering, University of Annaba, P.O. Box 12, 23000 Annaba, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 September 2009

Received in revised form 8 November 2009

Accepted 14 November 2009

Keywords:

Extraction
Bisphenol A
Emulsion liquid membrane
Stability
Stripping

ABSTRACT

In this work, the extraction of bisphenol A (BPA), an endocrine disrupting compound, from aqueous solutions by emulsion liquid membrane (ELM) was studied. Liquid membrane consists of a diluent (hexane) and a surfactant (Span 80). 0.05N sodium hydroxide solution was used as internal aqueous phase. Effects of experimental conditions that affect the stability such as surfactant concentration, emulsification time, internal phase concentration and volume ratio of internal phase to membrane phase was investigated. The important variables governing the permeation of BPA were examined. These variables are sulfuric acid concentration in external phase, acid type in external phase, internal phase concentration, type of internal phase, surfactant concentration, stirring speed, volume ratio of internal phase to membrane phase, treatment ratio, BPA concentration, diluent type and presence of salt. This study also investigated the effect of NaOH concentration in the internal phase on the stripping of BPA. The results showed that by appropriate selection of the extraction and stability conditions, it was possible to extract nearly all of BPA molecules from the feed solution even in the presence of high concentration of salt. Under optimum conditions, very good stripping efficiency (98%) can be achieved.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Several xenobiotic compounds known as endocrine disrupting chemicals (EDCs), which can alter the normal functions of the endocrine system of aquatic fauna, other wildlife and humans, have been detected in the aquatic environment [1–9]. Bisphenol A (BPA: 2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane), an alkylphenolic compound, is a principle monomer in the production of polycarbonates, epoxy resins, and other plastics [8–10]. Levels of BPA have been found in different matrices such as body fluids, canned food and environmental samples as wastewaters. BPA is suspected to enter rivers, streams and surface waters from effluents of facilities that manufacture epoxy and polycarbonate plastics and elution from the products containing BPA [11,12]. It is present in surface waters, as well as industrial wastewaters at concentrations that are of environmental concern and present a risk to humans and animals [13,14]. It is antioxidant, non-biodegradable and highly resistant to chemical degradation. BPA has been reported to interact with the humans and wildlife and show adverse effect [15]. Therefore, BPA has been identified as an endocrine disrupting chemical by the U.S. Environmental Protection Agency (EPA), World Wide Fund for Nature (WWF) [16,17] and is becoming a social issue of increasing interest in the public [18–20].

To some extent, BPA can be eliminated through traditional physical, chemical, or biological treatments. Nevertheless, because of its estrogenic action, and the fact that chlorination disinfection processes can lead to products with higher endocrine disrupting effect and/or toxicity [21–23], BPA should be efficiently removed from wastewater and water sources.

Since its invention, emulsion liquid membranes (ELMs) have been used to separate a variety of solutes from aqueous solutions. ELM could be competitive when the targeted species is present at low concentrations in the aqueous solution. In the ELM process, both extraction and stripping steps are combined in one stage, which leads to simultaneous purification and concentration of the solute. Although the ELM technique has several advantages over other physicochemical techniques, some problems remain to be solved in order to apply the ELM to a practical process. The major problem associated with emulsion liquid membranes is emulsion stability. Stability of the emulsion globules (due to membrane rupture) is known as one of the most serious problems in the application of the liquid surfactant membrane to industrial separation. The membrane breakage includes rupture of the emulsion, leading to loss of internal phase. The main factors affecting the emulsion stability encompass membrane formulation, method of emulsion preparation and the condition under which the emulsion is contacted with a reactant phase.

In spite of the excellent extraction capabilities, to the best of our knowledge, no work has been done on the extraction of BPA from aqueous phase by ELM. In this study, ELM system was developed for the extraction of BPA from aqueous solutions. Experiments

* Corresponding author. Tel.: +213 771 598 509.

E-mail addresses: ohamdaoui@yahoo.fr, oualid.hamdaoui@univ-annaba.org (O. Hamdaoui).

were carried out regarding the membrane stability and the optimum conditions of BPA extraction. Attention was given mainly to the emulsion stability: emulsification time, surfactant and internal phase concentrations and volume ratio of internal phase to organic phase was studied. The effects of operating conditions such as sulfuric acid concentration in external phase, acid type in external phase, internal phase concentration, type of internal phase, surfactant concentration, stirring speed, volume ratio of internal phase to organic phase, treatment ratio (volume ratio of emulsion to external phase), BPA concentration, diluent type and presence of salt on the permeation of BPA by ELM were examined. The possibility of stripping the solute was evaluated.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Analytical reagent grade chemicals and distilled water were used throughout this study. The liquid membrane phase is composed of a surfactant and a diluent. The surfactant is sorbitan monooleate which is a product of Fluka and commercially known as Span 80. The used diluents were procured from VWR and Sigma. Hydrochloric acid, sulfuric acid, perchloric acid, sodium hydroxide, ammonia, sodium carbonate, tert-butyl alcohol and all other chemicals were purchased from Sigma and were used directly as received from the manufacturer.

2.2. Feed solution preparation

BPA stock solutions were prepared by dissolving analytical grade BPA, purchased from Sigma, in distilled water. Feed solutions were prepared by addition of an acid solution into aqueous solution containing appropriate amount of BPA. BPA concentrations were analyzed by a UV–visible spectrophotometer (Jenway 6405). BPA feed solutions from a known amount of BPA stock solution were diluted with distilled water to a given concentration.

2.3. Membrane preparation

Internal aqueous standard solutions were prepared by taking the required amount of alkaline solution (NaOH, NH₄OH or Na₂CO₃) in distilled water. The organic membrane phase was prepared by dissolving the appropriate amount of Span 80 as a surfactant in hexane under a gentle mixing by a magnetic stirrer. The emulsion was prepared by mixing the internal aqueous solution with the organic membrane phase using a high-speed mixer for a fixed mixing time. The volume ratio of internal aqueous phase to organic phase was changed from 1/2 to 2/1.

2.4. Membrane stability

Membrane stability tests were conducted in the experimental setup shown in Fig. 1. In a 1 L cylindrical jacketed glass vessel that was attached to an overhead mechanical stirrer, a certain volume of the prepared W/O emulsion (membrane solution and stripping solution) was added to a volume of external aqueous solution (distilled water). The agitator used was a 45° pitch four blades down pumping impeller (diameter 5 cm). The content of the vessel was stirred in order to disperse the W/O emulsion in the external phase for different contact times to make the W/O/W double emulsions. The pH of the external phase was continuously measured in order to follow its evolution against time. The leakage of OH⁻ ions in the external phase increases the pH of the aqueous solution (distilled water) and indicates a rupture of the W/O emulsion.

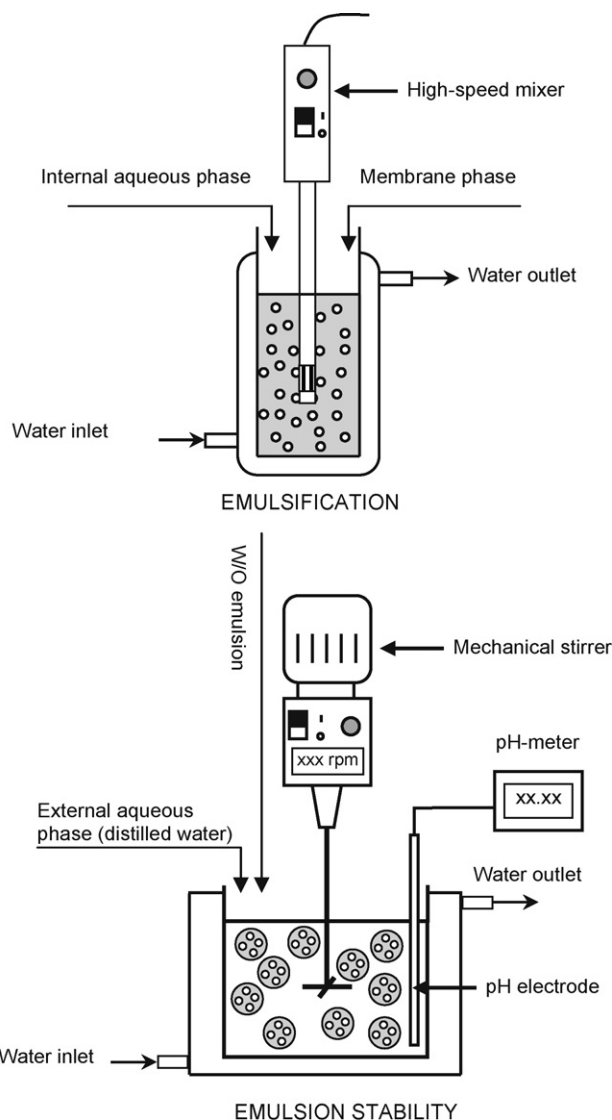


Fig. 1. Scheme of experimental device used for the study of membrane stability.

The important variables governing the stability of the membrane were investigated. Each experiment was performed twice at least and the mean values were presented.

2.5. BPA extraction

The three-phase dispersion (W/O/W) was stirred at 25 °C with a mechanic stirrer at 200 rpm (except when the effect of stirring speed was studied). A volume of the prepared W/O emulsion was added to 400 mL of external aqueous solution (BPA solution) in a 1 L cylindrical jacketed glass vessel that was attached to an overhead mechanical stirrer. The agitator used was a 45° pitch four blades down pumping impeller (diameter 5 cm). The content of the vessel was stirred in order to disperse the W/O emulsion in the external phase at variable speeds for different contact times to make the W/O/W double emulsions. The external phase solution was periodically sampled at various time intervals. The concentration of BPA in the solutions was determined by a UV–visible spectrophotometer set at the wavelength corresponding to maximum absorbance of BPA. Each experiment was performed twice at least and the mean values were presented.

2.6. Stripping

The double emulsion (W/O/W) is allowed to be spontaneously separated by gravity and the demulsification of W/O emulsion was achieved by adding 10 mL of 2-methyl-2-propanol (tert-butyl alcohol). The mixture (W/O emulsion and tert-butanol) was stirred and poured in a separating funnel. The membrane phase and the internal phase receiving the extracted BPA were separated by gravity in the separating funnel. The concentration of BPA in the internal aqueous phase was determined by using a UV-vis spectrophotometer. Each experiment was performed twice at least and the mean values were presented.

2.7. Analysis

A well-known procedure for determining BPA concentrations, based on Beer's law calibration plots, was applied using a UV-visible spectrophotometer (Jenway 6405). The wavelength resolution and the bandwidth were, respectively, 1 and 0.5 nm. The length of the optical path in suprasil quartz cell was 1 cm. The maximum absorption wavelength was determined as equal to 276 nm for the non-ionic form of BPA and 293 nm for the deprotonated form ($pK_{a1} = 9.6$ and $pK_{a2} = 10.2$) at higher pH values (≥ 12). Then, the calibration plot was constructed. The calibration was repeated five times during the period of measurements. The linearization of this plot usually provided determination coefficient close to 99.99%.

3. Results and discussion

3.1. Membrane stability

When the W/O emulsion is dispersed by stirring in the continuous aqueous solution, the emulsion must be sufficiently stable in order to extract BPA molecules into the internal aqueous droplets. In ELMs, emulsion globules are stabilized by a surfactant and the degree of extraction for a given solute into an internal phase is influenced by the stability of emulsion. The emulsion breakdown will result in a lowering of extraction efficiency and loss of the extracted species.

The stability of liquid membrane is one of the important factors affecting the removal of solute. Usually, a tracer method is used to determine the stability of liquid membrane [24]. In the present study, sodium hydroxide was used as the internal phase, the percentage of emulsion breakage (ε) was calculated using the following equation:

$$\varepsilon = \frac{V_S}{V_{\text{int}}} \times 100 \quad (1)$$

The emulsion breakage represents the ratio in percentage of the volume of internal phase leaked into the external phase by splitting (V_S) to the initial volume of the internal aqueous phase (V_{int}). The volume V_S is calculated by mass-balance (Eq. (2)):

$$V_S = V_{\text{Ext}} \frac{10^{\text{pH}_0-14} - 10^{\text{pH}-14}}{10^{\text{pH}_0-14} - C_{\text{OH}^-}^{\text{int}}} \quad (2)$$

where V_{Ext} is the initial volume of external phase, $C_{\text{OH}^-}^{\text{int}}$ the initial concentration of OH^- in the internal phase, pH_0 the initial pH of the external phase and pH is the external phase pH being in contact with the emulsion after a certain time of stirring.

The effects of surfactant concentration 1–6% (w/w); emulsification time 1–9 min; internal phase concentration 0.005–0.5 N NaOH; volume ratio of the internal aqueous phase to organic phase 1/2–2/1 on the stability of the prepared W/O emulsion were investigated.

3.1.1. Effect of surfactant concentration

Experiments were conducted for an emulsification time of 5 min, a stirring speed of 200 rpm, a concentration of internal phase (NaOH) of 0.05N, distilled water as external phase and volume ratios of organic phase to internal phase of 1/1 and of emulsion to external phase of 50/400.

In an ELM system, a surfactant added as an emulsifier in the liquid membrane phase affects not only the stability of the liquid membrane but also the swelling of the emulsion and the rate of solute extraction. The effect of surfactant concentration on the behavior of the emulsion stability was investigated. Fig. 2(a) shows the effect of surfactant concentration on the emulsion stability. It was observed that the W/O emulsion stability increases by increasing the surfactant concentration till 3% (w/w) then the emulsion stability gradually decreases. For surfactant concentration lower than 3% (w/w), the rupture of the emulsion is high, because this amount is insufficient for surrounding all the internal aqueous phase. Consequently, the amount of surfactant in the membrane phase must be minimal but it must be enough to stabilize the emulsion. Additionally, it is known that the increase of surfactant concentration leads to a higher viscosity of the W/O emulsion and does not favor the extraction kinetics [25]. The increase in amount of surfactant beyond 3% (w/w) decreased the emulsion stability. As the surfactant amount was increased, interfacial tension between the phases decreased which favors the formation of more fine droplets which produces more stable emulsion. Most of the surfactants tend to form aggregates in bulk of the solution above a particular concentration which is called as critical micelles concentration (CMC). The surfactant aggregates acts as reservoir for water and it promotes transport of water to external phase or internal phase (swelling or breakage) and ultimately it leads to affect the stability of emulsion. Therefore, it was decided to maintain 3% (w/w) surfactant concentration in all other experiments.

