

Transport Facilité du Phénol à travers une Membrane Liquide Supportée contenant l'extractant solvatant le Trioctylphosphine Oxyde (TOPO)

N. Taoualit^{1*}, K. Boutemak², F. Kaddour-Cherif³, F. Abbas³, D.E. Hadj Boussaad¹

¹Laboratoire des Applications Énergétiques de l'Hydrogène. Université de Blida1, Algeria.

²Laboratoire d'Analyse Fonctionnelles Procédés Chimiques. Université de Blida1, Algeria.

³Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université de Blida1, Algeria.

*Corresponding author: ntaoualit@hotmail.fr ; Tel.: +21325 2724 22; Fax: +21325 27 24 22

ARTICLE INFO

Article History :

Received : 15/01/2019

Accepted : 22/07/2019

Key Words:

Phenol;
Supported liquid-membrane;
polydimethylsiloxane PDMS;
Diffusion.

Mots clés:

Phénol;
Membrane liquide-supportée;
polydiméthylsiloxane PDMS;
Diffusion.

ABSTRACT/RESUME

Abstract: The present study focuses on the removal of phenol (PhOH) present in aqueous solutions using a supported liquid membrane (SLM) composed of a thin crosslinked sheet of polydimethylsiloxane (PDMS) containing the carrier trioctylphosphine oxide (TOPO) diluted in octane. The transfer conditions of PhOH through the SLM were optimized. The diffusion flux (J), the permeability (P) and the diffusion coefficient (D_{diff}) of the complexed species were determined. Speciation of PhOH species in the supported organic membrane phase (extractant) was also performed using derived theoretical equations to elucidate the stoichiometry and PhOH transport mechanism through the SLM. Thus, the optimal conditions of PhOH transport found are: $[NaOH] = 0.4 \text{ mol. L}^{-1}$ in the receiving solution, $[TOPO] = 0.05 \text{ mol. L}^{-1}$, $P = 0.479 \text{ cm. s}^{-1}$. Thus, 90% of phenol is removed. For against, only about 16% of phenol was able to cross the SLM with a diffusion flux J of the order of $2.5 \text{ mg. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ and a coefficient of diffusion corresponding to $\approx 0,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Résumé: La présente étude porte sur l'élimination du phénol (PhOH) présent dans les solutions aqueuses en utilisant une membrane liquide supportée (MLS) composée d'une fine feuille réticulée de polydiméthylsiloxane (PDMS) contenant l'extractant-transporteur l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) dilué dans l'octane. Les conditions de transfert des PhOH à travers la MLS ont été optimisés. Le flux de diffusion (J), la perméabilité (P) et le coefficient de diffusion (D_{diff}) des espèces complexées ont été déterminés. La spéciation des espèces de PhOH dans la phase membranaire supportée a également été réalisée en s'appuyant sur les équations théoriques dérivées pour élucider la stœchiométrie et le mécanisme de transport des PhOH à travers la MLS. Ainsi, les conditions optimales de transport des PhOH trouvées sont : $[NaOH] = 0,4 \text{ mol. L}^{-1}$ dans la solution réceptrice, $[TOPO] = 0,05 \text{ mol. L}^{-1}$, $P = 0,479 \text{ cm. s}^{-1}$. Ainsi, 90% de phénol sont éliminés. Par contre, seuls environ 16% de phénol ont pu traverser la MLS avec un flux de diffusion $J = 2,5 \text{ mg. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et un coefficient de diffusion $D_{diff} \approx 0,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

I. Introduction

Les industries de l'huile d'olive conduisent à la sous-production d'effluents pollués très connus comme les eaux usées issues des moulins d'olives (OMW) qui sont caractérisées par la très forte concentration de matières organiques et de composés phénoliques rendant leur biodégradabilité très difficile à cause des substances phytotoxiques et antimicrobiennes (phénols, acides gras, etc.) qu'elles contiennent.

Souvent rejetées dans des récepteurs naturels sans aucun traitement préalable, ces effluents nuisent fortement à la qualité des eaux de surfaces.

Les polyphénols contenus dans les OMW, rejetés dans les cours d'eau de faible débit où l'échange de l'air est limité, exercent une action antagoniste sur la flore et la faune aquatique en causant souvent leur mort.

