

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



## Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de

### MASTER

En Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

### Thème

---

## Extraction du chrome (VI) par les microsphères fonctionnalisées à base de PEEK-WC : Aliquat-336

---

**Présenté par**

MADAVA Talent

ACHOUR Soufiane

**Encadreur**

BEY Said

**Promotion 2015**

# **SOMMAIRE**

# **INTRODUCTION**

## **INTRODUCTION**

Les métaux lourds et plus particulièrement le Zinc, le Plomb, le Cadmium, le Chrome font partie de ces substances qui ont fait leurs apparitions, en raison de nombreuses activités industrielles, à des concentrations anormalement élevées dans l'environnement. Leur présence constitue un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Leur impact sur l'environnement se manifeste, non seulement, par leur toxicité fort dommageable pour le milieu aquatique, mais également par leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire qui présente une menace directe sur la santé des êtres vivants. De multiples activités humaines en sont responsables de cette pollution et la principale source est d'origine industrielle (métallurgie, tannerie, galvanisation,...).

Face aux risques que présentent ces polluants, l'élimination des métaux lourds est donc une nécessité majeure pour la protection de l'environnement. Pour ce faire, plusieurs procédés de traitement sont utilisés dans le but d'éliminer ou de réduire leurs teneurs dans les rejets, à savoir la précipitation électrochimique, l'échange ionique, la filtration, le traitement électrochimique, l'adsorption et la récupération par évaporation et floculation. La méthode d'élimination des polluants par adsorption présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre mais l'inconvénient majeure est le coût élevé de ces procédés en raison des adsorbants utilisés tels que le charbon actif, les zéolithes, les alumines. C'est pour cette raison qu'un grand nombre de travaux récents sont consacrés à la recherche d'adsorbants naturels ou synthétiques, peu onéreux et efficaces pour l'élimination des polluants tels que les microsphères. Ces dernières sont de petites particules sphériques avec un diamètre d'ordre de micromètre. Leurs avantages résident dans leur forme sphérique, grand volume interne, une meilleure stabilité... Les microsphères polymériques présentent plusieurs avantages à savoir le contrôle de la diffusion des drogues encapsulées, protège l'oxydation des produits encapsulés, isolation des produits encapsulés des odeurs et facile à manipuler. Elles sont préparées par diverses techniques mais l'inversion de phase reste la technique la plus simple et directe.

De nos jours, le chrome un élément utilisé dans plusieurs industries chimiques, en particulier dans les tanneries, est un élément très toxique. Pour cela, plusieurs techniques ont été utilisées pour sa récupération à savoir l'échange ioniques, la précipitation, l'extraction liquide- liquide, technologie membranaires. Cependant, l'adsorption reste la technique la plus

utilisée et plusieurs adsorbants ont été utilisés en particulier le charbon actif, l'alumine activée, la biomasse, le gel silicate et les résines échangeuses d'ions [1,2].

Dans le présent travail, la technique d'inversion de phase a été utilisée pour la fonctionnalisation des microsphères, à base de Polyéther éther cétone modifié (PEEK-WC), par l'inclusion d'Aliquat-336, un ammonium quaternaire, largement utilisé pour la récupération des métaux lourds en particulier le chrome(VI).

**CHAPITRE I**  
**GENERALITES SUR LES**  
**MEMBRANES SYNTHETIQUES**

**CHAPITRE I**  
**GENERALITES SUR LES**  
**MEMBRANES SYNTHETIQUES**

**I- Introduction**

Les méthodes de séparation membranaire sont un procédé de séparation utilisant comme agent séparant une membrane synthétique qui est une couche mince de matière. L'épaisseur d'une membrane peut varier entre 100 nm et jusqu'à un peu plus de 1 cm. Elle permet l'arrêt ou le passage sélectif de certaines substances dissoutes ou non dans un mélange, entre les deux milieux qu'elle sépare. La partie du mélange retenue par la membrane est appelée retentât (ou concentrat) alors que celle qui traverse cette dernière est appelée perméat. La séparation se fait sous l'action d'une force motrice de transfert selon un mécanisme de séparation défini. Les caractéristiques des membranes sont déterminées par deux paramètres : la perméabilité et la sélectivité. [3]

- Homogènes : liquides miscibles ou gaz-gaz (perméation gazeuse...).
- Hétérogènes : liquides non miscibles, liquide-solide, liquide-gaz.