3.1.2. Effect of emulsification time

Experiments were conducted under the same conditions as mentioned previously, using a surfactant concentration of 3% (w/w) and varying the emulsification time from 1 to 9 min. The effect of emulsification time on emulsion stability is shown in Fig. 2(b). It indicates that the increase in emulsification time up to 5 min increased the stability of emulsion and further increase in emulsifying time decreased the stability. For insufficient emulsification time (<5 min), the breakage is high because the droplets have larger size, which leads easier coalescence. In contrast, for longer emulsification time, the breakage was increased due to high internal shearing leading to a very high number of small droplets by volume unit, which is conducive to their diffusion into external phase. Thus, an emulsification time of 5 min was selected for further studies in this work.

3.1.3. Effect of internal phase concentration

The influence of sodium hydroxide concentration (0.005–0.5N) in the aqueous internal phase on the emulsion stability at optimum emulsification time (5 min) and surfactant concentration (3%, w/w) was investigated under the previously described experimental conditions. Fig. 2(c) shows the effect of internal phase concentration on emulsion stability. From this figure, it can be noted that when the sodium hydroxide concentration increases from 0.005 to 0.05N, the stability of the emulsion increases, but decreases when the NaOH concentration is gradually increased from 0.05 to 0.5N. Low NaOH concentrations (0.005 and 0.01N) lead to high breakage because the ionic strength difference between internal and external phases is not sufficient conducting in high emulsion breakage. At higher NaOH concentrations, the decrease of the W/O emulsion stability may be due to the reaction of sodium hydroxide with Span 80, which results in a partial loss of its surfactant properties that

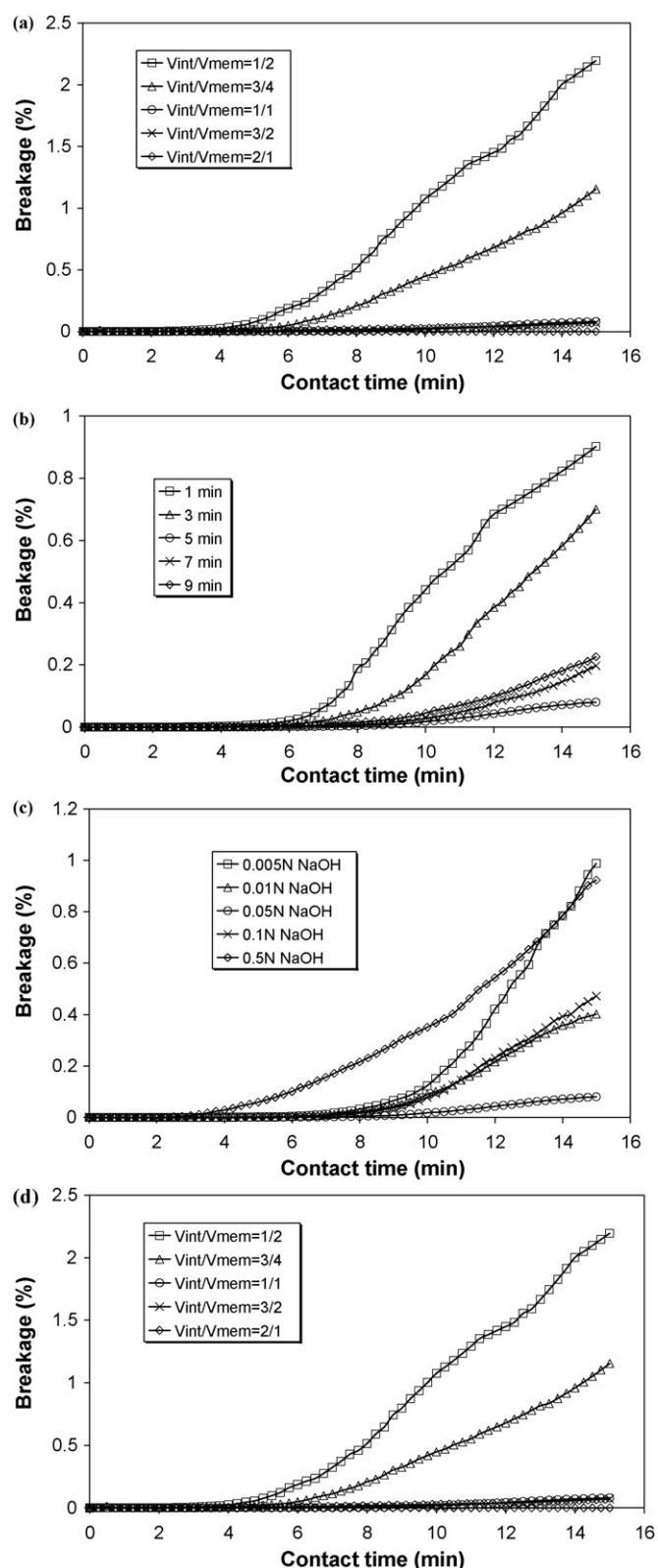


Fig. 2. (a) Effect of surfactant concentration on the W/O emulsion stability (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (distilled water) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; internal phase concentration (NaOH): 0.05N; diluent: hexane). (b) Effect of emulsification time on the W/O emulsion stability (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (distilled water) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 3% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; internal phase concentration (NaOH): 0.05N; diluent: hexane). (c) Effect of internal phase concentration (NaOH) on the W/O emulsion stability (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (distilled water) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 3% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; internal phase concentration (NaOH): 0.05N; diluent: hexane). (d) Effect of the volume ratio of internal aqueous phase to membrane phase on the W/O emulsion stability (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (distilled water) volume: 400 mL; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 3% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; internal phase concentration (NaOH): 0.05N; diluent: hexane).

consequently led to a destabilization of the emulsion. The concentration of the internal phase giving the weakest breakage (0.05N) was chosen in the present work.

3.1.4. Effect of the volume ratio of internal phase to membrane phase

The operating parameters used were identical to that used previously and the internal phase concentration was of 0.05N. The volume ratios of the stripping phase to membrane phase were varied between 1/2 and 2/1, by maintaining membrane volume constant. The effect of volume ratios of internal aqueous phase to organic phase on the W/O emulsion stability is presented in Fig. 2(d). It was observed that the emulsion stability increases with increasing the ratios from 1/2 to 2/1. Change in the stripping solution volume fraction not only leads to a change in all emulsion properties, but also results in an increase in the capacity of the emulsion to extract the solute [25]. An increase in the stripping solution volume fraction shifts the internal drop size distribution toward larger sizes and increases the emulsion viscosity. The increase of droplets diameter decreases the interfacial contact area between the emulsion and continuous phase and thereby decreases the extraction efficiency. Additionally, for higher volume ratios, the volume of organic phase is not enough for enclosing all the internal aqueous phase [26] and the dispersion of the W/O emulsion was more difficult. From these results and in order to obtain a uniform and homogeneous distribution of the internal phase droplets in the membrane space and a good dispersion of the emulsion in external phase, the volume ratio of internal phase to membrane phase of 1/1 was accepted as the best ratio.

3.2. Permeation

Since BPA is weakly acidic, the overall extraction was greatly affected by the external phase pH. When the pH was kept low, BPA is present in neutral protonated form. Strong basic agent used inside the emulsion droplets as internal stripping phase (NaOH) serves to convert neutral BPA, which had diffused through the liquid membrane, into disodium bisphenolate A. The latter compound, that is charged specie in basic aqueous phase, could not diffuse back to the external phase and thus was retained in the internal aqueous phase. However, the difference of electrolyte concentrations between the internal and external phases is increased by increasing NaOH concentration, which causes an osmotic pressure between these two phases. Water in the external phase is then transferred to the internal phase that results in swelling and breakage of the emulsion, and thus decreasing in removal efficiency. Therefore, sulfuric acid is used in the external phase in order to avoid swelling phenomenon and enhance the extraction efficiency.

The effects of various operational parameters such as sulfuric acid concentration in external phase, acid type in external phase, internal phase concentration, type of internal phase, surfactant concentration, stirring speed, volume ratio of internal phase to organic phase, treatment ratio (volume ratio of emulsion to exter-

0.05N; diluent: hexane). (c) Effect of internal phase concentration (NaOH) on the W/O emulsion stability (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (distilled water) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 3% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; diluent: hexane). (d) Effect of the volume ratio of internal aqueous phase to membrane phase on the W/O emulsion stability (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (distilled water) volume: 400 mL; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 3% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; internal phase concentration (NaOH): 0.05N; diluent: hexane).

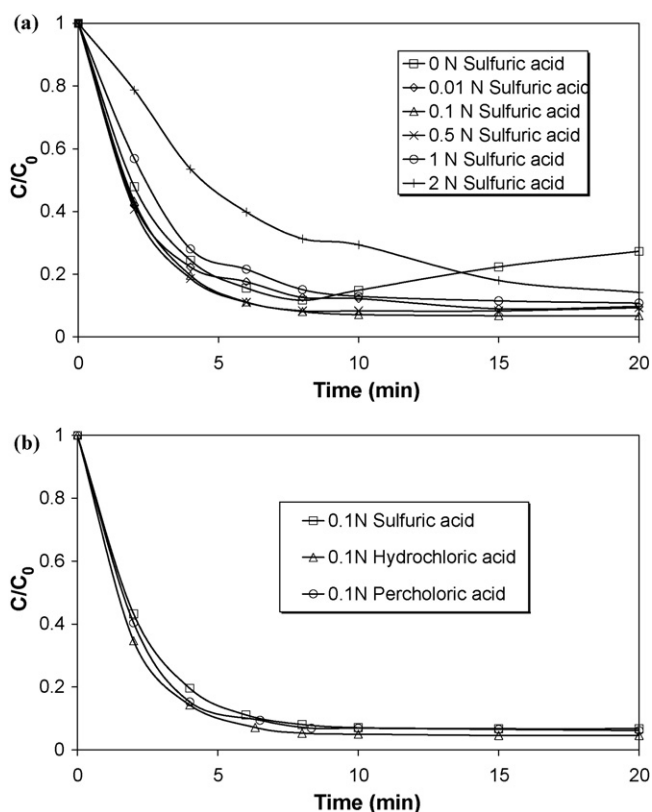


Fig. 3. (a) Effect of sulfuric acid concentration in the external phase on the extraction of BPA (20 mg L^{-1}) by ELM. (b) Effect of acid type in the external phase on the extraction of BPA (20 mg L^{-1}) by ELM (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (BPA solution) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 3% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; internal phase concentration (NaOH): 0.05N; diluent: hexane).

nal phase), BPA concentration in the feed phase, diluent type and presence of salt were studied in detail and optimum conditions for maximum percentage recovery of BPA were established. The results of above studies were reported and discussed below.

3.2.1. Effect of sulfuric acid concentration in external phase

In order to determine the influence of sulfuric acid concentration in external solution on extraction of BPA, the studies were conducted with various acid concentrations in the range 0.01–2.0N. The effect of sulfuric acid concentration on the kinetics of BPA extraction was shown in Fig. 3(a). From this figure, it was quite clear that the transport of BPA through ELM is dependent on the H^+ concentration in the external phase solution. BPA permeation increases up to 0.1N H_2SO_4 in the external phase, and a decrease in the extent of BPA transport is observed above 0.1N H_2SO_4 . Maximum extraction as well as maximum transport was achieved at 0.1N H_2SO_4 . However, at higher acid concentrations, BPA transport efficiency diminished appreciably as shown in Fig. 3(a). This might be due to the fact that at very high acid concentration the properties of the surfactant are reduced [27] that leads to a destabilization of the emulsion and a diminution in the extraction efficiency. It has been observed that in the absence of sulfuric acid, the phenomenon of swelling take place conducting to the breakage of the emulsion and thus decreasing in extraction efficiency. This transport of water from external phase to internal phase is mainly driven by the difference in osmotic pressure between the external and the internal phases. For further studies, it was decided to maintain the transport study using 0.1N H_2SO_4 .

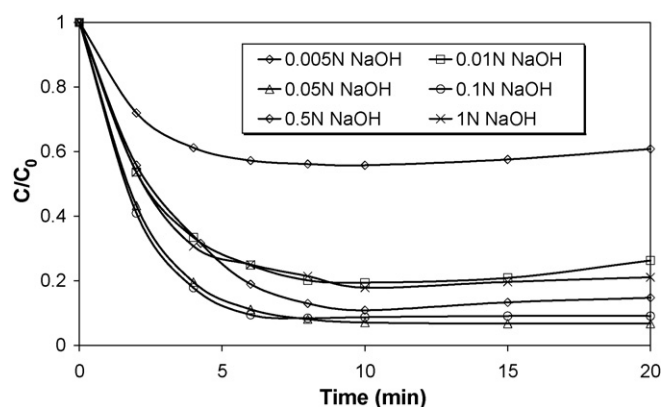


Fig. 4. Effect of internal phase concentration (NaOH) on the extraction of BPA (20 mg L^{-1}) by ELM (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (BPA solution) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 3% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; sulfuric acid concentration in the external phase: 0.1N; diluent: hexane).

3.2.2. Effect of acid type in external phase

The effect of type of the acids used in the external phase solution on the extraction efficiencies was investigated. Although in the preliminary experiments sulfuric acid solution was used as the external solution, other acids were also tested. In addition to sulfuric acid, hydrochloric acid and perchloric acid solutions were also studied for the extraction of BPA. Fig. 3(b) compares the extraction data of BPA for different acidic external solutions. It was observed from this figure that all the tested acids yielded near quantitative extraction. Thus, sulfuric acid was accepted as the best acid and was used as the external solution in the following experiments.

3.2.3. Effect of internal phase concentration

Stripping phase concentration plays an important role in the transport of solute from feed solution to stripping phase through ELM. A series of experiments was carried out in the range from 0.005 to 1N to investigate the influence of sodium hydroxide concentration in internal aqueous solution on BPA transfer. Fig. 4 shows the influence of the concentration of sodium hydroxide as the internal stripping phase on the extent of BPA extraction. It was found that the extraction increased when the concentration of sodium hydroxide in the internal phase increased from 0.005 to 0.05N. However, further increases in the concentration reduced the level of BPA extraction. It was expected that increasing the amount of sodium hydroxide in the internal phase decreased the difference of densities and increased the emulsion viscosity. The increasing of emulsion viscosity reflected in an increasing in the size of drops. In all experiments, essentially no emulsion swell was observed. Additionally, at higher NaOH concentrations, the decrease of the W/O emulsion stability may be due to the reaction of sodium hydroxide with Span 80, which results in a partial loss of its surfactant properties that consequently led to a destabilization of the emulsion and diminution of the extraction performance. Therefore, sodium hydroxide concentration of 0.05N was chosen as the best internal phase concentration.