Ces substances peuvent capter facilement l'oxygène dissout, ce qui finit par rendre le milieu totalement anoxique et provoquant ainsi la mort de tous les êtres vivants par asphyxie.

L'épandage des effluents OMW sur les sols peut également poser des problèmes environnementaux. Les eaux souterraines peuvent être polluées, ce qui affecte la qualité de l'eau potable.

Des recherches ont été menées sur les possibilités de pré-traitement ou de traitement des eaux résiduaires des industries d'huiles d'olive, afin de réduire les phénols et polyphénols présents.

Actuellement deux types de techniques peuvent être appliqués: les techniques destructives telles que les réactions photocatalytiques [1,2], les réactions d'oxydation [3,4] et les réactions biologiques [5] et les techniques récupératrices de phénol comme l'adsorption [6-8], l'ultrafiltration [9,10] et les séparations par membranes telles que la pervaporation [11] et les membranes liquides [12].

Dans ce travail, nous avons utilisé une membrane liquide supportée MLS, constituée de l'extractant-transporteur le trioctylphosphine oxyde (TOPO) dilué dans l'octane, pour traiter une solution aqueuse synthétique contenant du phénol de composition semblable à celle des OMW.

II. Materials et méthodes

II.1. Préparation des solutions phénoliques

Une solution de phénol de concentration initiale $[PhOH]_{ini} = 5 \times 10^{-4} \text{ mg. L}^{-1}$ a été préparée à partir d'une solution mère préparée en transférant 3 g de phénol (petits cristaux blancs à 98% de marque Fluka) dans une fiole de 100 mL et amener au trait de jauge avec de l'eau distillée. Agiter jusqu'à dissolution totale. La solution obtenue est placée dans un flacon opaque et conservée à l'abri de la lumière en la couvrant avec du papier aluminium pour éviter toute dégradation ou changement de couleur au contact de l'air et de la lumière.

II.2. Préparation de la membrane liquide supportée MLS

La membrane MLS a été préparée par simple gonflement (immersion) du support polymérique, le polydiméthylsiloxane (PDMS) dans une solution organique extractante contenant du TOPO (de marque Fluka à 97%) dilué dans l'octane (de marque Fluka à 99%) à 0,2M pendant 24 heures.

Le PDMS est une fine feuille plate de silicone RTV-2 PDMS, réticulée (2% de réticulat) de chez Rhodia (ex Rhône-Poulenc, France). Ce polymère a été préparé au niveau du laboratoire de Chimie-Physique Moléculaire et Macromoléculaire de l'Université de Blida1.

La membrane, une fois préparée, est placée à la surface de l'ouverture entre deux compartiments d'une cellule en téflon d'un volume de 50 mL chacun. Le compartiment d'alimentation reçoit 45 mL d'une solution aqueuse de phénol à une concentration initiale $[PhOH]_{ini} = 5 \times 10^{-4} \text{ mg. L}^{-1}$ et le compartiment de réception reçoit 45 mL, soit d'eau distillée soit d'une solution de NaOH. Chaque compartiment possède une extrémité supérieure ouverte afin de pouvoir plonger des agitateurs à pales en pyrex tournant grâce à des moteurs (Figure 1). La vitesse d'agitation est fixée à 600 tours/min pour les deux solutions et le temps $t = 0$ correspond au démarrage de celle-ci. La surface active de la membrane MLS est de $S = 8,04 \text{ cm}^2$ et l'épaisseur de la MLS est $e = 250-300 \text{ }\mu\text{m}$.

La concentration du phénol dans les deux compartiments en fonction du temps a été suivie et déterminée en effectuant des prélèvements de 0,5 mL à des intervalles de temps bien déterminés pour être analysés par un spectrophotomètre UV visible de marque UV-1700 pharma piloté par ordinateur à la longueur d'onde de 270 nm. Les propriétés de transport ne sont pas affectées par ces prélèvements dont les volumes très réduits par rapport aux volumes initiaux assez élevés des phases aqueuses, ils ne modifient pas ces dernières de manière sensible, pour nécessiter des ajouts de solutions en compensation. Le pH des deux solutions est mesuré à l'aide d'un pH -mètre de marque OHAUS, muni d'une électrode en verre combinée.

