



PROCEDES DE DEPOLLUTION PAR EXTRACTIONS SUR MEMBRANES LIQUIDES SUPPORTEES ET LIQUIDE-LIQUIDE DU CHROME(III) EN MILIEU CHLORURE AVEC L'ACIDE DI-2- ETHYLHEXYL- PHOSPHORIQUE ET L'OXYDE DE TRIOCTYL- PHOSPHINE – BASE SUR LEUR MELANGE SYNERGIQUE ♦

M. A. Didi^{1*}, A. R. Sekkal¹, D. Villemin²

¹Laboratoire de Catalyse, Département de Chimie, Université de Tlemcen,
B.P. 119, Algérie *E-mail : madidi13@yahoo.fr

²Université de Caen, ISMRA, LCMT, UMR CNRS 6507, F-14050, Caen,
France, E-mail : didier.villemin@ensicaen.fr

Abstract: The objective of the study is the extraction of chromium (III) using the liquid-liquid extraction (LLE) technique and the supported liquid membrane (SLM) technique using di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA), trioctylphosphine oxide (TOPO) and their mixtures, D2EHPA/TOPO, in the absence respectively presence of KCl, in order to compare and optimize these techniques. Prior, a comparative study for chromium (III) extraction using batch/continuous SLM has been conducted. The extraction of chromium (III) in acidic environment (HCl 2M) with D2EHPA (0.17 M), TOPO (0.11 M) and their mixture D2EHPA/TOPO (15% : 10%) dissolved in dichloromethane is explain by the formation of various complexes. The kinetic studies showed that the time to reach equilibrium varies from system to system. The time corresponding to maximum permeability is different from the time corresponding to equilibrium achievement, whatever the system is. In the absence of salts, the

♦ Paper presented at **COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée**, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

batch system gives a better yield than the continuous one, and the yield depends on the used extracting agent. Starting from a 10.24 g/L Cr(III) at pH = 5, a 100% extraction yield has been obtained by SLM extraction in presence of KCl. The combination of D2EHPA with TOPO produced a synergetic effect, both in LLE and SLM techniques and both in presence or absence of KCl. Always the equilibrium is reached in a longer time than using only D2EHPA alone as extracting agent. The number of cycles necessary for total purification of an aqueous solution contaminated with 10.24 g/L Cr (III) is four. The life span of the SLM impregnated with extracting agent is 108 hours. The good stability of the membrane recommends it in industrial applications for chromium (III) removal.

Keywords: *chromium (III), D2EHPA, TOPO, supported liquid membrane, liquid-liquid extraction, synergetic effect*

INTRODUCTION

A travers les travaux se rapportant à l'extraction de métaux présents dans les rejets industriels gazeux, liquides et solides, ainsi qu'à la séparation de métaux stratégiques de types actinides et lanthanides à partir des terres rares; l'extraction liquide-liquide montre toujours sa présence comme un procédé industrielle simple et efficace malgré ses inconvénients (large consommation des solvants organiques et coût élevé pour l'acquisition et la disposition de ces solvants). Devant ces soucis, durant ces dernières années, un certain nombre de techniques d'extractions par membranes ont été suggérés comme alternatives à cette technique. L'extraction des ions métalliques peut être effectuée par la technique de membrane liquide supportée (MLS), dans une cellule de Lewis. Cette technologie qui combine les procédés d'extraction et d'épuration en une seule étape, remplace graduellement l'extraction liquide-liquide conventionnelle [1, 2]. L'acide di(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) figure parmi les extractants acides phosphoriques, qui continue à être utilisé dans les procédés d'extraction pour la séparation et la purification des effluents contenant des ions métalliques.

L'effet combiné des extractants a produit également un développement important durant ces dernières années parce qu'il a permis d'améliorer par effet de synergie les rendements d'extraction [3].

L'objectif de notre travail est de réaliser par les techniques d'extraction liquide-liquide et par membrane liquide supportée, l'extraction du chrome (III) par le D2EHPA, le TOPO et le mélange D2EHPA/TOPO, en absence et en présence de KCl ; ceci dans le but de comparer et d'optimiser ces deux techniques. Une étude comparative dans le cas de l'extraction du chrome (III) au sujet du choix du système d'extraction par SLM (continu ou discontinu), sera effectuée. La détermination du nombre de cycles nécessaires à toute purification du chrome (III) présent dans un effluent aqueux sera réalisée.

PARTIE EXPERIMENTALE

Réactifs et membrane

Les réactifs utilisés sont : l'acide nitrique (60%), l'acide chlorhydrique (32%), le dichlorométhane, l'acide di(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) et le chlorure de potassium fournis par Fluka, ainsi que l'oxyde de trioctylphosphine (99%) et le chlorure de chrome ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) fournis par Sigma-Aldrich.

La membrane utilisée comme support d'extractant lors de l'extraction est fournie par Millipore de type GVHP 04700, c'est un matériau polymérique de type polyvédylidène difluoré (PVDF) dont le diamètre est de 47 mm, la taille des pores est de $0,22 \mu\text{m}$, la porosité de 75%, l'épaisseur de $125 \mu\text{m}$, la température maximale de travail est de 85°C , la surface est plane et blanche.