3.2.4. Effect of type of internal phase

The influence of internal phase composition to obtain an efficient ELM system was investigated. A lot of stripping solutions can be used for ELM systems. The selection of suitable internal aqueous phase is considered to be one of the key factors for an effective ELM system. Although in the preliminary experiments sodium hydroxide solution was used as the internal aqueous phase, other alkaline substances were also tested. In addition to sodium

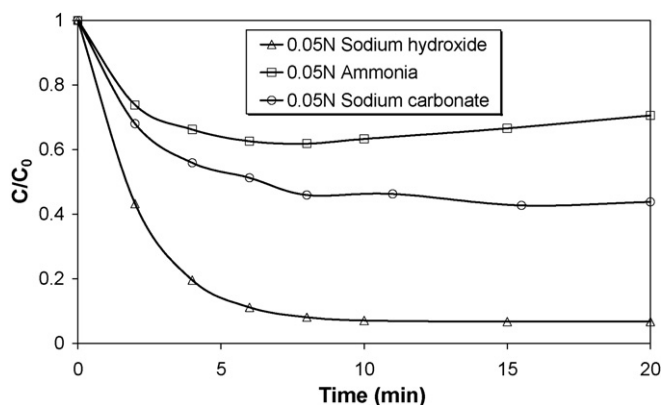


Fig. 5. Effect of type of internal phase on the extraction of BPA (20 mg L^{-1}) by ELM (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (BPA solution) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 3% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; sulfuric acid concentration in the external phase: 0.1N; diluent: hexane).

hydroxide, sodium carbonate and ammonia solutions were also studied for the extraction of BPA. The obtained results were shown in Fig. 5. It was found that sodium hydroxide solution as internal aqueous phase gives higher extraction efficiency and more stable emulsion. Therefore, sodium hydroxide solution was selected as the best internal aqueous phase.

3.2.5. Effect of surfactant concentration

It is very important to ascertain the effect of surfactant concentration on the behavior of BPA extraction by ELM. Too little surfactant renders the membrane weak, while an increase in surfactant concentration leads to larger diffusional resistance. In order to examine the influence of surfactant concentration, concentration of Span 80 in the membrane phase was varied between 1 and 7% (w/w). Fig. 6 shows the effect of surfactant concentration on the BPA transport. It was observed that, when the surfactant concentration was 1% (w/w), there was severe membrane rupture leading to poor extraction, but increasing the surfactant concentration to 3% (w/w) resulted in a stable membrane throughout the duration of the experiment with negligible leakage. Excessive amount of surfactant (>3%, w/w) decreases the removal efficiency. This could be attributed to a number of possible factors caused by high interfacial occupancy of the surfactant that includes decrease in BPA

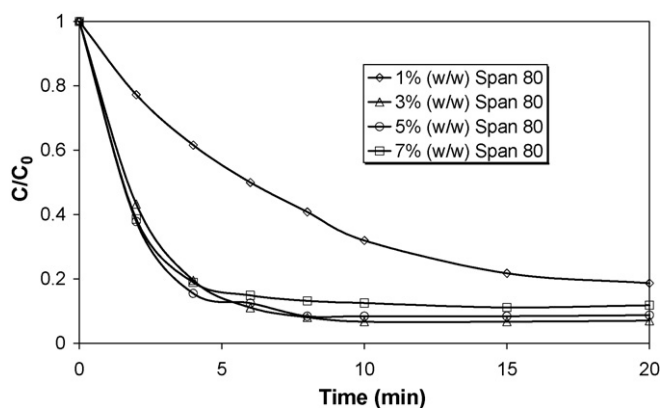


Fig. 6. Effect of surfactant concentration on the extraction of BPA (20 mg L^{-1}) by ELM (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (BPA solution) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; internal phase concentration (NaOH): 0.05N; sulfuric acid concentration in the external phase: 0.1N; diluent: hexane).

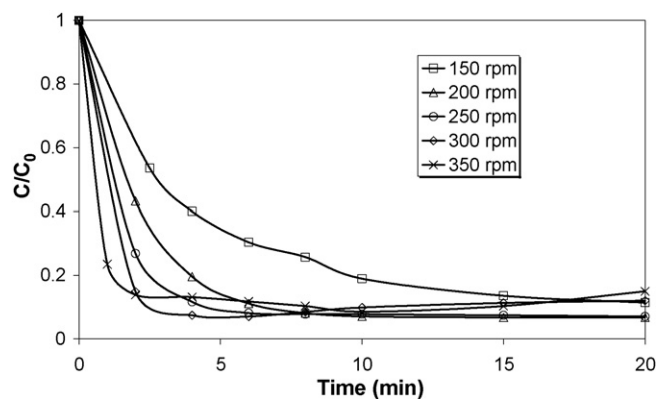


Fig. 7. Effect of stirring speed on the extraction of BPA (20 mg L^{-1}) by ELM (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (BPA solution) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; concentration of Span 80: 3% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; internal phase concentration (NaOH): 0.05N; sulfuric acid concentration in the external phase: 0.1N; diluent: hexane).

extraction at the membrane phase–feed phase interface, increase in interfacial viscosity and decrease in movement of inner droplets within the emulsion globule [28]. Hence, in order to obtain better overall mass transfer, it was decided to maintain 3% (w/w) surfactant concentration in all other experiments.

3.2.6. Effect of stirring speed

Higher stirring rates lead to the formation of smaller sized globules, thereby increasing the interfacial area between the continuous phase and the membrane phase, leading to an increase in the rates of mass transfer. Higher stirring speeds can also lead to more swelling and globule rupture. The effect of stirring speed on the removal of BPA by ELM was presented in Fig. 7. For the lower stirring speed (150 rpm), the extraction efficiency was low because of the formation of larger emulsion globules involving a decrease of the area for mass transfer. By increasing the stirring speed from 150 to 200 rpm, the shear force, which acts on the emulsion globules, increases and this makes the globules smaller; thus by increasing the agitation speed, the area for mass transfer increases and the extraction efficiency increases. From this figure, it was also observed that increasing stirring speed from 200 to 300 rpm increased the rate of transport during the first 4 min. This was due to an increase in the mass transfer coefficient in the aqueous external phase (between the emulsion globules and the aqueous solution). However, further increases in stirring time resulted in a reduction of the extraction level. Increasing the stirring speed above a critical value not only decreases the extraction efficiency, but also affects the stability of the emulsion and makes the emulsion unstable.

Some researchers [29–31] have indicated that the osmotic swelling of the membrane increases by increasing the stirring speed. In the present work, for higher stirring speed (300 and 350 rpm), it has been observed that the phenomenon of swelling take place. Consequently, 200 rpm was recommended as the most appropriate stirring speed.

3.2.7. Effect of volume ratio of internal phase to membrane phase

The volume ratio of aqueous internal phase to organic phase has a significant effect on extraction using ELMs. Change in the internal phase volume fraction not only leads to a change in the emulsion properties, but also results in an increase in the capacity of the emulsion to extract the solute. The effect of the volume ratio of internal aqueous phase to organic phase on extraction of BPA, by maintaining membrane volume constant, is depicted in Fig. 8. From this figure, it was observed that for ratios of 1/2, 3/4 and 1/1, extrac-

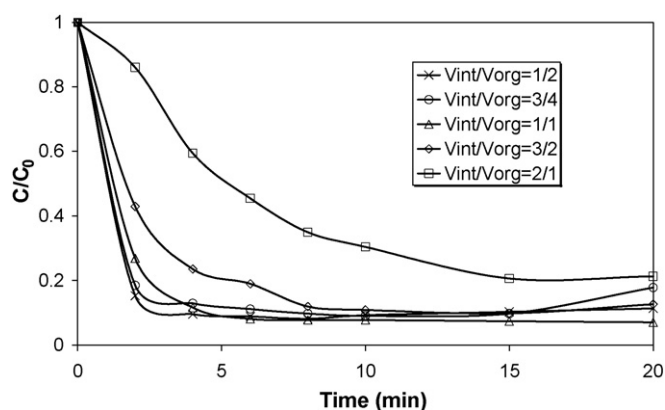


Fig. 8. Effect of volume ratio of internal phase to organic phase on the extraction of BPA (20 mg L^{-1}) by ELM (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (BPA solution) volume: 400 mL; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 3% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; internal phase concentration (NaOH): 0.05N; sulfuric acid concentration in the external phase: 0.1N; diluent: hexane).

tion rate within the first 2 min decreases with an increase in phase ratio and then the maximum extraction efficiency was reached with phase ratio of 1/1. Beyond the ratio of 1/1, a further increase in the volume of internal aqueous solution decreases both the rate and efficiency of extraction. This may be due to an increase of the emulsion viscosity and also an increase of the diameter of internal droplets [29,32]. The increase of droplets diameter decreases the interfacial contact area between the emulsion and feed solution and thereby decreases the extraction efficiency. Additionally, for higher volume ratios, the volume of membrane solution is not enough for enclosing all the stripping solution [26]. Thus, in order to obtain a uniform and homogeneous distribution of the stripping solution droplets in the membrane solution, the volume ratio of internal aqueous phase to membrane phase of 1/1 was selected as the best volume ratio.

3.2.8. Effect of treatment ratio (volume ratio of emulsion to external phase)

The treatment ratio, defined as the volume ratio of emulsion phase to the aqueous external solution, plays an important role in determining the effectiveness of ELMs. Experiments were performed to study the influence of treatment ratio on the extraction of BPA. The treatment ratio was varied from 10/400 to 200/400. The effect of the volume ratio of W/O emulsion to external aqueous phase on the extraction of BPA is shown in Fig. 9. It was found that at a treatment ratio of 50/400, the performance recovery of solute in external phase was high and further increase in treatment ratio decreased the extraction efficiency. It is evident that the decrease of volume ratio of emulsion to the feed solution leads to a decrease in the extraction efficiency. Additionally, the influence of the volume ratio of emulsion to the external feed solution on the stability was not significant, because the breakage increases very slightly with an increase of this volume ratio [32,33]. The lower treatment ratio means less emulsion is required to extract the solute, which is desirable from a processing point of view to ensure maximum enrichment with respect to the feed phase. Consequently, in order to ensure a good dispersion of emulsion in the feed solution and to enhance the concentration of the solute in the internal aqueous phase, volume ratio of emulsion to external feed solution of 50/400 was selected as the best treatment ratio.

3.2.9. Effect of BPA concentration

In order to investigate the influence of solute concentration in feed phase, BPA concentrations were varied from 5 to 80 mg L^{-1} .

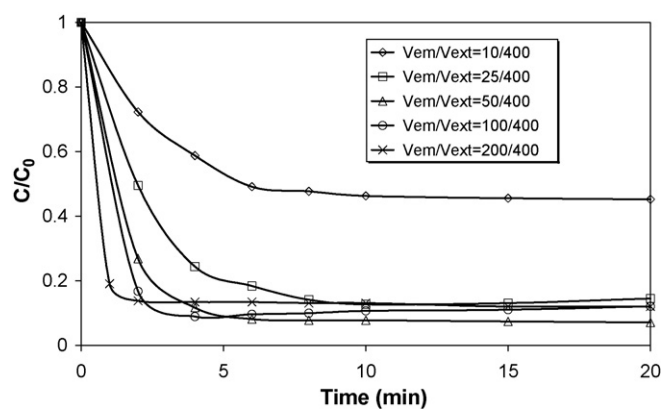


Fig. 9. Effect of volume ratio of emulsion to external phase on the extraction of BPA (20 mg L^{-1}) by ELM (experimental conditions—external phase (BPA solution) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 3% (w/w); internal phase concentration (NaOH): 0.05N; sulfuric acid concentration in the external phase: 0.1N; diluent: hexane).

The obtained results were shown in Table 1. The removal efficiency increases with the increase of BPA concentration up to a maximum value beyond 60 mg L^{-1} . This may be attributed to an increase in the driving force, the concentration gradient, with the increase in the initial solute concentration. When initial BPA concentration is low, most of the solute diffusing within the emulsion globule is stripped by the internal aqueous phase droplets, which are situated in the peripheral regions of the emulsion globule. When initial BPA concentration increases, the peripheral droplets get rapidly exhausted, necessitating the solute to permeate deeper within the globule prior to getting stripped. Therefore, an increase in initial BPA concentration also corresponds to an increase in diffusional path lengths. This suggests that the mass transfer resistance in the emulsion globule is important [34]. Additionally, the necessary time for extraction increases by increasing the external phase concentration.

3.2.10. Effect of diluent type

The viscosity of the diluent is the main determinant of the thickness and permeability of the membrane for the solute. It is recognized that the organic diluent influences the performance of an emulsion liquid membrane process. The permeation behavior of BPA using hexane, heptane and kerosene as diluent is presented in Fig. 10. This figure shows that hexane and heptane provided better extraction performances than kerosene. This behavior is due to the viscosities of hexane (0.200 mPa s) and heptane (0.387 mPa s) that are much lower than that of kerosene (1.383 mPa s), which conducted to higher rate of transfer. On the other hand, the W/O emulsion prepared using hexane or heptane is much more stable than that produced using kerosene.

3.2.11. Effect of salt

In water, salt is present in a wide range of concentrations depending on the source and the quality of the water. To understand the influence of salt (sodium chloride) on BPA extraction,

Table 1

Effect of BPA concentration on the extraction efficiency (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (BPA solution) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 3% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; internal phase concentration (NaOH): 0.05N; sulfuric acid concentration in the external phase: 0.1N; diluent: hexane).

BPA concentration (mg L^{-1})	5	10	20	40	60	80
Extraction efficiency (%)	76.0	84.5	93.3	94.7	96.4	96.5

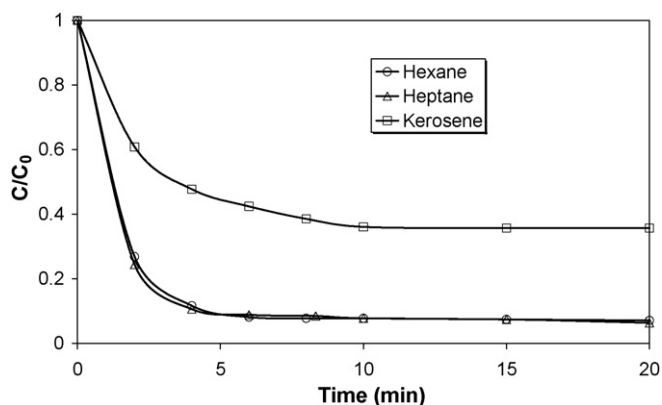


Fig. 10. Effect of diluent type on the extraction of BPA (20 mg L^{-1}) by ELM (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (BPA solution) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 3% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; internal phase concentration (NaOH): 0.05N sulfuric acid concentration in the external phase: 0.1N).

feed solution with different concentration of sodium chloride were prepared and tested. Experiments were conducted in the same operating conditions as mentioned previously. The effect of salt concentration (ionic strength) in the external aqueous solution on the degree of BPA removal was analyzed over salt (NaCl) concentration range from 0 to 35 g L^{-1} . Fig. 11 illustrates the influence of sodium chloride concentration on the extraction of BPA. As observed, both the rate and efficiency of extraction were not affected by the increase in sodium chloride concentration. At higher sodium chloride concentration (35 g L^{-1}), the extraction efficiency slightly decreases.