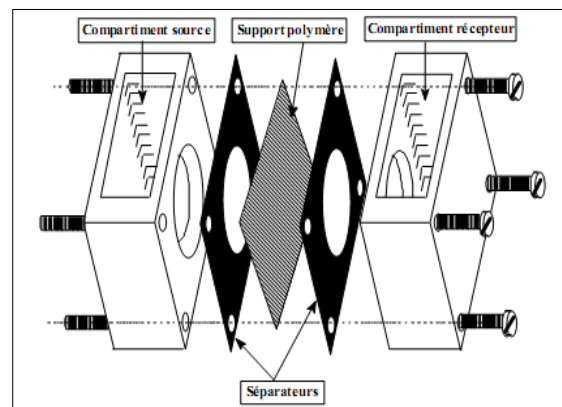


Figure 1. Cellule du transport

Le flux massique de l'espèce diffusante ou des complexes formés dans la membrane-liquide peut être exprimé par l'équation suivante [13]:

$$J = \frac{V_R \cdot \Delta C}{\Delta t \cdot S} \quad (1)$$

Le flux moyen à travers une membrane liquide de perméabilité P transportant l'espèce chimique d'une solution stock contenant l'espèce à la concentration initiale C_{ini} peut être calculé par la relation suivante [13]:

$$J = P \cdot C_{ini} \quad (2)$$

Avec :

$$\ln \frac{C_{ini}}{C_t} = P \cdot \frac{S \cdot t}{V_A} \quad (3)$$

et :

S: Surface de la membrane liquide supportée,

V_A : Volume de la phase d'alimentation,

V_R : Volume de la phase de réception,

C_t : Concentration de l'espèce diffusante au temps t,

P: Perméabilité de la membrane,

t: Temps.

La perméabilité est donc déterminée par la pente de la droite:

$$\ln \frac{C_{ini}}{C_t} = f(t) \quad (4)$$

III. Résultats et discussion

III.1. Effect de la concentration de TOPO

La gamme de concentration de TOPO choisie est de: 0,02, 0,05 et 2M. Alors que les autres conditions opératoires sont maintenues constantes (Température, pH, vitesse d'agitation, ...).

Les figure 2 et 3 qui représentent à titre d'exemple le cas de $[TOPO] = 0,02M$, montrent que la concentration en PhOH diminue dans la phase d'alimentation et elle augmente dans la phase de réception. Cette observation permet de confirmer les propriétés du transport des PhOH par TOPO.

La cinétique d'extraction du phénol est rapide. Un état stationnaire est atteint au bout de 2 minutes seulement. Le rendement d'extraction est d'environ 90%. Celui de la diffusion ne dépasse pas 16% de la quantité initiale du phénol. En fait, le phénol reste concentré (piégé) dans la membrane.

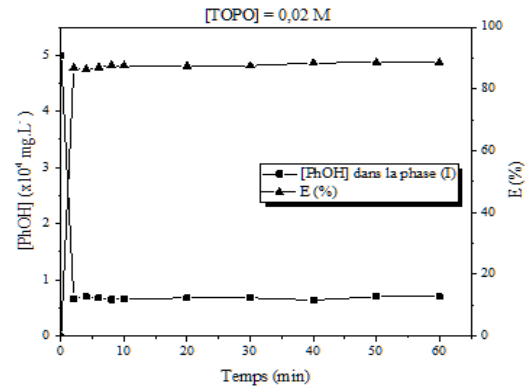


Figure 2. Cinétique et rendement d'extraction de PhOH dans la phase d'alimentation par la MLS

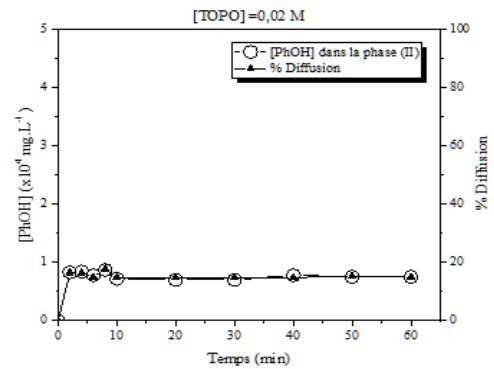


Figure3. Diffusion de PhOH dans la phase de réception

La figure 4 représente la variation de la concentration des espèces de phénol dans les deux compartiments (source et réception) en fonction de temps pour différentes concentrations de TOPO.