Procédure d'extraction

Les extractions par membrane liquide supportée (MLS) sont effectuées à 25°C à l'aide d'une cellule de Lewis, constituée de deux blocs en téflon entre lesquels est placée une membrane de surface égale à $17,34 \text{ cm}^2$ (polyvédylidène difluoré PVDF), imprégnée avec un extractant organophosphoré dilué dans un solvant adéquat.

La solution du compartiment gauche (A), dite phase de donneur ou phase d'alimentation contient les éléments à extraire et celle de droite (B), dite phase d'accepteur ou d'épuration contient la solution d'épuration (HCl), ces deux solutions sont agitées à la même vitesse à l'aide d'agitateurs mécaniques (voir figure 1).

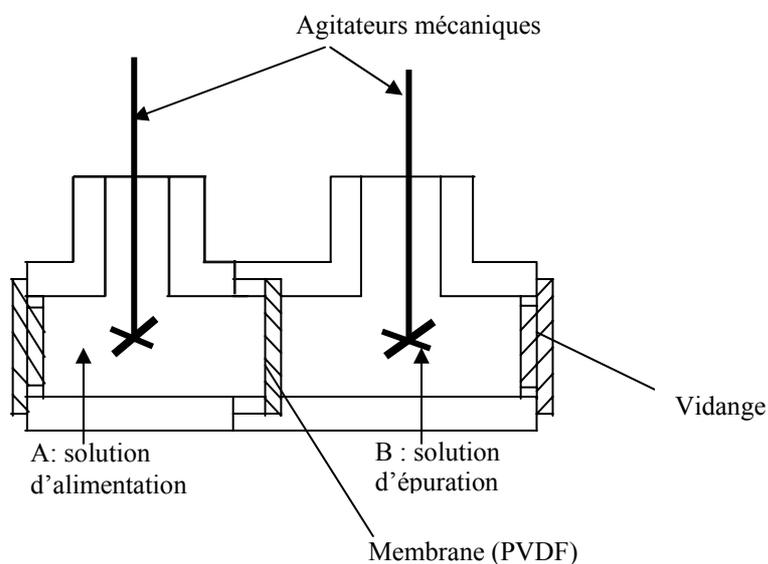


Figure 1. Cellule de Lewis

Appareillage

La quantification du chrome (III) présent dans les échantillons à analyser a été faite par spectrophotométrie UV-Visible. Les spectres UV - Visible ont été enregistrés, à température ambiante, à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer, type Lambda 800. Le chrome (III) présente deux bandes d'absorption à 579 nm et 412 nm. Les concentrations en chrome ont été déterminées à 579 nm.

Un pH-mètre du type C 831 avec l'électrode de verre combinée a été utilisé pour mesurer le pH de la solution d'alimentation après extraction, à l'équilibre.

Expériences d'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide comporte deux phases : l'une aqueuse contenant l'élément à extraire (60 mL solution de chrome (III) avec une concentration de $5,25 \times 10^{-3}$ M) et l'autre organique contenant les extractants (D2EHPA 0,17M ou TOPO 0,11M ou le mélange 15% D2EHPA : 10% TOPO [4]) dissous dans le dichlorométhane. Le volume de cette phase est de 30 mL. Les deux phases sont mélangées et agitées magnétiquement.

Expériences d'extraction par MLS

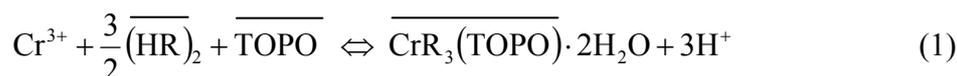
Les expériences d'extractions ont été exécutées avec les deux extractants, D2EHPA 0,17M et TOPO 0,11M dissous dans CH_2Cl_2 . La membrane a été imbibée par les extractants préalablement dissous dans CH_2Cl_2 , par immersion pendant 24 h. La membrane retirée est lavée à l'eau distillée trois fois, puis séchée avant d'être placée dans la cellule.

La cellule est composée d'une phase d'alimentation (50 mL solution de chrome (III) à 0,27 g/L) séparée par la membrane d'une phase d'épuration (50 mL de HCl 2M). Les solutions d'alimentation et d'épuration ont été mécaniquement agitées à 1700 rot/min.

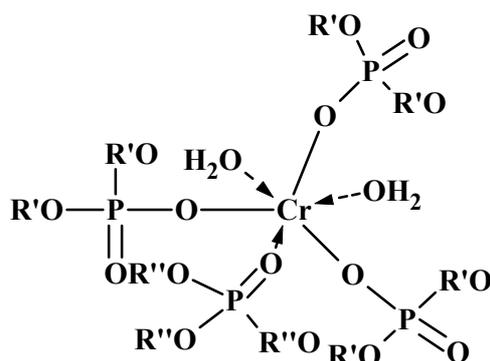
RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'effet combiné du TOPO avec le D2EHPA est comparé à ceux obtenus avec le D2EHPA seul et le TOPO seul. Pour d'autres métaux autres que le chrome, plusieurs études ont montré que l'ajout de TOPO à diverses familles d'extractants, a produit un effet synergique [5-10].