3.3. Stripping

The membrane phase is recovered for reuse and the solute retrieved from the internal phase by demulsification. Demulsification may be achieved chemically or by heat treatment. Electrostatic coalescence has been used extensively for the demulsification of W/O emulsion. In this work, demulsification was performed by adding 10 mL of tert-butyl alcohol.

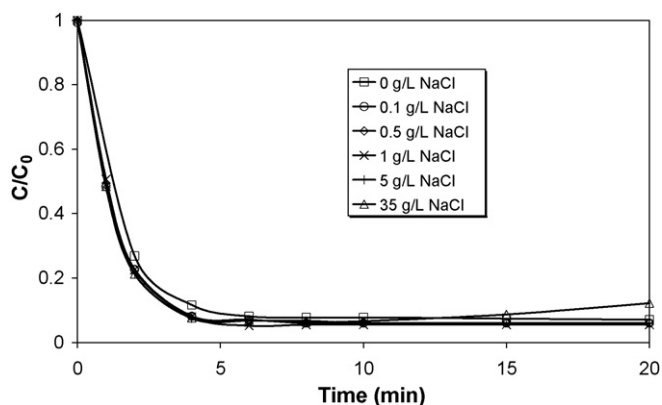


Fig. 11. Effect of salt concentration on the extraction of BPA (20 mg L^{-1}) by ELM (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (BPA solution) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 3% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; internal phase concentration (NaOH): 0.05N; sulfuric acid concentration in the external phase: 0.1N; diluent: hexane).

Table 2

Effect of sodium hydroxide concentration in the internal aqueous phase on the stripping of BPA (experimental conditions—emulsion volume: 50 mL; external phase (BPA solution) volume: 400 mL; volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 3% (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; internal phase concentration (NaOH): 0.05N; sulfuric acid concentration in the external phase: 0.1N; diluent: hexane; BPA concentration: 20 mg L^{-1}).

NaOH concentration (N)	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5	1
Stripping efficiency (%)	27.3	35.1	98.0	88.5	75.2	60.1

Stripping efficiency was calculated using Eq. (3) determined by mass-balance:

$$\text{Stripping efficiency (\%)} = \frac{C_{\text{Fint}}V_{\text{Fint}}}{C_{0\text{ext}}V_{0\text{ext}} - C_{\text{Fext}}V_{\text{Fext}}} \times 100 \quad (3)$$

where C_{Fint} is the final concentration of BPA in the internal phase (mg L^{-1}), $C_{0\text{ext}}$ is the initial concentration of BPA in the external phase (mg L^{-1}), C_{Fext} is the final concentration of BPA in the external phase (mg L^{-1}), V_{Fint} is the final volume of the internal phase (mL), $V_{0\text{ext}}$ is the initial volume of the external phase (mL) and V_{Fext} is the final volume of the external phase (mL).

3.3.1. Effect of internal phase concentration

The concentration of sodium hydroxide in the internal aqueous phase is a crucial parameter in the W/O emulsion stability and BPA stripping.

In order to improve the regeneration of membrane and to concentrate BPA in the aqueous internal phase, the influence of sodium hydroxide concentration on the stripping efficiency was studied. The effect of the concentration of sodium hydroxide in the internal phase on the stripping of BPA was illustrated in Table 2. It was observed that the stripping efficiency increased with an increase in sodium hydroxide concentration up to 0.05N, above which stripping performance decreased. Thus, the best concentration of sodium hydroxide in the internal phase is 0.05N due to the very good stripping efficiency (98%) and excellent emulsion stability.

4. Conclusion

The objective of this work was the extraction of BPA from aqueous solutions by surfactant liquid membrane. The following results were obtained:

- The experimental conditions conducting to an excellent stability of the W/O emulsion were: emulsification time: 5 min; stirring speed: 200 rpm; concentration of Span 80: 3% (w/w); volume ratio of internal phase to organic phase: 1/1; internal phase concentration (NaOH): 0.05N; volume ratio of W/O emulsion to external phase: 50/400; diluent: hexane.
- The prepared W/O emulsion is capable of extracting almost completely the total BPA molecules present in the external phase within a few minutes.
- The BPA transport is influenced by number of variables like type and concentration of internal phase, surfactant concentration, BPA initial concentration, stirring speed, volume ratio of internal phase to organic phase, treatment ratio and diluent type.
- The presence of NaCl in the continuous phase had no impact on the extraction efficiency even at high salt concentrations.
- The best sodium hydroxide concentration in the internal phase that conducted to very good stripping efficiency (98%) and excellent emulsion stability was 0.05N.
- The ELM technique was shown to be of interest for the treatment of wastewaters contaminated with BPA.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Ministry of Higher Education and Scientific Research of Algeria (Project No. J0101120090018).

References

- [1] D.G.J. Larsson, M. Adolfsson-Erici, J. Parkkonen, M. Petterson, A.H. Berg, P.-E. Olsson, L. Forlin, Ethinylloestradiol—an undesired fish contraceptive? *Aquat. Toxicol.* 45 (1999) 91–97.
- [2] S. Jobling, M. Nolan, C.R. Tyler, G. Brighty, J.P. Sumpter, Widespread sexual disruption in wild fish, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2498–2506.
- [3] S. Jobling, D. Sheahan, J.A. Osborne, P. Matthiessen, J.P. Sumpter, Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to oestrogenic alkylphenol chemicals, *Environ. Toxicol. Chem.* 15 (1996) 194–202.
- [4] A.E. Wibe, G. Rosenqvist, B.M. Jenssen, Disruption of male reproductive behaviour in three spine sticklebacks *Gasterosteus aculeatus* exposed to 17 β -estradiol, *Environ. Res.* 90 (2002) 136–141.
- [5] C. Sonnenschein, A.M. Soto, An updated review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists, *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* 65 (1998) 143–150.
- [6] T.J. Murray, R.G. Lea, D.R. Abramovich, N.E. Haites, P.A. Fowler, Endocrine disrupting chemicals: effects on human male reproductive health, *Early Pregnancy Biol. Med.* 5 (2001) 80–112.
- [7] K.L. Thorpe, R.I. Cummings, T.H. Hutchinson, M. Scholze, G. Brighty, J.P. Sumpter, C.R. Tyler, Relative potencies and combination effects of steroidal estrogens in fish, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1142–1149.
- [8] K.A. Howdeshell, P.H. Peterman, B.M. Judy, Bisphenol A is released from used polycarbonate animal cages into water at room temperature, *Environ. Health Perspect.* 111 (2003) 1180–1187.
- [9] P.H. Howard, *Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals. Large Production and Priority Pollutants*, vol. I, Lewis Publishers, Ann Arbor, MI, 1989.
- [10] C.A. Staples, P.B. Dorn, G.M. Klecka, S.T. O'Block, L.R. Harris, A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A, *Chemosphere* 36 (1998) 2149–2173.
- [11] C.A. Stapher, P.B. Dorn, G.M. Kleka, A review of the environmental fate, effect and exposures of bisphenol A, *Chemosphere* 36 (1998) 2149–2173.
- [12] S.A. Snyder, D.L. Villeneuve, E.M. Snyder, J.P. Giesy, Identification and quantification of estrogen receptor agonists in wastewater effluents, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2002) 3620–3625.
- [13] F. Farabollini, S. Porrini, S.D. Della, Effect of perinatal exposure to bisphenol A on sociosexual behavior of female and male rats, *Environ. Health Perspect.* 110 (2002) 409–414.
- [14] D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber, H.T. Buxton, Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999–2000: a national reconnaissance, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2001) 1202–1211.
- [15] V.E. Forbes, H. Selcka, A. Palmqvista, J. Aufderheide, R. Warbritton, N. Poundsc, R. Thompson, N. Hoeven, N. Caspers, Does bisphenol A induce superfeminization in *Marisa cornuarietis*? Part I. Intra- and inter-laboratory variability in test endpoints, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 66 (2007) 309–318.
- [16] A.V. Krishnan, P. Starhis, S.F. Permuth, Bisphenol A: an estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving, *Endocrinology* 132 (1993) 2279–2286.
- [17] M.P. Zhao, Y.Z. Li, W. Chang, The analysis of phenolic environmental estrogens, *Chin. J. Anal. Chem.* 31 (2003) 103–109.
- [18] C. Manfred, S. Birgit, S. Ernis, K. Norbert, Adsorption of bisphenol A, 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol to sewage sludge, *Chemosphere* 56 (2004) 843–851.
- [19] N. Akio, T. Motoharu, K. Naohito, Adsorption characteristics of bisphenol A onto carbonaceous material produced from wood chips as organic waste, *J. Colloid Interface Sci.* 252 (2002) 393–396.
- [20] I. Bautista-Toledo, M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, F.J. Vegas-Fernandez, Bisphenol A removal from water carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 6246–6250.
- [21] G.V. Korshin, J. Kim, L. Gan, Comparative study of reactions of endocrine disruptors bisphenol A and diethylstilbestrol in electrochemical treatment and chlorination, *Water Res.* 40 (2006) 1070–1078.
- [22] J.-Y. Hu, T. Aizawa, S. Ookubo, Products of aqueous chlorination of bisphenol A and their estrogenic activity, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1980–1987.
- [23] R. Kuruto-Niwa, Y. Terao, R. Nozawa, Identification of estrogenic activity of chlorinated bisphenol A using a GFP expression system, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 12 (2002) 27–35.
- [24] Y.H. Wan, X.D. Wang, X.J. Zhang, Treatment of high concentration phenolic waste water by liquid membrane with N₅₀₃ as mobile carrier, *J. Membr. Sci.* 135 (1997) 263–270.
- [25] B. Sengupta, R. Sengupta, N. Subrahmanyam, Process intensification of copper extraction using emulsion liquid membranes: experimental search for optimal conditions, *Hydrometallurgy* 84 (2006) 43–53.
- [26] R.-S. Juang, K.-H. Lin, Ultrasound-assisted production of W/O emulsions in liquid surfactant membrane processes, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 238 (2004) 43–49.
- [27] R. Sabry, A. Hafez, M. Khedr, A. El-Hassanin, Removal of lead by an emulsion liquid membrane. Part I, *Desalination* 212 (2007) 165–175.
- [28] L. Yang, Z. Zhang, Y. Guo, X. Gao, H. Takeuchi, Uranium(VI) extraction by liquid surfactant membrane with N-alkylcaprolactams as a carrier, *Sep. Purif. Technol.* 47 (2005) 88–94.
- [29] M. Chiha, M.H. Samar, O. Hamdaoui, Extraction of chromium(VI) from sulphuric acid aqueous solutions by a liquid surfactant membrane (LSM), *Desalination* 194 (2006) 69–80.
- [30] N. Othman, H. Mat, M. Goto, Separation of silver from photographic wastes by emulsion liquid membrane system, *J. Membr. Sci.* 282 (2006) 171–177.
- [31] T. Kaghazchi, A. Kargari, R. Yegani, A. Zare, Emulsion liquid membrane pertraction of L-lysine from dilute aqueous solutions by D2EHPA mobile carrier, *Desalination* 190 (2006) 161–171.
- [32] M. Djenouhat, O. Hamdaoui, M. Chiha, 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 1. Membrane stability, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 636–641.
- [33] M. Djenouhat, O. Hamdaoui, M. Chiha, 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.* 63 (2008) 231–238.
- [34] S.C. Lee, J.H. Chang, B.S. Ahn, K. Lee, Mathematical modeling of silver extraction by an emulsion liquid membrane process, *J. Membr. Sci.* 114 (1996) 171–185.

Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs ibuprofen and ketoprofen from water by emulsion liquid membrane

Attéf Dâas · Oualid Hamdaoui

Received: 12 May 2013 / Accepted: 6 September 2013 / Published online: 14 September 2013
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013

Abstract In this work, the removal of the worldwide non-steroidal anti-inflammatory drugs ibuprofen (IBP) and ketoprofen (KTP) by emulsion liquid membrane (ELM) was carried out. An ELM system is made up of hexane as diluent, Span 80 as the surfactant and sodium carbonate as the inner aqueous solution. Effect of experimental conditions that affect the extraction of IBP such as surfactant concentration, emulsification time, sulfuric acid concentration in external phase, acid type in external phase, internal phase concentration, type of internal phase, stirring speed, volume ratio of internal phase to membrane phase, treatment ratio, IBP initial concentration, diluent type and salt was investigated. The obtained results showed that by appropriate selection of the operational parameters, it was possible to extract nearly all of IBP molecules from the feed solution even in the presence of high concentration of salt. Under optimum operating conditions, the efficiencies of IBP removal from distilled water (99.3 %), natural mineral water (97.3 %) and sea water (94.0 %) were comparable, which shows that the ELM treatment process represents a very interesting advanced separation process for the removal of IBP from complex matrices such as natural and sea waters. Under the optimized experimental conditions, approximately 97.4 % KTP was removed in less than 20 min of contact time.

Keywords Extraction · Non-steroidal anti-inflammatory drugs · Ibuprofen · Ketoprofen · Emulsion liquid membrane

Responsible editor: Bingcai Pan

A. Dâas · O. Hamdaoui (✉)
Laboratory of Environmental Engineering, Department of Process Engineering, Faculty of Engineering, Badji Mokhtar-Annaba University, P.O. Box 12, 23000 Annaba, Algeria
e-mail: ohamdaoui@yahoo.fr

O. Hamdaoui
e-mail: oualid.hamdaoui@univ-annaba.org

Introduction

Over the last decade, the presence of various pharmaceuticals in water has received more attention due to the unknown environmental impact, possible damages to the botany and fauna present in aquatic systems and human health effects. The major sources of pharmaceuticals are the continuous disposal of wastewaters released from the pharmaceutical industries, excretory products of medically treated humans and animals (Madhavan et al. 2010). A remarkable group of such pharmaceutical pollutants comprises non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) with more than 70 million annual prescriptions in the world (Méndez-Arriaga et al. 2010; Takagi et al. 2006). Moreover, several recent reports have confirmed the presence of the NSAIDs ibuprofen (IBP) and ketoprofen (KTP), in effluents of wastewater treatment plants (Alonso et al. 2006; Andreozzi et al. 2006).