Sur chaque représentation: a, b, c, de la figure 4, nous remarquons que les deux courbes ne tendent pas vers zéro après un temps de 60 minutes de transport et un état stationnaire est atteint au bout de 2 minutes seulement.

L'écart entre ces deux courbes représente la quantité de phénol concentrée et accumulée dans la membrane. La symétrie des deux courbes montre qu'une certaine quantité de phénol complexée par TOPO sous forme d'un complexe PhOH-TOPO reste accumulée dans la membrane.

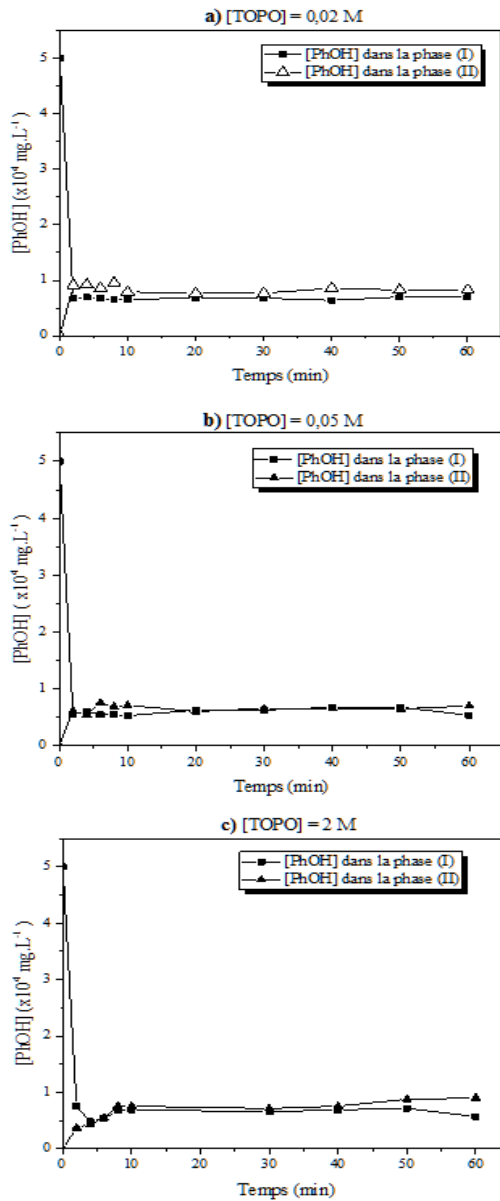


Figure 4. Profils des concentrations de PhOH dans les deux compartiments pour différentes concentrations de TOPO

III.3. Influence de la concentration de NaOH sur le transport de phénol

Afin d'éviter l'accumulation des espèces PhOH-TOPO dans la phase membranaire, une solution de réception doit être utilisée pour faciliter la décomplexation et la libération des PhOH à la seconde interface à partir de la phase membranaire. Dans le but d'obtenir la solution de réception appropriée, deux types de solutions communément utilisées ont été choisies ; l'hydroxyde de sodium NaOH et de l'eau selon X. Yang et ses collaborateurs [14].

Le coefficient de perméabilité de PhOH calculé pour les différentes concentrations de NaOH augmente rapidement de $4,67 \cdot 10^{-3}$ jusqu'à

$4,99 \cdot 10^{-3} \text{ m. s}^{-1}$, puis il devient constant lorsque la concentration de NaOH varie de 0,1 M à 0,5 M .

Les résultats expérimentaux représentés sur la figure 5 montrent que les augmentations de la concentration de NaOH de 0,1 M à 0,4 M, favorisent l'augmentation des coefficients de perméabilité. Un coefficient de perméabilité maximal de $0,5 \text{ cm. s}^{-1}$ est observé à une concentration de NaOH égal à 0,4 M.

L'augmentation de la perméabilité dans la gamme de concentration de NaOH de 0,1 M à 0,5 M peut être attribuée à la diffusion à travers la membrane liquide supportée (MLS) en raison de la décomplexation renforcée de PhOH à la deuxième interface.

Lorsque la phase réceptrice est constituée uniquement d'eau distillée ([NaOH] = 0 M), le coefficient de perméabilité est le plus faible.