La réaction d'équilibre dans le cas du chrome (III) s'écrit comme suit:



La structure du complexe $\text{CrR}_3(\text{TOPO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est indiquée dans schéma 1.



R' = C₈H₁₇

R'' = n-C₈H₁₇

Schéma 1. Structure du complexe CrR₃ (TOPO).2H₂O

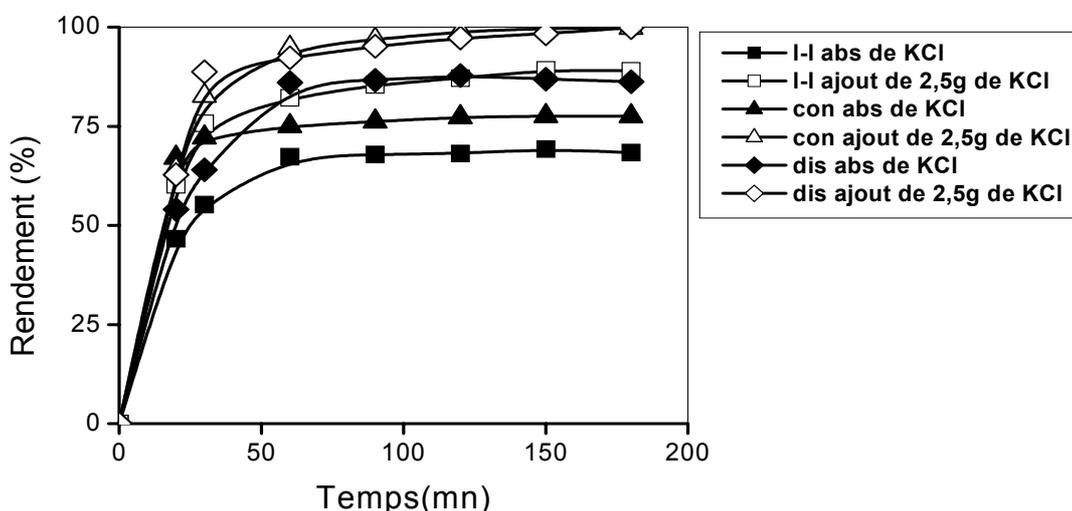


Figure 2. Cinétique d'extraction de Cr⁺³ par MLS en absence et présence de KCl en fonction du temps en milieu HCl à pH_{ali} = 2,05, pH_{épu} = 0,3 ; T = 25°C. 15% de D2EHPA et 10% de TOPO (v/v) dans le dichlorométhane

Le tableau 1 regroupe les temps d'équilibre pour les différents systèmes d'extraction.

Tableau 1. Temps d'équilibre pour chacun des systèmes étudiés

Système		t _e (min)
Ajout de KCl (g)	Procède d'extraction	
0	Liquide – Liquide	120
0	MLS continu	120
0	MLS discontinu	150
2,5	Liquide – Liquide	150
2,5	MLS continu	120
2,8	MLS discontinu	120

De la figure 2 on peut affirmer que :

- L'extraction par MLS donne de meilleurs rendements que l'extraction liquide-liquide,
- L'absence de KCl lors de l'extraction par MLS dans le système discontinu donne un meilleur rendement que dans le système continu,
- La présence de 2,5 g de KCl fait augmenter le rendement d'extraction liquide-liquide et celui par MLS (pour les deux systèmes continu et discontinu),
- L'extraction par MLS en présence de KCl donne le même rendement de 100% à $t_e = 120$ min, aussi bien dans le cas discontinu (2,8 g) que dans le cas continu (2,5 g). On peut conclure que dans le cas de l'utilisation du TOPO en combinaison avec le D2EHPA comme extractant lors de l'extraction du chrome (III) on peut utiliser l'un des deux systèmes au choix avec une légère différence dans la quantité de KCl ajoutée. Par contre, l'utilisation du D2EHPA seul avec 2,5 g de KCl montre que le système continu (100% à $t_e = 60$ min) est meilleur que le système discontinu avec 2,8 g (100% à $t_e = 60$ min). Cela montre que le D2EHPA en présence du TOPO forme un produit combiné de la forme :



Ce qui explique que pour atteindre un rendement de 100%, le temps d'équilibre dans le cas du mélange est plus long. Toutefois l'avantage du continu est qu'on utilise moins de sel.