The compound 2-[3-(2-methylpropyl)phenyl]propanoic acid, commercially available as IBP, is widely used as an anti-inflammatory and antipyretic drug especially prescribed for the treatment of fever, migraine, muscle aches, arthritis and tooth aches (Takagi et al. 2006). Several kilotons of this compound are produced worldwide each year, part of which is rejected to the effluents, excreted by patients in its original form or as metabolites from human biodegradation (Méndez-Arriaga et al. 2010). Concentrations of IBP in the environment are reported between 10 ng/l and 169 µg/l (Santos et al. 2007). IBP is a persistent pollutant because it is not destroyed in a municipal water treating station (Fent et al. 2006). IBP concentrations in the effluents leaving several sewage-treatment plants are reported between 0.002 and 24.6 µg/l (Méndez-Arriaga et al. 2008; Miega et al. 2007).

Ketoprofen (2-(3-benzoylphenyl)-propanoic acid), a type of NSAID that is extensively used as a non-prescription drug, has been detected in surface waters in concentrations ranging from ng/l up to µg/l (Metcalf et al. 2003; Tixier et al. 2003).

Due to its heavy medical use, KTP is regularly detected in municipal wastewaters and is not completely removed in most of sewage treatments (Marco-Urrea et al. 2010).

Although IBP and KTP, which are present in the aquatic environment in low concentrations, are still harmful humans and animals, only highly concentrated, polluted solutions have been investigated so far (Choina et al. 2013; Illés et al. 2012; Méndez-Arriaga et al. 2008; Mozia and Morawski 2012; Zheng et al. 2011).

Most frequently, conventional treatment processes applied at domestic wastewater treatment plants fail to remove completely pharmaceutical substances. Therefore, the integration of conventional wastewater treatments with advanced technologies has become of great interest. Recently, emulsion liquid membrane (ELM) or surfactant liquid membrane has gained much attention as an advanced extraction process for the removal of contaminants present in wastewater. Liquid membranes are not only an important technique for concentration, separation and recovery, but also are of fundamental importance from an environmental engineering point of view in understanding the transport mechanisms.

The ELM process is carried out by combining extraction and stripping steps in one stage, which leads to simultaneous purification and concentration of the solute. ELMs consist of an aqueous internal phase stabilized by a surfactant and dispersed as very fine droplets inside a membrane (organic) phase. The resulting liquid membrane, or water-in-oil (W/O) emulsion, is further dispersed as emulsion globules in external feed phase (a second aqueous phase). Target solute in the external feed phase is transferred across the membrane phase into the internal phase during an extraction process. In this water-in-oil-in-water (W/O/W) ELM, the organic phase functions as a barrier, or membrane. The solute mass transfer is driven by the concentration difference between the external feed phase and the internal phase. The solute is converted to ion state which cannot transfer through the membrane phase back to the external phase by the internal phase agent. After the subsequent separation of the external phase from the W/O emulsion by gravity (settling), splitting of the emulsion (demulsification) is carried out. Demulsification is performed in order to separate the phases that makeup the emulsion, the internal aqueous phase and the organic membrane phase. At the end of the process, the membrane phase can be reused and the receiving phase (enriched in the recovered solute) can be recycled or recovered for solute.

Immobilized solvent and membrane extraction of IBP and its metabolite has been reported in the literature (Williams et al. 2012, 2013). To the best of our knowledge, data on the removal of IBP and KTP from contaminated water by ELM have not been reported previously. Additionally, it is of considerable practical interest to examine the removal of IBP in complex matrices such as natural waters. Therefore, in this study, ELM system was developed for the extraction of IBP

and KTP from aqueous solutions. The influence of operational parameters such as surfactant concentration, emulsification time, sulfuric acid concentration in external phase, acid type in external phase, internal phase concentration, type of internal phase, stirring speed, volume ratio of internal phase to membrane phase, treatment ratio, IBP initial concentration, diluent type and salt on the extraction of IBP by ELM was examined. Additionally, permeation of IBP by ELM in pure and natural waters was compared. The removal of KTP using the optimized ELM system was also studied.

Experimental

IBP sodium salt (CAS number 31121-93-4) and KTP (CAS number 22071-15-4) were purchased from Sigma-Aldrich and used as received. Though IBP and KTP occur in concentrations ranging from ng/l up to µg/l in water, we chose higher concentrations to check the feasibility of the ELM process. The solubility limits are 100 mg/ml for IBP sodium salt (Sigma-Aldrich) and 230 mg/l for KTP (Bundgaard and Nielsen 1988; Yalkowski et al. 2010). The molecular structures of IBP sodium salt and KTP are shown in Fig. 1.

All other chemicals used were of the highest available purity and were purchased from Sigma-Aldrich.

The extraction of IBP and KTP using liquid emulsion membrane involves three steps: preparation of liquid membrane emulsion, extraction of the solute from feed by contacting the emulsion, and separation of liquid emulsion from the external phase by settling (Fig. 2).

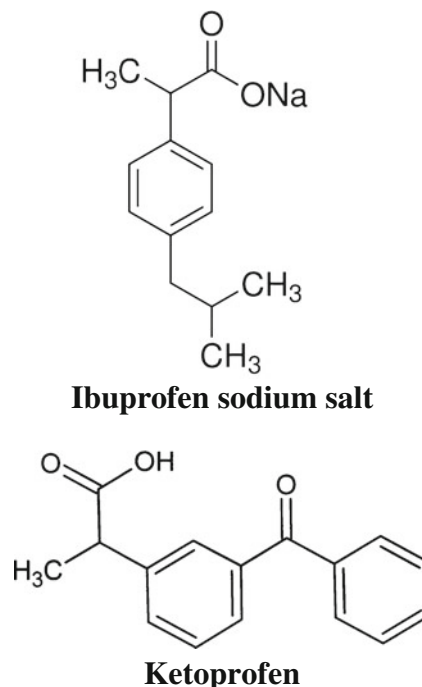
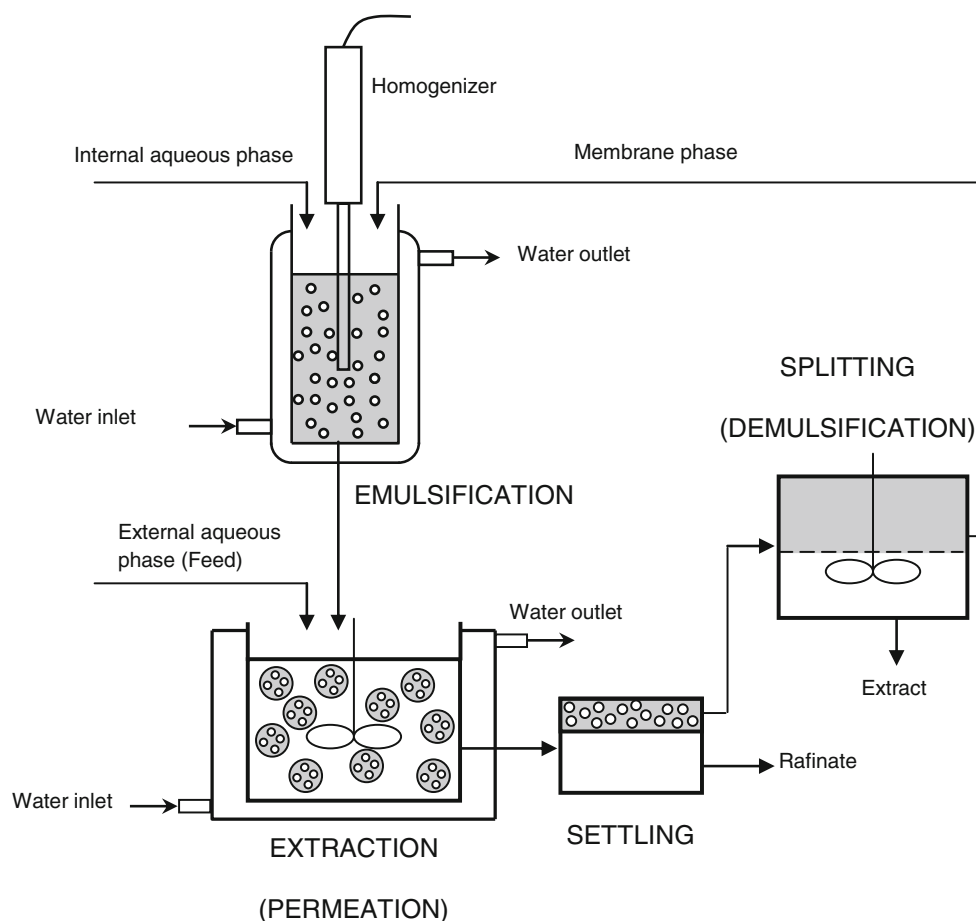


Fig. 1 Chemical structures of ibuprofen sodium salt and ketoprofen

Fig. 2 The emulsion liquid membrane process



Internal aqueous standard solutions were prepared by taking the required amount of alkaline solution (Na_2CO_3 , NaOH or NH_4OH) in distilled water. The organic membrane phase was prepared by dissolving the appropriate amount of Span 80 as a surfactant in hexane under a gentle mixing by a magnetic stirrer. The emulsion was prepared by mixing the internal aqueous solution with the organic membrane phase using a high-speed disperser for a fixed mixing time. The volume ratio of internal aqueous phase to organic phase was changed from 1:2 to 2:1.

The three-phase dispersion (W/O/W) was stirred with a mechanic stirrer at 250 rpm (except when the effect of stirring speed was studied). A volume of the prepared W/O emulsion was added to 600 ml of external aqueous solution (IBP or KTP) in a cylindrical thermostated vessel that was attached to an overhead mechanical stirrer. The agitator used was a 45° pitch four blades down pumping impeller (diameter, 5 cm). The content of the vessel was stirred in order to disperse the W/O emulsion in the external phase at variable speeds for different contact times to make the W/O/W double emulsions. The external phase solution was periodically sampled at various time intervals. The concentration of pollutant in the solutions was determined by a UV–visible spectrophotometer set at the wavelength corresponding to maximum absorbance of the studied pollutant.

A well-known procedure for determining IBP and KTP concentrations, based on Beer's law calibration plots, was applied using a UV–visible spectrophotometer (Jenway 6405). The wavelength resolution and the bandwidth were, respectively, 1 and 0.5 nm. The length of the optical path in glass cell was 1 cm. The maximum absorption wavelength was determined as equal to 220 and 260 nm for IBP and KTP, respectively. Then, the calibration plot was constructed. The calibration was repeated five times during the period of measurements. The linearization of this plot usually provided a determination coefficient close to 99.99 %. These data were used to determine the remaining IBP or KTP concentration in aqueous solution.

All the experiments were carried out in duplicate at least and the mean values are presented. The maximum standard deviation was 3 %.

Results and discussion

The influence of experimental conditions such as surfactant concentration, emulsification time, sulfuric acid concentration in external phase, acid type in external phase, internal phase concentration, type of internal phase, stirring speed, volume

ratio of internal phase to membrane phase, treatment ratio, IBP initial concentration, diluent type and salt on the extraction of IBP by ELM was examined and optimum conditions for maximum removal of IBP were established. The effects of these parameters have been discussed in the following sections.

Transport mechanism

The pK_a values of IBP and KTP are 4.9 and 4.4, respectively. Therefore, the overall extraction was greatly affected by the external phase pH. When the pH was kept low, IBP and KTP are present in neutral protonated form. Strong basic agent used inside the emulsion droplets as internal stripping phase (Na_2CO_3) serves to convert unionized IBP and KTP, which had diffused through the liquid membrane, into ionized forms. The latter compounds, that are charged specie in basic aqueous phase, could not diffuse back to the external phase and thus were retained in the internal aqueous phase (Fig. 3). However, the difference of electrolyte concentrations between the internal and external phases is increased by increasing Na_2CO_3 concentration, which causes an osmotic pressure between these two phases. Water in the external phase is then transferred to the internal phase that results in swelling and breakage of the emulsion, and thus decreasing in removal efficiency. Therefore, sulfuric acid is used in the external phase in order to avoid swelling phenomenon and enhance the extraction efficiency.

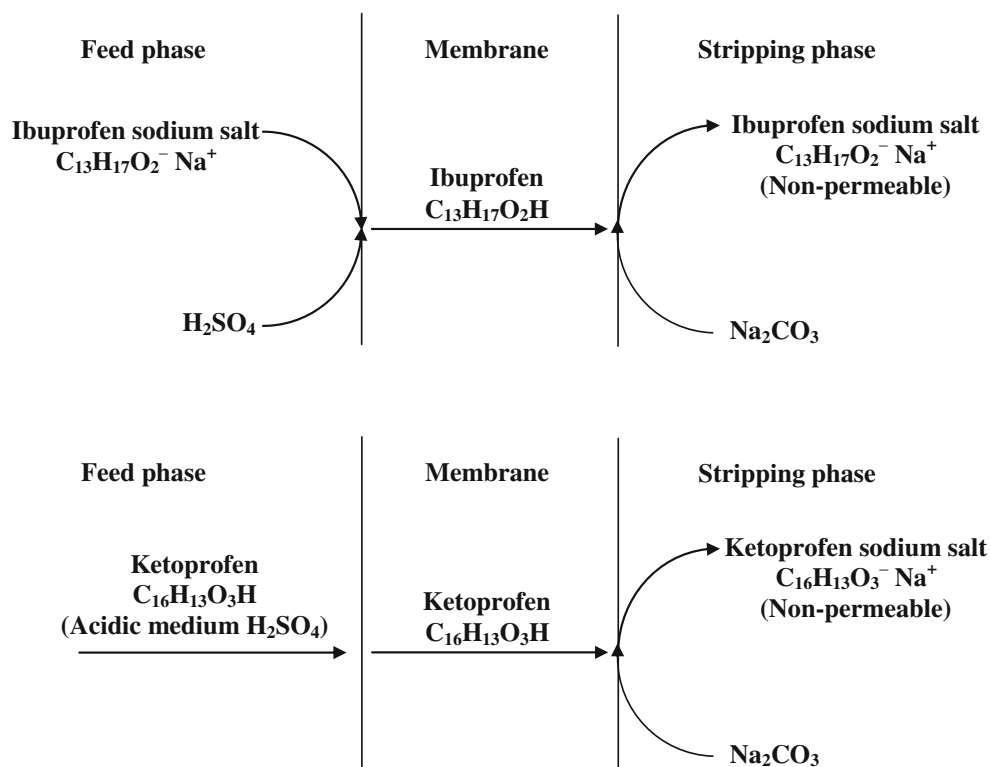
Effect of surfactant concentration

In the ELM process, surfactant concentration affects not only the stability of the liquid membrane but also mass transfer. Thus, it is very important to ascertain the effect of surfactant concentration on the behavior of IBP extraction by ELM.