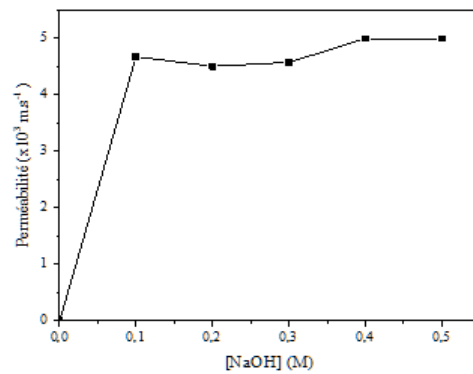


Figure 5. Influence de la concentration de NaOH sur le transport du phénol à travers la membrane PDMS/TOPO/Octane

III.4. Nature des complexes formés-extraits entre le phénol et TOPO

L'extraction par l'agent organophosphoré neutre TOPO se fait par solvataion. L'atome d'oxygène lié par l'intermédiaire de l'atome de phosphore au squelette carboné du TOPO (figure 6) engage son doublet électronique libre dans une liaison de coordination avec les espèces chimiques à extraire. Ce caractère "solvatant" de l'atome d'oxygène confère à la molécule organique qui les porte des propriétés extractives fortes vis-à-vis des espèces électriquement neutres. L'extractant agit donc par son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces chimiques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve sous une forme moléculaire électriquement neutre [13]. L'équation chimique se symbolise alors comme suit:



La constante de cet équilibre est donnée par la relation:

$$K_{extr.} = \frac{[PhOHTOPOe]}{[PhOH]^x [TOPO]^e} \quad (6)$$

Le coefficient de distribution, sous sa forme logarithmique, s'écrit comme suit :

$$\log D_{PhOH} = \log K_{extr.} + e \log [TOPO] \quad (7)$$

La pente de la droite $\log D = f(\log [TOPO])$, nous permet de déterminer la stœchiométrie du complexe formé entre le phénol et TOPO par solvataion [13,15].

Les données obtenues et représentées sur la figure 7, ont permis de calculer le coefficient stœchiométrique e qui est au voisinage de la valeur 1 (pente = 1,041), ainsi une mole de PhOH peut être complexée par une mole de TOPO et le complexe formé est alors du type : $\overline{PhOH(TOPO)}$.

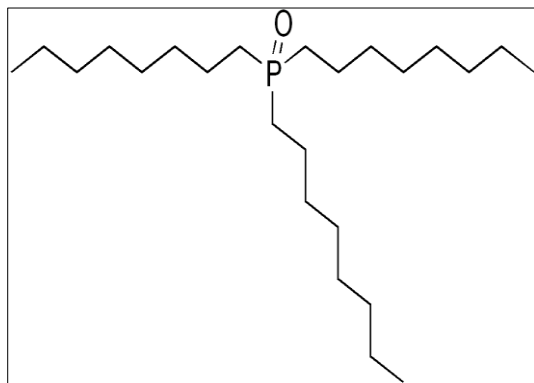


Figure 6. Structure du transporteur solvant TOPO

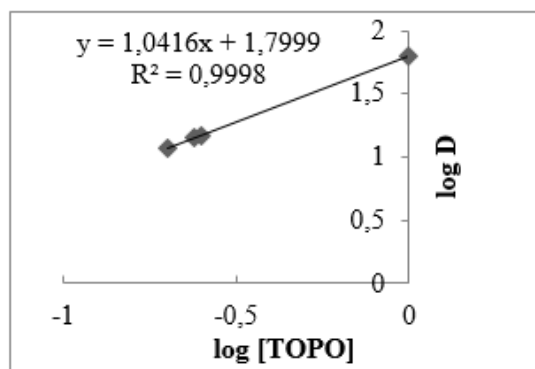


Figure 7. Variation de $\log D_{(PhOH)} = f(\log[TOPO])$

III.5. Caractérisation de la MLS par infrarouge

La figure 8 représente le spectre IR de la membrane PDMS/TOPO/Octane chargée en espèces extraites de phénol. Le spectre a été enregistré entre 400 et 4000 cm^{-1} en utilisant un spectrophotomètre Perkin - Elmer (Spectrum One).

Une bande large est observée entre 3400-3450 cm^{-1} due aux vibrations de la liaison O-H liée (liaison hydrogène) caractéristique du phénol [16].