La figure 3 donne l'évolution de la constante de stabilité en fonction du temps dans le cas de l'extraction par MLS. Cette constante de stabilité est donnée par la formule (3) :

$$P = -\frac{V}{A \cdot t} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (3)$$

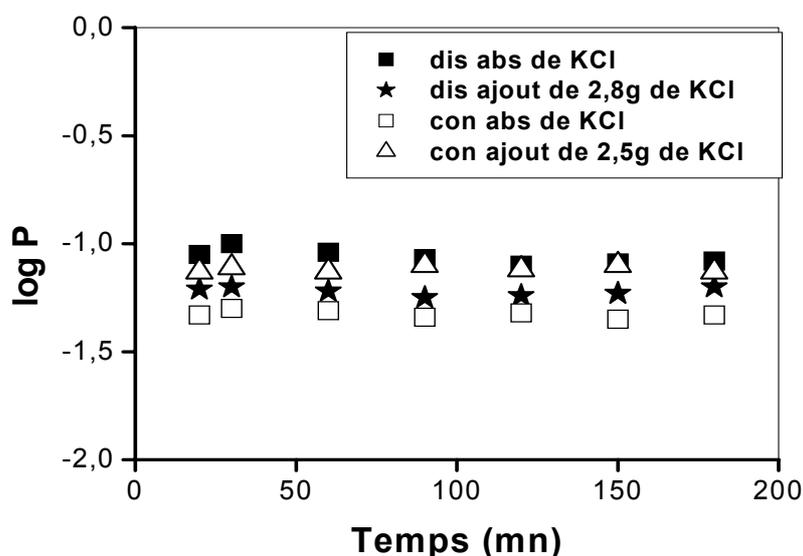


Figure 3. Constante de stabilité en fonction du temps dans le cas de l'extraction de Cr^{+3} par MLS (continu et discontinu) en milieu HCl à $\text{pH}_{\text{ati}} = 2,05$, $\text{pH}_{\text{épu}} = 0,3$; $T = 25^\circ\text{C}$; 15% de D2EHPA et 10% de TOPO (v/v) dans le dichlorométhane.

On observe, au vu de la figure 3 que la constante de stabilité reste constante, ce qui montre que les performances de la membrane ne sont pas affectées [3]. En continu, la force ionique augmente par ajout de KCl, la résistance au transfert de masse de la membrane vers le compartiment d'épuration diminue, diminuant ainsi la différence de pression établie entre les deux compartiments; ce qui entraîne par conséquent une augmentation du coefficient de perméabilité. En discontinu par contre, l'effet d'augmentation de KCl dans le compartiment d'alimentation produit une saturation de la membrane, ce qui entraîne une diminution du coefficient de perméabilité.

Ceci est confirmé par le résultat observé sur la figure 4 qui donne l'évolution de la constante de stabilité en fonction de la force ionique. La force ionique est déterminée suivant la formule :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (4)$$

On remarque que le coefficient de perméabilité augmente avec la force ionique dans le cas continu ce qui explique l'augmentation du rendement d'extraction par ajout de KCl. Mais l'effet inverse se produit dans le cas discontinu.

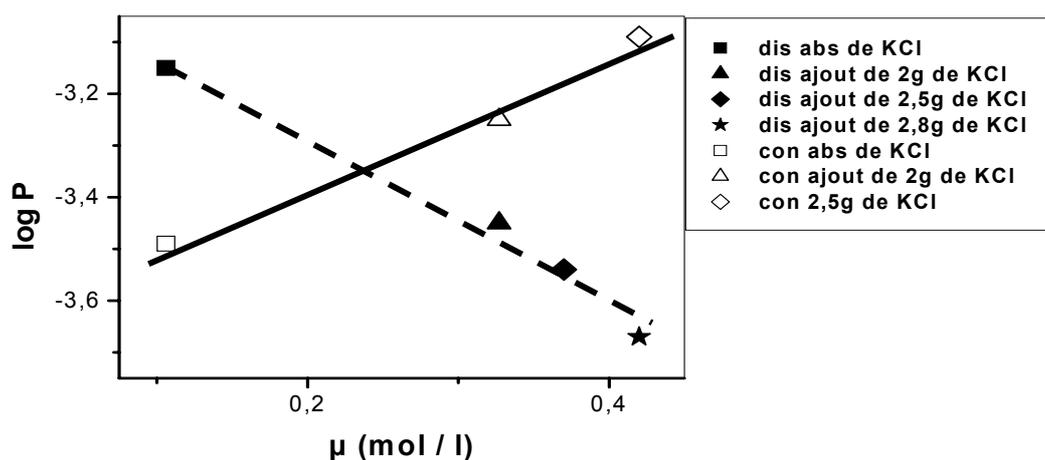


Figure 4. Evolution de la constante de stabilité en fonction de la force ionique de la solution d'alimentation. Extraction par MLS en continu et discontinu. $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Au vu de la figure 5, on remarque que les courbes qui représentent les rendements d'extraction par MLS pour les systèmes discontinu et continu en fonction de la concentration de KCl en milieu HCl, montrent qu'au-delà d'une concentration en KCl ajoutée et égale à 0,5M, les deux systèmes se confondent. Pour les deux systèmes le rendement est de 100% pour une concentration en KCl de 0,64 M.

L'effet de synergie est soit représenté par la comparaison entre les rendements d'extractions soit calculé par la relation suivante :

$$\Delta R\% = R\%(D2EHPA = TOPO) - 1/2[R\%(D2EHPA) + R\%(TOPO)] \quad (5)$$

Si $\Delta R\%$ est positive on est en présence d'un effet de synergisme et s'il est négative on a un effet d'antagonisme.