The experimental conditions were that conducting to meta-stable W/O emulsion and are summarized as follows: emulsion volume, 60 ml; external feed phase (IBP solution) volume, 600 ml; volume ratio of internal phase to organic phase, 1:1; emulsification time, 3 min; stirring speed, 250 rpm; concentration of Span 80, 3 % (w/w); volume ratio of emulsion to external phase, 60:600; internal phase concentration (Na_2CO_3), 0.1 N; diluent, hexane.

The variation in the extent of extraction of IBP from aqueous external phase for various Span 80 concentrations ranging from 1 % to 9 % (w/w) is represented in Fig. 4. It was observed that increasing surfactant concentration from 1 % to 3 % (w/w) increased the removal efficiency. Emulsion with 1 % Span 80 was not stable for the total duration of run time leading to poor extraction. This is due to insufficient surfactant molecules at the aqueous internal phase–organic phase interface (Peng et al. 2012; Dâas and Hamdaoui 2010a, b). Increasing the surfactant concentration to 3 % (w/w) resulted in a stable membrane throughout the duration of the experiment with negligible leakage. Excessive amount of surfactant (>3 % [(w/w)]) decreases the extraction extent. Higher amount of surfactant tends to increase the resistance at the interface and

Fig. 3 Extraction mechanism of IBP and KTP by ELM



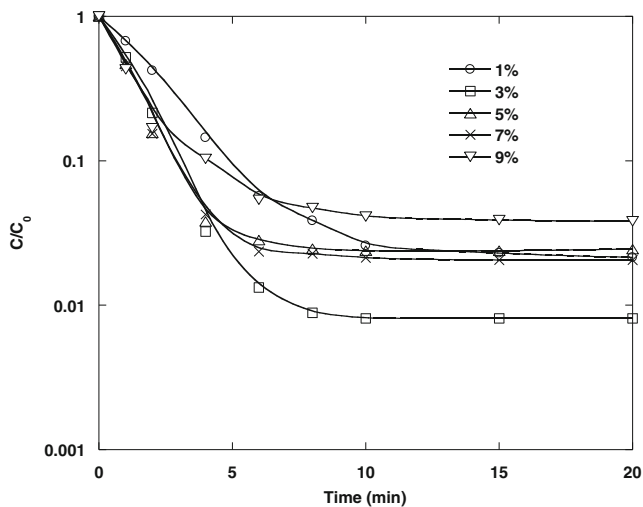


Fig. 4 Effect of surfactant concentration on the extraction of IBP (50 mg/l) by ELM (experimental conditions: emulsion volume, 60 ml; external phase [IBP solution] volume, 600 ml; volume ratio of internal phase to organic phase, 1:1; emulsification time, 3 min; stirring speed, 250 rpm; volume ratio of W/O emulsion to external phase, 60:600; internal phase concentration (Na_2CO_3), 0.1 N; sulfuric acid concentration in the feed phase, 0.1 N; diluent, hexane)

this can be attributed to a number of possible factors caused by high interfacial occupancy of the surfactant that includes decrease in IBP extraction at the membrane phase–feed phase interface, increase in interfacial viscosity and decrease in movement of inner droplets within the emulsion globule (Yang et al. 2005). Therefore, the amount of surfactant in the membrane phase must be minimal, yet enough to stabilize the emulsion. Hence, the optimal surfactant concentration was 3 % (w/w).

Effect of emulsification time

Experiments were conducted under the same operating conditions as mentioned previously, using a surfactant concentration of 3 % (w/w) and varying the emulsification time from 1 to 9 min. The effect of emulsification time on the removal of IBP from aqueous solution by ELM is shown in Fig. 5. These results show that the higher extraction efficiency was obtained for an emulsification time of 3 min. This is due to the formation of a stable emulsion and the diminution of the size of Na_2CO_3 containing internal phase droplets and enhances the homogeneity of the dispersed phase. Further increase in emulsifying time decreased the removal of IBP. For insufficient emulsification time (1 min), the breakage was great because the droplets have a large size, which leads to their coalescence. In contrast, for a long emulsification time, the breakage is important because of high internal shearing conducive to a very high number of small droplets by volume unit. This increases the collision frequency between small droplets conducting to emulsion breakage (Dâas and Hamdaoui 2010a, b; Ng et al. 2010). Therefore, an emulsification time of 3 min was chosen throughout this study.

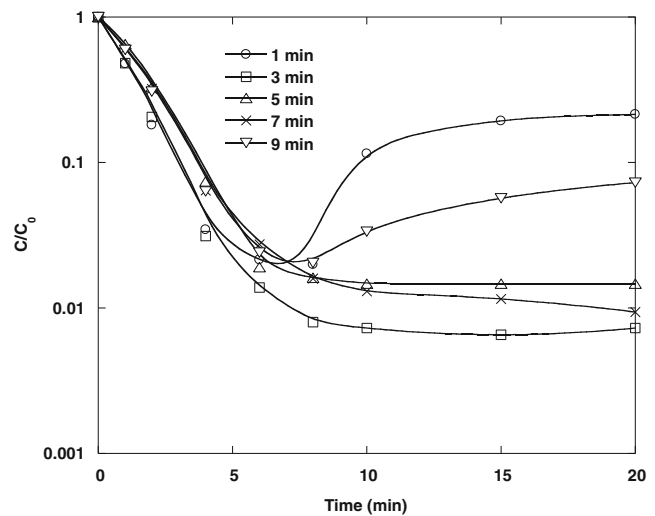


Fig. 5 Effect of emulsification time on the extraction of IBP (50 mg/l) by ELM (experimental conditions—emulsion volume, 60 ml; external phase [IBP solution] volume, 600 ml; volume ratio of internal phase to organic phase, 1:1; Span 80 concentration, 3 % (w/w); stirring speed, 250 rpm; volume ratio of W/O emulsion to external phase, 60:600; internal phase concentration (Na_2CO_3), 0.1 N; sulfuric acid concentration in the feed phase, 0.1 N; diluent, hexane)

Effect of sulfuric acid concentration in external phase

In order to mitigate the problem of membrane swelling and explore the significant role being played by acid concentration in the external phase during the transport of the solute in ELM system, the extraction of IBP were carried out at different sulfuric acid concentration in the feed phase. The permeation studies were performed with various sulfuric acid concentrations in the range 0.01–2 N, and the obtained results are shown in Fig. 6. As can be seen from this figure, IBP extraction increased with the increase of sulfuric acid concentration from 0.01 to 0.1 N and then decreased due to deterioration in the emulsion stability. Maximum extraction as well as maximum transport was achieved at 0.1 N H_2SO_4 . However, at higher acid concentrations, IBP transport efficiency diminished appreciably as shown in Fig. 6. This might be due to the fact that at very high acid concentration the properties of the surfactant are reduced (Sabry et al. 2007) that leads to a destabilization of the emulsion and a diminution in the extraction efficiency. It has been observed that in the absence of sulfuric acid, the phenomenon of swelling take place conducting to the breakage of the emulsion and thus decreasing in extraction efficiency. This transport of water from external phase to internal phase is mainly driven by the difference in osmotic pressure between the external and the internal phases. Thus, the 0.1 N H_2SO_4 solution was selected as the best concentration for feed phase.

Effect of acid type in external phase

Although in the preliminary experiments sulfuric acid solution was used as the external solution, other acids were also tested.

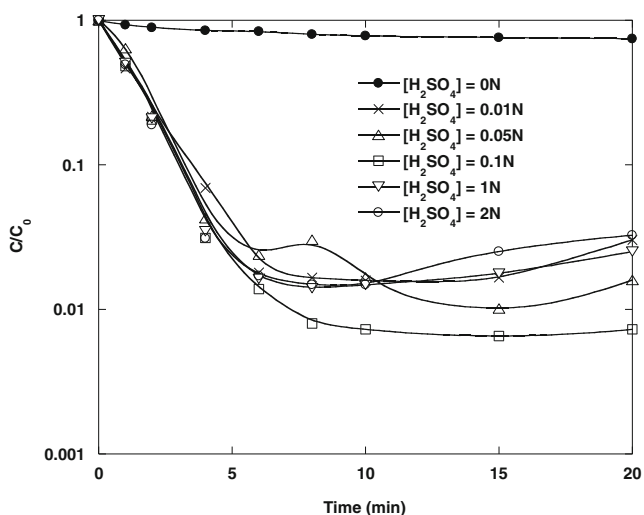


Fig. 6 Effect of sulfuric acid concentration in the external phase on the extraction of IBP (50 mg/l) by ELM (experimental conditions—emulsion volume, 60 ml; external phase [IBP solution] volume, 600 ml; volume ratio of internal phase to organic phase, 1:1; emulsification time, 3 min; stirring speed, 250 rpm; concentration of Span 80, 3 % (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase, 60:600; internal phase concentration (Na₂CO₃), 0.1 N; diluent, hexane)

The effect of the presence of 0.1 N of different acids namely sulfuric acid, hydrochloric acid and perchloric acid in the external feed phase on the extraction of IBP was studied. Figure 7 compares the extraction data of IBP for different acidic external solutions. The obtained results indicate that sulfuric acid showed slightly higher extraction extent, whereas hydrochloric acid and perchloric acid yielded near quantitative extraction. Consequently, sulfuric acid was accepted as the best acid and was used as the external solution in the following experiments.

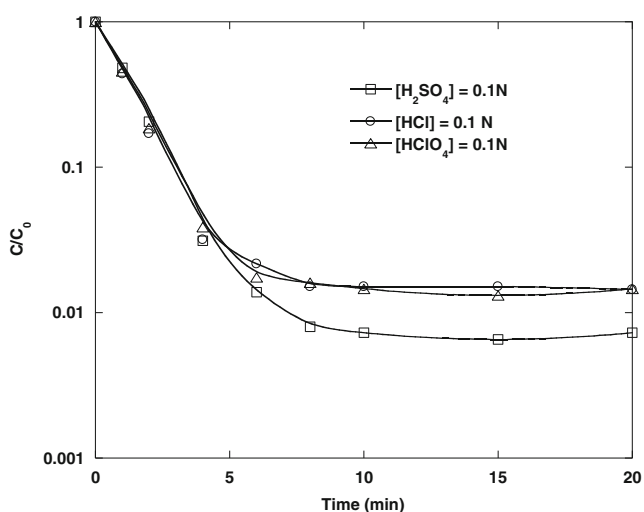


Fig. 7 Effect of acid type in the external phase on the extraction of IBP (50 mg/l) by ELM (experimental conditions—emulsion volume, 60 ml; external phase [IBP solution] volume, 600 ml; volume ratio of internal phase to organic phase, 1:1; emulsification time, 3 min; stirring speed, 250 rpm; concentration of Span 80, 3 % (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase, 60:600; internal phase concentration (Na₂CO₃), 0.1 N; diluent, hexane)

Effect of internal phase concentration

Stripping phase concentration plays an important role in the transport of solute from feed solution to stripping phase through ELM. Consequently, the effect of Na₂CO₃ concentration of the stripping solution on extraction of IBP was studied at different concentration levels from 0.001 to 2 N. The results are shown in Fig. 8. From Fig. 8, it appeared that the extraction increased when Na₂CO₃ concentration was varied from 0.001 to 0.1 N. However, when the concentration of Na₂CO₃ in the stripping solution was varied from 0.1 to 2 N, the level of IBP removal was reduced. It was expected that increasing the amount of Na₂CO₃ in the internal phase decreased the difference of densities and increased the emulsion viscosity. In addition, difference in ionic strength between external to internal phase led to internal phase volume increasing, which promotes excess emulsion leakage (Dâas and Hamdaoui 2010a, b; Balasubramanian and Venkatesan 2012). The increasing of emulsion viscosity reflected in an increasing in the size of drops. Therefore, 0.1 N Na₂CO₃ solution was chosen as the best internal phase concentration.

Effect of type of internal phase

The stripping reaction at the membrane-stripping solution interface plays a vital role in the extraction of solute from the feed solution to the stripping solution in ELM process. Although in the preliminary experiments sodium carbonate solution was used as the internal aqueous phase, other alkaline substances were also tested. The effect of the presence of 0.1 N of different stripping solutions, namely, Na₂CO₃, NaOH

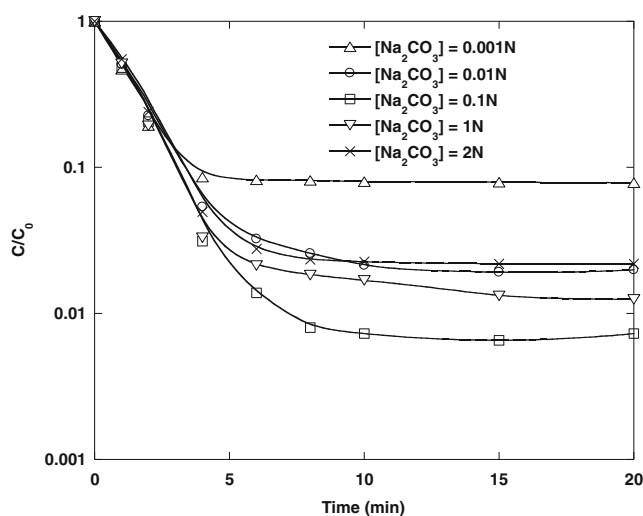


Fig. 8 Effect of internal phase concentration (Na₂CO₃) on the extraction of IBP (50 mg/l) by ELM (experimental conditions—emulsion volume, 60 ml; external phase [IBP solution] volume, 600 ml; volume ratio of internal phase to organic phase, 1:1; emulsification time, 3 min; stirring speed, 250 rpm; concentration of Span 80, 3 % (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase, 60:600; sulfuric acid concentration in the feed phase, 0.1 N; diluent, hexane)

and NH_4OH , in the stripping phase on the extraction of IBP was studied. The obtained results were shown in Fig. 9. As shown in Fig. 9, when three different solutions Na_2CO_3 , NaOH and NH_4OH with the same concentration (0.1 N) was used in the stripping solution, the extraction efficiencies showed the following tendency: $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaOH} > \text{NH}_4\text{OH}$. Thus, the 0.1 N Na_2CO_3 solution was selected as the suitable stripping agent.