Deux bandes de vibration vers 1600 cm^{-1} et une bande vers 1500 cm^{-1} dues à la double liaison C=C aromatique.

Des bandes caractéristiques de l'extractant organophosphoré TOPO: P=O localisée à 1146 cm^{-1} , P-C à 1465 cm^{-1} et C-H (des $-CH_2$) des trois chaînes d'alkyle situées à 2850 et 2919 cm^{-1} sont observées [17].

Un pic identifié de C-H, méthyle caractéristique de l'octane, observé uniquement dans les alcanes à longue chaîne, de 725 à 720 cm^{-1} .

Sans oublier comme pour toute substance organique, qu'il est nécessaire de mentionner les différentes bandes caractéristiques des liaisons C-C, C-H et C-H₂.

Il est à noter que tous les pics IR caractéristiques des constituants individuels de la MLS (PDMS, TOPO et Octane) se retrouvent dans le spectre IR de la membrane PDMS/TOPO/Octane en plus ceux du phénol. Cela suggère l'existence d'interactions faibles entre les différents constituants de la MLS. Ces interactions sont du type Van Der Waal ou des liaisons hydrogènes.

Ceci reste à confirmer en faisant appel à d'autres techniques de caractérisation complémentaires telles que la DRX, ATG...etc.

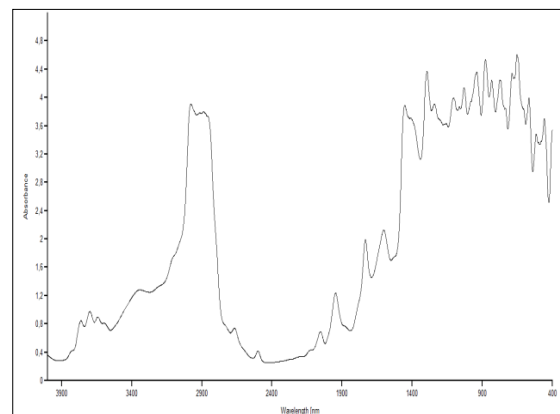


Figure 8. Spectre d'Infrarouge de la MLS PDMS/TOPO/Octane chargée en phénol

IV. Conclusion

Le transport de PhOH à partir d'une solution d'alimentation aqueuse à travers une membrane liquide supportée constituée d'une fine feuille plate de PDMS contenant de l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) dans de l'octane comme transporteur, vers une solution réceptrice de NaOH a été étudié.

Plusieurs facteurs affectant le transport des PhOH, tels que la concentration de l'extractant TOPO et la composition de la phase aqueuse de réception ainsi

que la concentration de NaOH dans la phase réceptrice, ont été étudiés.

Les expériences de perméabilité indiquent que 90% de PhOH peuvent être efficacement extraits et seulement 16% ont été transférés vers le deuxième compartiment avec un coefficient de perméabilité $P = 0,479 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ pendant 2 min de temps de transport et respectivement un coefficient et un flux de diffusion $D_{\text{diff}} \approx 0,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $J = 2,5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, obtenus sous les conditions opératoires du transport optimisées soit : $[\text{NaOH}] = 0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans la phase aqueuse réceptrice et $[\text{TOPO}] = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans la phase organique membranaire. Le pourcentage de différence étant resté piégé (accumulé) dans la membrane.

Le pH de la solution d'alimentation étant de 5,5. La détermination du flux, de la perméabilité et du coefficient de diffusion des complexes formés a permis de caractériser la MLS PDMS/TOPO/Octane.

Les espèces formées entre le phénol et le TOPO sont du type $\text{PhOH}(\text{TOPO})$.

Les constituants de la MLS sont liés par des interactions faibles du type Van Der Waal ou des liaisons hydrogènes.

Les résultats obtenus établissent que la technique utilisant la membrane liquide supportée PDMS/TOPO/Octane conviendrait au traitement d'effluents contenant des substances organiques susceptibles d'être toxiques. Il est à envisager de tester ce type de membranes dans d'autres domaines et notamment ceux liés aux ions métalliques, tels que ceux des effluents des ateliers de traitement de surface afin de protéger l'environnement et récupérer le métal.