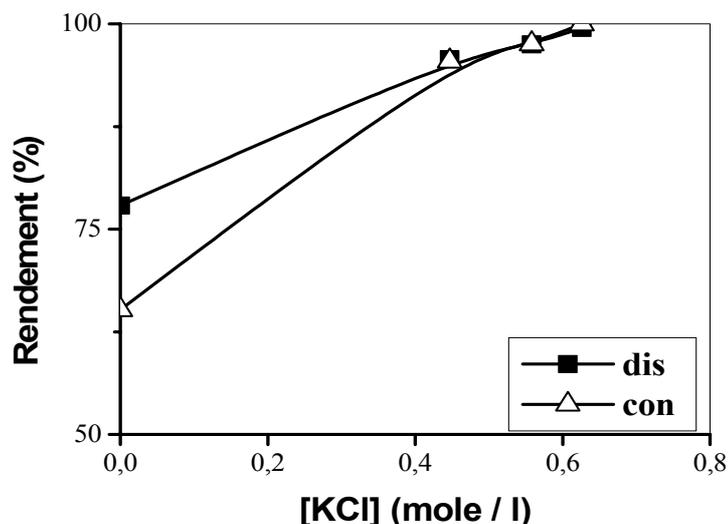


Figure 5. Rendement en fonction de la concentration de KCl en milieu HCl à pH = 2,05 ; T = 25°C ; [D2EHPA] = 0,17 M dans le dichlorométhane

Les tableaux 2 et 3 regroupent les résultats obtenus sur l'effet de synergie du mélange D2EHPA/ TOPO en absence de KCl pour le premier, et en présence de KCl pour le second :

Tableau 2. Etude de l'effet synergique du mélange D2EHPA/TOPO en absence de KCl

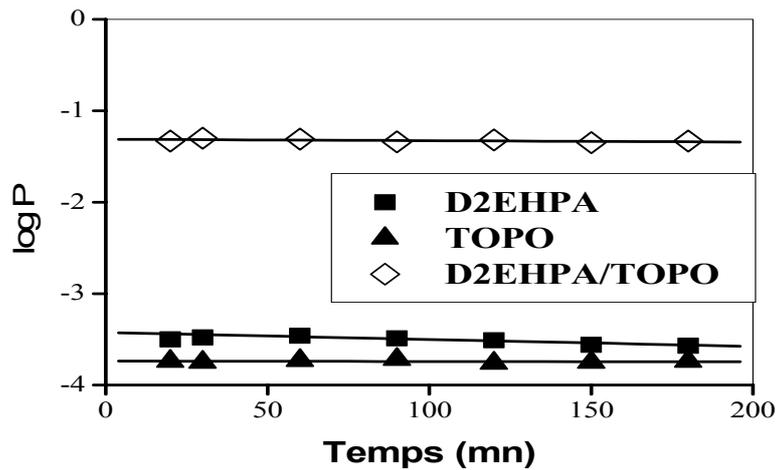
t (min)	0	20	30	60	90	120	150	180
R (%) l-l [(D+T)/2]	0	31,00	38,58	43,55	43,82	44,48	44,98	45,18
R (%) l-l (D+T)	0	46,65	55,20	67,28	67,98	68,30	68,28	68,34
ΔR (%)	0	+15,64 synergie	+16,62 synergie	+23,73 synergie	+23,41 synergie	+23,62 synergie	+23,22 synergie	+23,17 synergie
R(%)MLS con [(D+T)/2]	0	54,08	58,86	64,90	67,37	67,88	67,80	67,63
R (%) MLS con (D+T)	0	67,10	72,20	75,02	76,20	77,66	77,60	77,63
ΔR (%)	0	+13,02 synergie	+13,34 synergie	+10,12 synergie	+8,32 synergie	+9,42 synergie	+9,81 synergie	+10 synergie
R (%) MLS dis [(D+T)/2]	0	51,72	63,73	71,34	73,81	73,92	74,08	73,95
R (%) MLS dis (D+T)	0	54,00	64,00	86,00	86,60	86,80	86,90	86,25
ΔR (%)	0	+2,28 synergie	+0,27 synergie	+14,93 synergie	+12,79 synergie	+13,88 synergie	+12,82 synergie	+12,3 synergie

Les valeurs de ΔR (%) étant positives, le mélange TOPO/ D₂EHPA possède un effet synergique pour l'extraction du chrome (III).