Effect of stirring speed

The stirring speed is a key factor in the rate of mass transfer through ELM. In order to obtain optimal stirring speed that allows effective extraction of IBP in the ELM process, the feed and emulsion were mixed at stirring speeds ranging from 150 to 350 rpm. The obtained results are shown in Fig. 10. For the lower stirring speed (150 rpm), the extraction rate was low because of the formation of larger emulsion globules involving a decrease of the area for mass transfer. By increasing the rotational speed from 150 to 250 rpm, IBP in the external phase is removed more rapidly during the treatment. This might be due to the fact that the size of droplets and the membrane thickness are both reduced by increasing the stirring intensity. Emulsion liquid droplets with smaller size lead to better dispersion. At the same time, more interfacial surface area is available between the external phase and the membrane phase, so the removal efficiency and transfer rate are higher. Further increase in speed of mixing from 250 to 350 rpm resulted in an improvement of both the rate of transport and the extent of extraction during the first few minutes. However, the removal efficiency starts to decrease after certain treatment

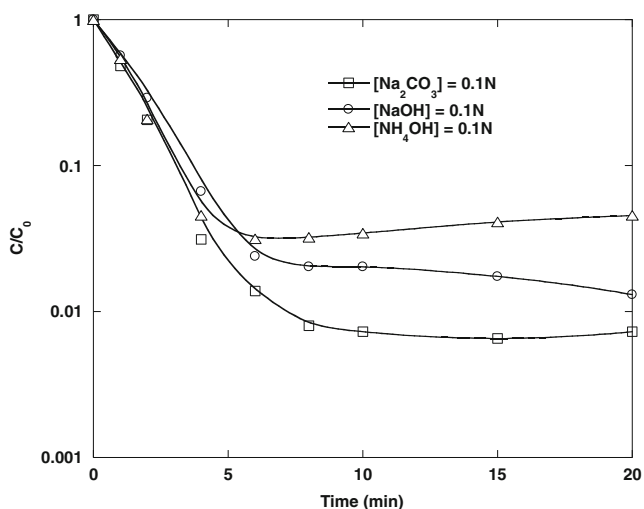


Fig. 9 Effect of type of internal phase on the extraction of IBP (50 mg/l) by ELM (experimental conditions—emulsion volume, 60 ml; external phase [IBP solution] volume, 600 ml; volume ratio of internal phase to organic phase, 1:1; emulsification time, 3 min; stirring speed, 250 rpm; concentration of Span 80, 3 % (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase, 60:600; sulfuric acid concentration in the feed phase, 0.1 N; diluent, hexane)

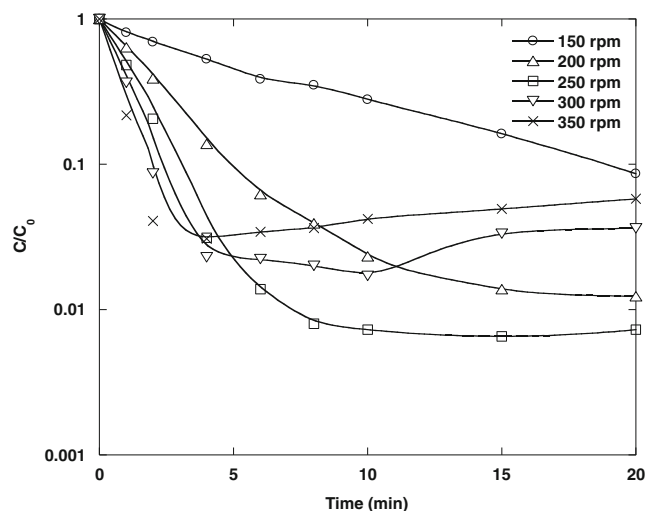


Fig. 10 Effect of stirring speed on the extraction of IBP (50 mg/l) by ELM (experimental conditions—emulsion volume, 60 ml; external phase [IBP solution] volume, 600 ml; volume ratio of internal phase to organic phase, 1/1; emulsification time, 3 min; concentration of Span 80, 3 % (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase, 60:600; internal phase concentration (Na_2CO_3), 0.1 N; sulfuric acid concentration in the feed phase, 0.1 N; diluent, hexane)

time (10 min for 300 rpm, 4 min for 350 rpm). Increasing the stirring speed above a critical value not only decreases the extraction efficiency, but also affects the stability of the emulsion and makes the emulsion unstable. In addition, the shear induced breakage of fragile emulsion droplets near the tip of the impeller or impact on the wall of a contactor imposes upper limit on the speed of agitation (Kulkarni and Mahajani 2012). For the higher stirring speed (350 rpm), the swelling phenomenon becomes notable, which resulted in greater amounts of water to permeate through the membrane causing the internal droplets to swell and coalesce. Thus, 250 rpm was recommended as the most appropriate stirring speed.

Effect of volume ratio of internal phase to membrane phase

Volume ratio of internal phase to membrane phase plays an important role in determining the effectiveness of ELM system. The effect of volume ratios of the internal solution to membrane phase varied between 1:2 and 2:1, by maintaining membrane volume constant, on the removal of IBP is presented in Fig. 11. At a low volume ratio, membrane thickness and viscosity of the emulsion phase is high due to the relatively high organic content. Also, a low volume ratio means less stripping agents are available for solute stripping. From Fig. 11, it is observed that with increase of volume ratio from 1:2 to 1:1, the transport rate and removal efficiency of IBP increases. This can be attributed to the fact that an increase in the internal phase volume fraction shifts the internal drop size distribution toward larger size and decreases the thickness of the membrane phase resulting in enhanced mass

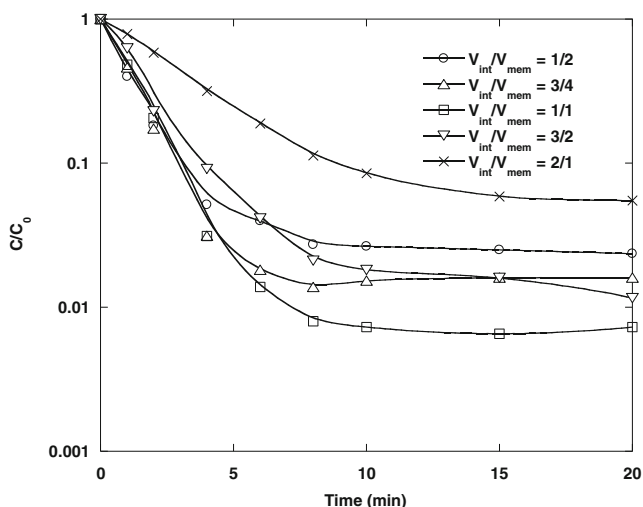


Fig. 11 Effect of volume ratio of internal phase to organic phase on the extraction of IBP (50 mg/l) by ELM (experimental conditions—emulsion volume, 60 ml; external phase [IBP solution] volume, 600 ml; emulsification time, 3 min; stirring speed, 250 rpm; concentration of Span 80, 3 % (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase, 60:600; internal phase concentration (Na₂CO₃), 0.1 N; sulfuric acid concentration in the feed phase, 0.1 N; diluent, hexane)

transfer. This results in increase in the capacity of the membrane for enhanced permeation of the solute. However, there is a limit to which the size of the droplet can increase with an increase in internal aqueous phase to membrane phase ratio. Beyond the ratio of 1:1, a further increase in the volume of internal aqueous solution decreases both the rate and efficiency of extraction. This may be due to an increase of the emulsion viscosity and also an increase of the diameter of internal droplets (Chiha et al. 2006; Djenouhat et al. 2008a). The increase of droplets diameter decreases the interfacial contact area between the emulsion and feed solution and thereby decreases the extraction efficiency. Additionally, for higher volume ratios, the volume of membrane solution is not enough for enclosing all the stripping solution (Juang and Lin 2004). Thus, in order to obtain a uniform and homogeneous distribution of the stripping solution droplets in the membrane solution with high extraction efficiency, the volume ratio of internal aqueous phase to membrane phase of 1:1 was selected as the best volume ratio.

Effect of treatment ratio

The volume ratio of the emulsion to the aqueous external solution, defined as treatment ratio, controls interfacial mass transfer and plays an important role in determining the efficiency of ELMs. The effect of the volume ratio of emulsion to external feed phase on the extraction efficiency was studied in the range 10:600–300:600 and the obtained results are given in Fig. 12. The figure shows that the removal efficiency increases by increasing the volume ratio of emulsion to external phase from 10:600 to 60:600. This is because with the increasing amount of emulsion in the external phase, the

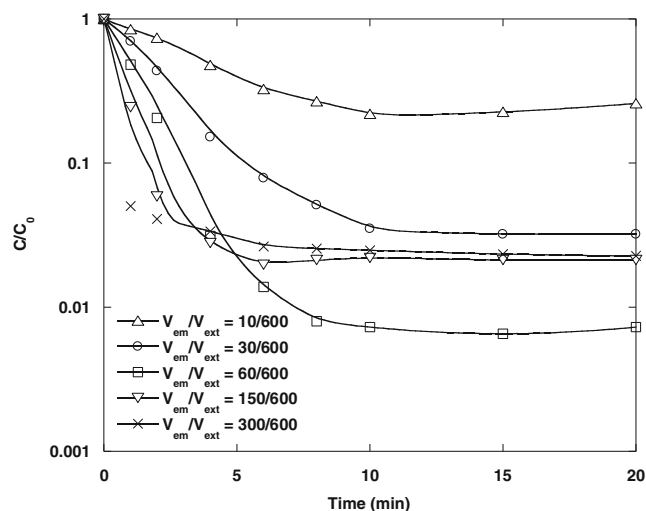


Fig. 12 Effect of volume ratio of emulsion to external phase on the extraction of IBP (50 mg/l) by ELM (experimental conditions—external phase [IBP solution] volume, 600 ml; volume ratio of internal phase to organic phase, 1:1; emulsification time, 3 min; stirring speed, 250 rpm; concentration of Span 80, 3 % (w/w); internal phase concentration (Na₂CO₃), 0.1 N; sulfuric acid concentration in the feed phase, 0.1 N; diluent, hexane)

amount of available globules and interfacial surface area per unit volume of external phase increase and hence the transfer rate of IBP and removal efficiency are accelerated. Beyond 60:600, further increase in the ratio caused less extraction efficiency due to improper mixing of phases because of higher proportion of the more viscous emulsion phase. With the increasing of the volume ratio, the size of globules increases and in turn results in the membrane thickening, which resists the transportation of IBP. Furthermore, the influence of the volume ratio of emulsion to the external feed solution on the stability was not significant, because the breakage increases very slightly with an increase of this volume ratio (Djenouhat et al. 2008a, b). With the consideration of the economy of the ELM process, a lower volume ratio is favorable because it can increase the capacity per unit volume of emulsion membrane and save the cost. Consequently, volume ratio of emulsion to external feed solution of 60:600 was selected as the best treatment ratio.

Effect of IBP initial concentration

The effect of initial concentration of IBP ranging from 10 to 150 mg/l on the degree of extraction was studied. The concentration of IBP in the feed solution was reduced from 10 to 0.4 mg/l, from 20 to 0.8 mg/l, from 50 to 0.4 mg/l, from 100 to 0.8 mg/l and from 150 to 2 mg/l. After 20 min of treatment, the extraction efficiencies were approximately 96 % for initial IBP concentrations of 10 and 20 mg/l and 99 % for initial IBP concentrations of 50, 100 and 150 mg/l. The removal efficiency increases with the increase of solute concentration. This may be attributed to an increase in the driving force, the

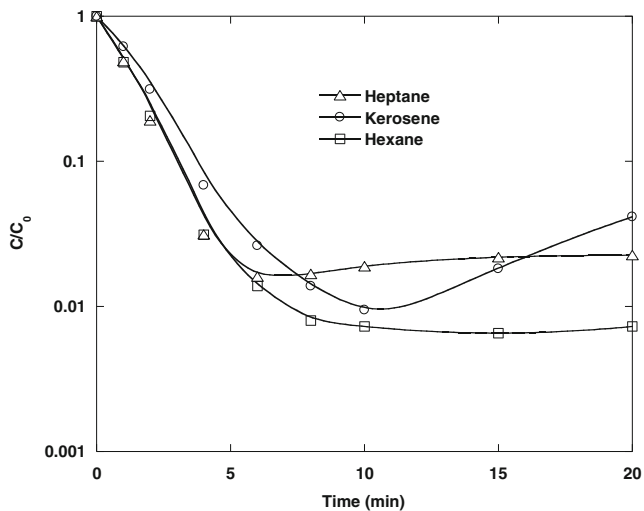


Fig. 13 Effect of diluent type on the extraction of IBP (50 mg/l) by ELM (experimental conditions—external phase [IBP solution] volume, 600 ml; volume ratio of internal phase to organic phase, 1:1; emulsification time, 3 min; stirring speed, 250 rpm; concentration of Span 80, 3 % (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase, 60:600; internal phase concentration (Na_2CO_3), 0.1 N; sulfuric acid concentration in the feed phase, 0.1 N)

concentration gradient, with the increase in the initial IBP concentration.

Effect of diluent type

The transfer of solute through the membrane phase might be considered as an important parameter. It is recognized that the organic diluent influences the performance of an ELM system.