V. References

- Kidak, R.; Ince, N. H. Catalysis of advanced oxidation reactions by ultrasound: A case study with phenol. *Journal of Hazardous Materials* 146 (3) (2007) 630-635.
- Melero, J.A.; Calleja, G.; Martinez, F.; Molina, R.; Pariente, M. I. Nanocomposite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$: An efficient and stable catalyst for the catalytic wet peroxidation of phenolic aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 131 (2007) 245-256.
- Balaji, S.; Chung, S. J.; Thiruvengatari, R.; Moon, I. S. Mediated electrochemical oxidation process: Electro-oxidation of cerium(III) to cerium(IV) in nitric acid medium and a study on phenol degradation by cerium(IV) oxidant. *Chemical Engineering Journal* 126(1) (2007) 51-57.
- Matta, R.; Hanna, K.; Chiron, S. Oxidation of phenol by green rust and hydrogen peroxide at neutral pH. *Separation and Purification Technology* 61(3) (2008) 442-446.
- Moussavi, G.; Mahmoudi, M.; Barikbin, B. Biological removal of phenol from strong wastewaters using a novel MSBR. *Water Research* 43(5) (2009) 1295-1302.
- Adak, A.; Pal, A. Removal of phenol from aquatic environment by SDS-modified alumina: Batch and fixed bed studies. *Separation and Purification Technology* 50 (2) (2006) 256-262.
- Mukherjee, S.; Kumar, S.; Misra, M.; Fan, M. Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal. *Chemical Engineering Journal* 129 (1-3) (2007) 133-142.
- Mohanty, K.; Das, D.; Biswas, M. N. Treatment of phenolic wastewater in a novel multi-stage external loop airlift reactor using activated carbon. *Separation and Purification Technology* 58(3) (2008) 311-319.
- Lazarova, Z.; Boyadzhieva, S. Treatment of phenol-containing aqueous solutions by membrane-based solvent extraction in coupled ultrafiltration modules. *Chemical Engineering Journal* 100 (2004) 129-138.
- Zeng, G-M.; Xu, K.; Huang, J-H.; Li, X.; Fang, Y-Y.; Qu, Y-H. Micellar enhanced ultrafiltration of phenol in synthetic wastewater using polysulfone spiral membrane. *Journal of Membrane Science* 310 (2008) 149-160.
- Hao, X.; Pritzker, M.; Feng, X. Use of pervaporation for the separation of phenol from dilute aqueous solutions. *Journal of Membrane Science* 335 (2009) 96-102.
- Juang, R-S.; Huang, W-C. Use of membrane contactors as two-phase bioreactors for the removal of phenol in saline and acidic solutions. *Journal of Membrane Science* 313 (2008) 207-216.
- Taoualit, N.; Azzazi, F.Z.; Benkadi, N.E.; Hadj-Boussaad, D.E. Extraction and Transport of Humic Acid using Supported Liquid-Membrane Containing Trioctyl Phosphine Oxide (TOPO) as the Carrier. *Acta Physica Polonica A* 129 (2016) 115-121.
- Yang, X.; Duan, H.; Shi, D.; Yang, R.; Wang, S.; Guo, H. Facilitated transport of phenol through supported liquid membrane containing bis (2-ethylhexyl) sulfoxide (BESO) as the carrier. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 93(2015) 79-86.
- Taoualit, N.; Abidat, I.; Hadj-Boussaad, D.E. Separation of Copper and Zinc from aqueous solution using Liquid-Membrane-Gel (LMG) containing Trioctylphosphine Oxide TOPO as Carrier. *International Journal of Computational and Experimental Science and Engineering (IJCESEN)* 3 (2017) 1-6.
- Haddoum, Z.; Maouche, O. Adsorption de phénol sur les mésoporeux LaNiO_3 , SBA-15. Mémoire de Master (2015) Bejaïa, Algérie.
- Doan-Nguyen, V.V.T.; Carroll, P.J.; Murray, C.B. Structure determination and modeling of monoclinic trioctylphosphine oxide. *Acta Crystallographica Section C71* (2015) 239-241.

Please cite this Article as:

Taoualit N., Boutemak K., Kaddour-Cherif F., Abbas F., Hadj Boussaad D.E.; Transport Facilité du Phénol à travers une Membrane Liquide Supportée contenant l'extractant solvant le Trioctylphosphine Oxyde (TOPO), *Algerian J. Env. Sc. Technology*, 5:4 (2019) 1135-1140