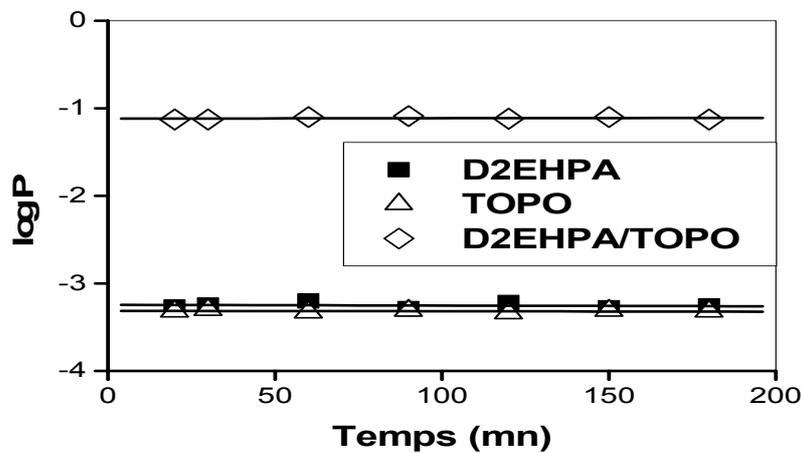
On trace la constante de stabilité en fonction du temps pour les trois cas de figure (en utilisant le D2EHPA, le TOPO et D2EHPA/TOPO), et cela en absence et en présence de KCl pour les deux systèmes continu et discontinu. Ceci est représenté en figure 6.

Tableau 3. Etude de l'effet synergique du mélange D2EHPA/TOPO en présence de KCl

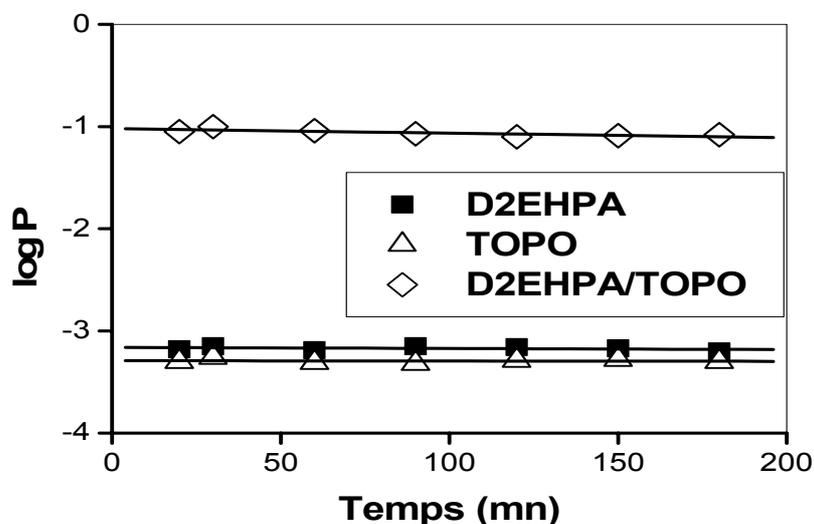
t (min)	0	20	30	60	90	120	150	180
R (%) I-I [(D+T)/2]	0	56,24	69,42	69,82	70,05	70,18	70,21	70,17
R (%) I-I (D+T)	0	60,20	75,73	82,2	85,44	88,10	88,20	88,19
ΔR (%)	0	+3,96 synergie	+6,31 synergie	+12,38 synergie	+15,4 synergie	+16,92 synergie	+17,99 synergie	+17,78 synergie
R (%) MLS con [(D+T)/2]	0	63,51	82,88	89,26	90,13	89,71	90,06	89,95
R (%) MLS con (D+T)	0	64,12	82,90	94,75	96,87	98,90	99,79	99,80
ΔR (%)	0	+0,61 synergie	+0,01 synergie	+5,49 synergie	+6,74 synergie	+9,19 synergie	+9,64 synergie	+9,9 synergie
R (%) MLS dis [(D+T)/2]	0	60,28	83,60	90,02	93,97	96,12	96,37	96,65
R (%) MLS dis (D+T)	0	62,77	88,75	92,30	95,20	99,40	99,60	99,90
ΔR (%)	0	+2,49 synergie	+5,15 synergie	+2,28 synergie	+1,28 synergie	+3,18 synergie	+3,43 synergie	+3,26 synergie



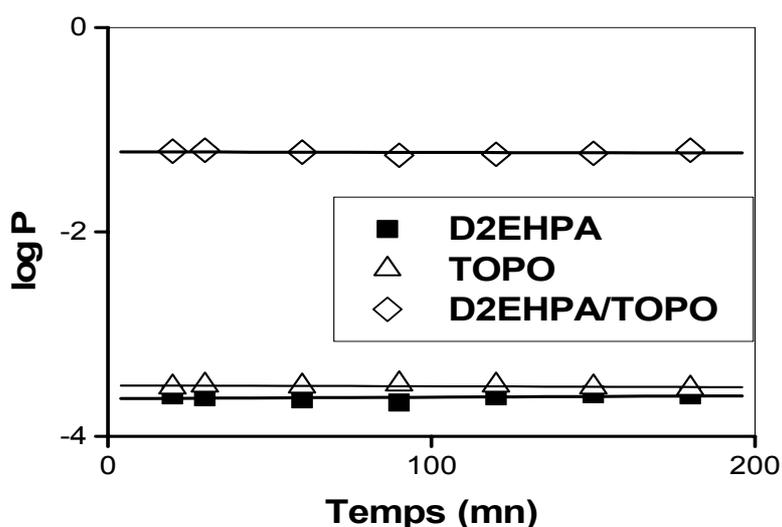
A/Continu en absence de KCl



B/Continu en présence de KCl



C/ Discontinuu en absence de KCl



D/Discontinuu en présence de KCl

Figure 6. Constante de stabilité en fonction du temps, pour le système continu en absence de KCl (A) et en présence de KCl (B) ; pour le système discontinuu en absence de KCl (C) et en présence de KCl (D); 15% de D2EHPA et 10% de TOPO (v/v) dans CH_2Cl_2 , $T = 25^\circ C$