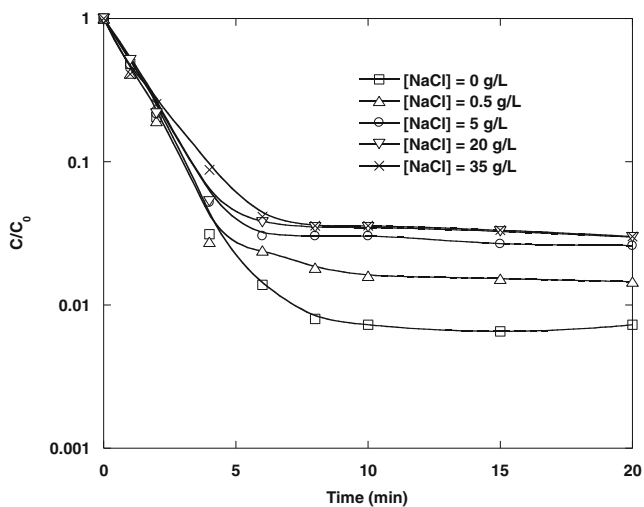


Fig. 14 Effect of salt (NaCl) on the extraction of IBP (50 mg/l) by ELM (experimental conditions—external phase [IBP solution] volume, 600 ml; volume ratio of internal phase to organic phase, 1:1; emulsification time, 3 min; stirring speed, 250 rpm; concentration of Span 80, 3 % (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase, 60:600; internal phase concentration (Na_2CO_3), 0.1 N; sulfuric acid concentration in the feed phase, 0.1 N; diluent, hexane)

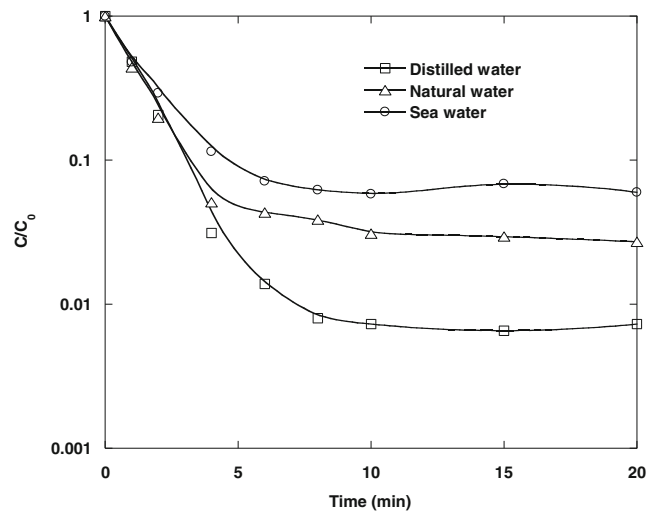


Fig. 15 Removal of IBP (50 mg/l) from distilled water, natural mineral water and sea water by ELM (experimental conditions—external phase [IBP solution] volume, 600 ml; volume ratio of internal phase to organic phase, 1:1; emulsification time, 3 min; stirring speed, 250 rpm; concentration of Span 80, 3 % (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase, 60:600; internal phase concentration (Na_2CO_3), 0.1 N; sulfuric acid concentration in the feed phase, 0.1 N; diluent, hexane)

The viscosity of the diluent is the main determinant of the thickness and permeability of the membrane for the solute. Therefore, the type of diluent may have a controlling effect on the removal efficiency. The extraction kinetics of IBP using hexane, heptane or kerosene as diluents is presented in Fig. 13. This figure shows that hexane provided better extraction performances than heptane and kerosene. This behavior is due to the viscosity of hexane (0.200 mPa s) that is lower than

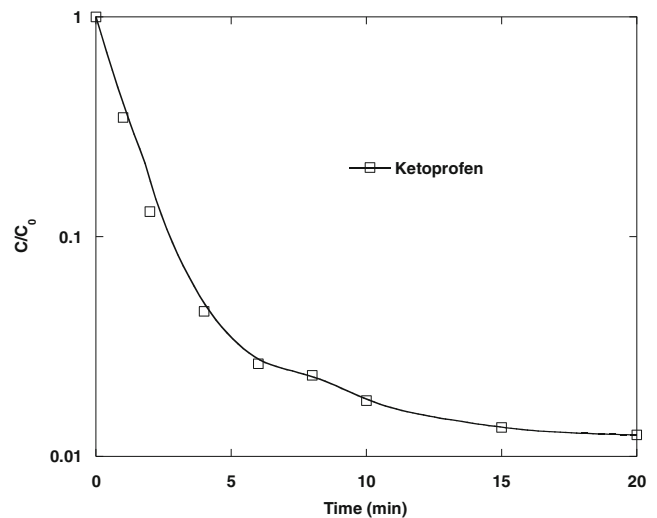


Fig. 16 Removal of KTP (50 mg/l) by ELM (experimental conditions—external phase [KTP solution] volume, 600 ml; volume ratio of internal phase to organic phase, 1:1; emulsification time, 3 min; stirring speed, 250 rpm; concentration of Span 80, 3 % (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase, 60:600; internal phase concentration (Na_2CO_3), 0.1 N; sulfuric acid concentration in the feed phase, 0.1 N; diluent, hexane)

that of heptane (0.387 mPa s) and kerosene (1.383 mPa s), which conducted to a higher rate of transfer. On the other hand, emulsion prepared using hexane is more stable than those produced using heptane and kerosene. Thus, hexane was the best choice as the diluent in the present ELM system.

Effect of salt

Salt could be present in a various range of concentration in wastewater and influence the ELM process by changing the ionic strength in the external phase, which affects the membrane stability (Yan and Pal 2004). The effect of salt concentration (ionic strength) in the external feed phase on the degree of IBP removal was analyzed over NaCl concentration range from 0 to 35 g/l. The influence of sodium chloride concentration on the extraction of IBP is illustrated in Fig. 14. It is observed that the removal efficiency is slightly affected by sodium chloride, which indicates that the membrane has an acceptable stability against strong electrolyte and may be used for the treatment of water contaminated with IBP.

Extraction of IBP from natural and sea waters

The removal efficiency of IBP was examined by dissolving the pollutant in a natural mineral water and in sea water. Experiments were carried out using an initial IBP concentration of 50 mg/l. The obtained results are shown in Fig. 15. The main characteristics of the natural water were: pH=7.2, Ca^{2+} =81 mg/l, Mg^{2+} =24 mg/l, Na^+ =15.8 mg/l, Cl^- =72 mg/l, SO_4^{2-} =53 mg/l, HCO_3^- =265 mg/l. In all cases, the removal kinetics of IBP in distilled water was slightly higher than those obtained in natural and sea waters. The concentration of IBP in the feed solution was reduced from 50 to 0.4 mg/l in distilled water, to 1.4 mg/l in natural mineral water and to 3 mg/l in sea water. After 20 min, the removal efficiencies were 99.3 % in distilled water, 97.3 % in natural mineral water and 94.0 % in sea water. The total loss on removal efficiency is less than 5.3 %, which shows that the ELM treatment process represents a very interesting advanced separation process for the removal of IBP in complex matrices such as natural and sea waters.

Extraction of KTP

Optimum experimental conditions obtained from the earlier experiments are summarized as follows: emulsion volume, 60 ml; external phase volume, 600 ml; volume ratio of internal phase to organic phase, 1:1; emulsification time, 3 min; stirring speed, 250 rpm; concentration of Span 80, 3 % (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase, 60:600; internal phase concentration (Na_2CO_3), 0.1 N; diluent, hexane; concentration of H_2SO_4 in the external phase, 0.1 N.

The extraction kinetics of KTP in aqueous solution at the optimum operating conditions is illustrated in Fig. 16. From Fig. 16, it is clear that the degree of KTP removal increases gradually with increasing contact time and reached a plateau afterward. After only 6 min of contact time, extraction efficiency was 97.4 %. A removal efficiency of 98.8 % was attained after 20 min.

Conclusions

An ELM was developed to remove NSAIDs IBP and KTP from water. The optimum experimental conditions for the extraction of IBP were summarized as follows: emulsion volume, 60 ml; external phase volume, 600 ml; volume ratio of internal phase to organic phase, 1:1; emulsification time, 3 min; stirring speed, 250 rpm; concentration of Span 80, 3 % (w/w); volume ratio of W/O emulsion to external phase, 60:600; internal phase concentration (Na_2CO_3), 0.1 N; diluent, hexane; concentration of H_2SO_4 in the external phase, 0.1 N. Under the best operating parameters, it was possible to extract nearly all of IBP molecules from the feed solution even in the presence of high concentration of salt. At the optimum experimental conditions, about 97.4 % KTP was removed in less than 20 min of contact time.

This study demonstrates that ELM treatment in comparison with other techniques that are hindered by the presence of salts is a promising process for the elimination of NSAIDs IBP and KTP from complex matrices such as natural and sea waters.

Acknowledgments The financial support by the General Directorate for Scientific Research and Technological Development (PNR project no. 4/D/25) and the Ministry of Higher Education and Scientific Research of Algeria (projects No. J0101120090018 and J0101120120098) is greatly acknowledged.

References

- Alonso E, Villar P, Santos A, Aparicio I (2006) Fractionation of heavy metals in sludge from anaerobic wastewater stabilization ponds in southern Spain. *Waste Manage* 26:1270–1276
- Andreozzi R, Canterino M, Marotta R (2006) Fe(III) homogeneous photocatalysis for the removal of 1,2-dichlorobenzene in aqueous solution by means UV lamp and solar light. *Water Res* 40:3785–3792
- Balasubramanian A, Venkatesan S (2012) Removal of phenolic compounds from aqueous solutions by emulsion liquid membrane containing ionic liquid [BMIM]⁺[PF6]⁻ in tributyl phosphate. *Desalination* 289:27–34
- Bundgaard H, Nielsen NM (1988) Glycolamide esters as a novel biolabile prodrug type for non-steroidal anti-inflammatory carboxylic acid drugs. *Int J Pharm* 43:101–110
- Chiha M, Samar MH, Hamdaoui O (2006) Extraction of chromium(VI) from sulphuric acid aqueous solutions by a liquid surfactant membrane (LSM). *Desalination* 194:69–80

- Choina J, Kosslick H, Fischer C, Flechsig G-U, Frunza L, Schulz A (2013) Photocatalytic decomposition of pharmaceutical ibuprofen pollutions in water over titania catalyst. *Appl Catal B-Environ* 129: 589–598
- Dâas A, Hamdaoui O (2010a) Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane. *J Hazard Mater* 178:973–981
- Dâas A, Hamdaoui O (2010b) Extraction of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane. *J Membr Sci* 348:360–368
- Djenouhat M, Hamdaoui O, Chiha M, Samar MH (2008a) Ultrasonication-assisted preparation of water-in-oil emulsions and application to the removal of cationic dyes from water by emulsion liquid membrane: Part 1. Membrane stability. *Sep Purif Technol* 62: 636–641
- Djenouhat M, Hamdaoui O, Chiha M, Samar MH (2008b) 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* 63:231–238
- Fent K, Weston A, Caminada D (2006) Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat Toxicol* 76:122–159
- Illés E, Takacs E, Dombi A, Gajda-Schranz K, Gonter K, Wojnarovits L (2012) Radiation induced degradation of ketoprofen in dilute aqueous solution. *Radiat Phys Chem* 81:1479–1483
- Juang R-S, Lin K-H (2004) Ultrasound-assisted production of W/O emulsions in liquid surfactant membrane processes. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 238:43–49
- Kulkarni PS, Mahajani VV (2012) Application of liquid emulsion membrane (LEM) process for enrichment of molybdenum from aqueous solutions. *J Membr Sci* 201:123–135
- Madhavan J, Grieser F, Ashokkumar M (2010) Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments. *J Hazard Mater* 178:202–208
- Marco-Urrea E, Pérez-Trujillo M, Cruz-Morató C, Caminal G, Vicent T (2010) White-rot fungus-mediated degradation of the analgesic ketoprofen and identification of intermediates by HPLC–DAD–MS and NMR. *Chemosphere* 78:474–481
- Méndez-Arriaga F, Torres-Palma RA, Pétrier C, Esplugas S, Gimenez J, Pulgarin C (2008) Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen. *Water Res* 42:4243–4248
- Méndez-Arriaga F, Esplugas S, Giménez J (2010) Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. *Water Res* 44:589–595
- Metcalfe CD, Miao XS, Koenig BG, Struger J (2003) Distribution of acidic and neutral drugs in surface waters near sewage treatment plants in the lower Great Lakes, Canada. *Environ Toxicol Chem* 22: 2881–2889
- Miege C, Choubert JM, Ribeiro L, Eusebe M, Coquery M (2007) Removal efficiency of pharmaceuticals and personal care products with varying wastewater treatment processes and operating conditions – conception of a database and first results. In: Köhl A (ed) Proceedings of fifth IWA specialized conference on assessment and control of micropollutants/hazardous substances in water. *Micropol & Ecohazard*. DECHEMA e.V, Frankfurt/Main, pp 220–225
- Mozia S, Morawski AW (2012) The performance of a hybrid photocatalysis–MD system for the treatment of tap water contaminated with ibuprofen. *Catal Today* 193:213–220
- Ng YS, Jayakumar NS, Hashim MA (2010) Performance evaluation of organic emulsion liquid membrane on phenol removal. *J Hazard Mater* 184:255–260
- Peng W, Jiao H, Shi H, Xu C (2012) The application of emulsion liquid membrane process and heat-induced demulsification for removal of pyridine from aqueous solutions. *Desalination* 286:372–378
- Sabry R, Hafez A, Khedr M, El-Hassanin A (2007) Removal of lead by an emulsion liquid membrane: Part I. *Desalination* 212:165–175
- Santos JL, Aparicio I, Alonso E (2007) Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). *Environ Int* 33:596–601
- Takagi T, Ramachandran C, Bermejo M, Yamashita S, Yu LX, Amidon GL (2006) A provisional biopharmaceutical classification of the top 200 oral drug products in the United States, Great Britain, Spain, and Japan. *Mol Pharm* 3:631–643
- Tixier C, Singer HP, Oellers S, Müller SR (2003) Occurrence and fate of carbamazepine, clofibrac acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. *Environ Sci Technol* 37:1061–1068
- Williams NS, Ray MB, Gomaa HG (2012) Removal of ibuprofen and 4-isobutylacetophenone by non-dispersive solvent extraction using a hollow fibre membrane contactor. *Sep Purif Technol* 88:61–69
- Williams NS, Gomaa HG, Ray MB (2013) Effect of solvent immobilization on membrane separation of ibuprofen metabolite: a green and organic solvent analysis. *Sep Purif Technol* 115:57–65
- Yalkowski SH, He Y, Jain P (2010) Handbook of aqueous solubility data, 2nd edn. CRC Press, Boca Raton
- Yan J, Pal R (2004) Effects of aqueous-phase acidity and salinity on isotonic swelling of W/O/W emulsion liquid membranes under agitation conditions. *J Membr Sci* 244:193–203
- Yang L, Zhang Z, Guo Y, Gao X, Takeuchi H (2005) Uranium(VI) extraction by liquid surfactant membrane with *N*-alkylcaprolactams as a carrier. *Sep Purif Technol* 47:88–94
- Zheng BG, Zheng Z, Zhang JB, Luo XZ, Wang JQ, Liu Q, Wang LH (2011) Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in aqueous solution by gamma irradiation. *Desalination* 276:379–385