La figure 6 montre la présence d'un effet de synergie dans le transport des ions du chrome (III) lors de l'utilisation du mélange D2EHPA/TOPO. Nos résultats avec le mélange D2EHPA + TOPO concordent avec ceux fournis par Gaikwad [3] qui utilise le mélange TBP / Aliquat 336 qui produit un effet synergique. L'effet de synergie est basé

sur l'échange ionique entre l'espèce métallique et le complexe formé et sur la solvation. Ce système (D2EHPA/TOPO) peut présenter un effet synergique pour d'autres métaux présents dans d'autres solutions aqueuses (réelles ou synthétiques), cela se fait selon la nature du complexe formé et la solvation du milieu réactionnel [4].

La figure 7 montre que le nombre de cycles nécessaires pour une purification totale d'une eau polluée par du chrome (III) dans une MLS à la concentration initiale de $5,25 \cdot 10^{-3}$ M est de 4. L'extraction totale d'un effluent aqueux contenant du cuivre ou le zinc est atteinte après 120 min [11], temps inférieur à celui nécessaire pour l'extraction total de notre chrome (III) qui est de 840 mn.

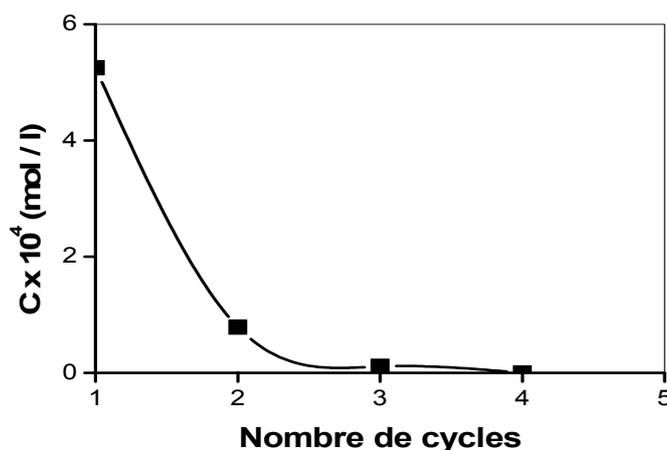


Figure 7. Nombre de plateaux dans une MLS (Un cycle = 210 min), $T = 25^{\circ}\text{C}$ ($[\text{Cr}^{3+}]_0 = 5,25 \cdot 10^{-3}$ M) ; $[\text{D2EHPA}] = 0,17$ M dans le dichlorométhane

L'étude de l'évolution du rendement d'extraction en fonction du temps afin de déterminer la durée de vie de la membrane PVDF imprégnée de D2EHPA dure plusieurs jours et les résultats sont représentés dans la figure 8.

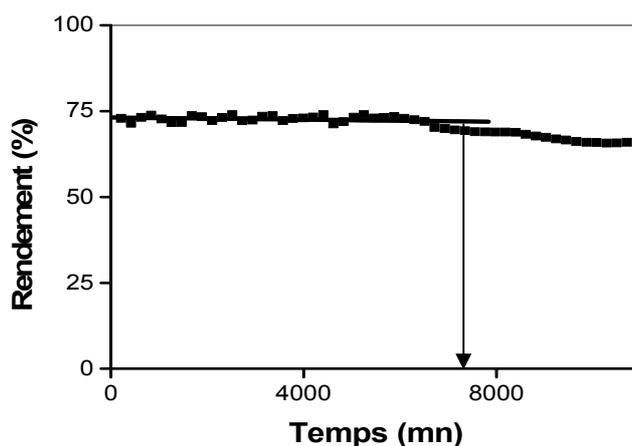


Figure 8. Cinétique de l'extraction de Cr^{3+} fonction du temps pour le système discontinu (durée de vie de la membrane) ; Phase d'alimentation ; la solution réelle de boue ; Phase d'épuration ; HNO_3 ; $[\text{HNO}_3] = 2$ M ; $T = 25^{\circ}\text{C}$; Extractant : $[\text{D2EHPA}] = 0,17$ M dans le dichlorométhane

D'après la courbe précédente la durée de vie de notre membrane liquide supportée (PVDF) est de 108 heures. Par contre l'utilisation d'une membrane PTFE montre que la durée de vie passe de 108 heures à 200 heures dans le cas du cadmium et cuivre, et à 160 heures dans le cas du plomb [12].

L'instabilité de la MLS a une influence sur le flux et la sélectivité de la membrane.

L'une des raisons pour laquelle la membrane liquide supportée devient instable est la perte d'extractant hors des pores du support. Cette perte est due à plusieurs paramètres tels qu'une différence de pression au-dessus de la membrane, la solubilité d'extractant dans les solutions adjacentes d'alimentation, le mouillage des pores des phases aqueuses, l'effet de Marangoni (déformation des pores), le colmatage des pores par la précipitation de l'extractant ou par l'eau et la présence d'un gradient de pression [12].

CONCLUSIONS

L'objectif de ce travail a été de réaliser l'extraction par MLS d'une solution de chrome (III). L'extraction du Cr^{+3} avec le D2EHPA et le TOPO dissous dans le dichlorométhane est expliqué par la formation de différents complexes avec les molécules du D2EHPA et du TOPO respectivement. L'extraction par MLS donne de meilleurs résultats que l'extraction liquide-liquide et cela en présence et en absence de KCl, et quelque soit l'extractant utilisé D2EHPA ou TOPO ou la combinaison D2EHPA/TOPO. Dans ces trois cas de figure (utilisation de D2EHPA ou TOPO ou D2EHPA/TOPO) le cas discontinu donne de meilleurs rendements et cela que ce soit en présence ou en absence de KCl. La présence de KCl dans la phase d'alimentation fait augmenter le rendement de l'extraction quelque soit : la technique d'extraction utilisée (liquide-liquide ou sur membrane liquide supportée) et le système utilisé (continu ou discontinu). L'extraction sur membrane liquide supportée est meilleure que l'extraction liquide-liquide dans le cas du chrome (III), cela est vrai dans les deux systèmes continu et discontinu. Dans l'extraction du chrome (III) le système discontinu donne un plus grand rendement que le système continu. La présence d'un sel tel que KCl dans la phase aqueuse d'une extraction liquide-liquide fait augmenté le rendement de l'extraction de 50% à 75%. La présence de KCl dans la phase d'alimentation, dans le cas de l'extraction sur membrane liquide supportée, fait augmenté son rendement d'extraction de 71% à 100% dans le cas continu et de 81% à 100% dans le cas discontinu. Afin d'obtenir 100% de rendement d'extraction pour le chrome (III) en utilisant une membrane liquide supportée c.à.d. une extraction totale du chrome présent initialement il faut ajouté 2,5 g de KCl dans le cas du système continu et 2,8 g pour le système discontinu. La durée de vie de notre membrane liquide supportée (PVDF) est de 108 heures. La bonne stabilité de la membrane encourage ses applications industrielles pour le système décrit.

REMERCIEMENTS

Nous remercions le CMEP pour leur support financier.

ABREVIATIONS

A - surface active de la membrane
Abs - absence de KCl
C - concentration à un instant t
Con - système continu
C₀ - concentration initiale
C_i - concentration de l'espèce i
D - l'acide 2-éthylexylphosphorique (D2EHPA)
Dis - système discontinu
l-l - liquide-liquide
MLS - membrane liquide supportée
P - perméabilité
pH_{ali} - le pH de la phase d'alimentation
pH_{épu} - le pH de la solution d'épuration
Pré - présence de KCl
t - le temps
T - oxyde de trioctylphosphine (TOPO)
V - volume de la solution (alimentation ou épuration)
Z_i - la charge de l'espèce i
μ - la force ionique

REFERENCES

1. Sarangi, K., Das, R.P. : *Hydrometallurgy*, **2004**, 71, 335-342.
2. Alguacil, F.J., Alonso, M.: *Separation and Purification Technology*, **2005**, 41, 179-184.
3. Gaikwad, A.G.: *Chem. Biochem Eng.*, **2003**, 17(4), 327-334.
4. Soko, L., Chimuka, L., Cukrowska, E., Pole, S.: *Analytica Chimica Acta*, **2003**, 485, 25-35
5. Jianmin, Y., Qiwei, L., Jing, C.: *Chemical Journal*, **2000**, 2(8), CODEN: CJIHAC ISSN: 1523-1623.
6. Verhaege, M., Van Hege, K., Wettinck, E.: *REWAS '99 - Global Symp. Recycl., Waste Treat. Clean Technol., Proc.* (Editors: Gaballah, I., Hager, J., Solozabal, R.), **1999**, 3, 2193-2201.
7. Mathur, J.N., Choppin, G.R.: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1998**, 16(3), 739-749.
8. Keisuke, O., Shigenobu, F., Takasaki, S., Katsutoshi, I.: *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn*, **1997**, 4, 199-212.
9. Sato, T., Ban, S.: *Can. Proc. Symp. Solvent Extr.*, **1988**, 49-54.
10. Singhet, H.: *Hydrometallurgy*, **2004**, 73, 63-70
11. Winston Ho, W.S.: *J. Chin. Inst. Chem. Engrs.*, **2002**, 33, 117-121.
12. Van de Voorde, I., Pinoy, L., De Ketelaere R.F.: *Journal of Membrane Science*, **2004**, 234, 11-21