Selon leur taille :

**Tableau I.1** : Exemples de méthodes de séparation membranaire [3]

Taille des composés à séparer	Type de composés à séparer	Exemples de méthodes de séparation membranaire
$> 10^4$ nm	Particules fines ou grossières : sable, levure, pollen, cheveux, poil	Filtration et tamisage
$10^4 - 10^2$ nm	Microparticules, macromolécules (polymères), micro-organismes, quelques virus, colloïdes	Microfiltration
$10^2 - 10^0$ nm	Nanoparticules, macromolécules, la plupart des virus	Ultrafiltration

$10^0 - 10^{-0.5}$ nm	Molécules	Nanofiltration, inverse	osmose
$< 10^{-0.5}$ nm	Molécules, sels dissous	Pervaporation, inverse	osmose

## II- Membrane :

Selon leur origine, les membranes peuvent être issues de matériaux naturels (géologiques ou biologiques), artificiels (naturels modifiés chimiquement) ou synthétiques.

Selon leur composition, les membranes peuvent être :

- Solides, liquides (un solvant ou une émulsion non-miscible sépare deux solutions d'un même solvant) ou mixtes (liquides supportées par un solide poreux).
- Inorganiques (céramique, verre ou métal), organiques (polymère réticulé ou non réticulé) ou mixtes (inorganiques et organiques).
- Homogènes (un seul matériau) ou hétérogènes (composites...). Les membranes composites sont généralement composées de deux matériaux, le premier poreux (épaisseur de 50 à 100  $\mu\text{m}$ ) garantissant la résistance mécanique de la membrane et le second dense (épaisseur de 10 à 100 nm) assurant la perméabilité de cette dernière.
- Neutres ou ionophores (dialyse ionique, PD, ED...). Les membranes ionophores comportent des charges électriques et sont capables d'échanger des ions de signe opposé à leurs charges fixes. On distingue les membranes perméables aux anions, aux cations ou aux deux (membranes amphotères).

Selon leur géométrie, les membranes peuvent être planes, tubulaires, spiralées ou en fibres creuses.

Selon leur morphologie, les membranes peuvent être :

- Symétriques (isotropes) ou asymétriques (anisotropes). Les membranes anisotropes ont une épaisseur d'environ 0,2 mm et sont formées par une très fine couche de film sélectif dont l'épaisseur est de l'ordre de 0,2  $\mu\text{m}$  (la vraie membrane), supportée par une structure poreuse rigide, résistant à des pressions élevée d'environ 30 bars.
- Amorphes ou semi-cristallines.



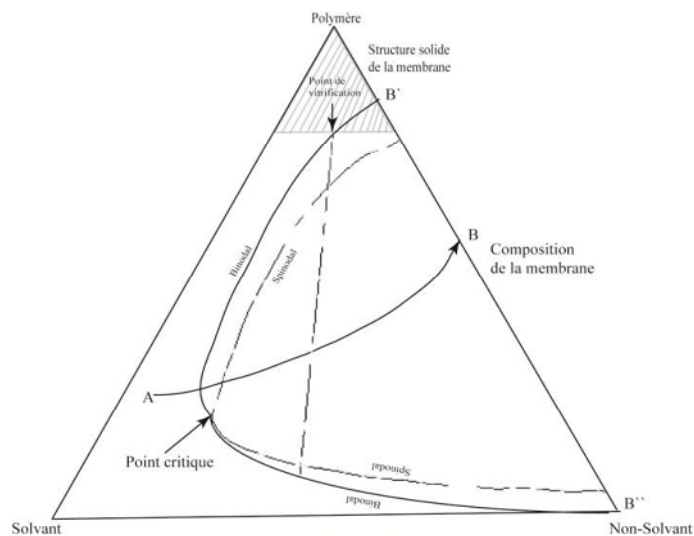
- Denses, poreuses ou granulaires (filtration de l'eau sur du sable, de l'antracite ou du charbon actif) [3].

### III- Préparation des membranes :

**III-1 Inversion de phase :** L'inversion de phase est un procédé par lequel un polymère est transformé d'une façon contrôlée d'un état liquide à l'état solide, cette technique permet d'obtenir poreuses ou denses [4,5]. Elle est subdivisée en plusieurs techniques en l'occurrence l'évaporation de solvant, la précipitation par évaporation contrôlée, la précipitation thermique, la précipitation à partir d'une phase vapeur et la précipitation par immersion [5-7].

#### A - Précipitation par évaporation de solvant :

Elle consiste à dissoudre un polymère dans un solvant et étaler sur un support approprié. Le solvant est évaporé dans un milieu inerte (azote gazeux) pour éviter la vapeur d'eau (humidité de l'air) permettant d'obtenir des membranes homogènes et denses [09].



**Figure I.1.** Diagramme ternaire isotherme de formation des membranes par évaporation de solvant [09].

#### B - Précipitation à partir de la phase vapeur :

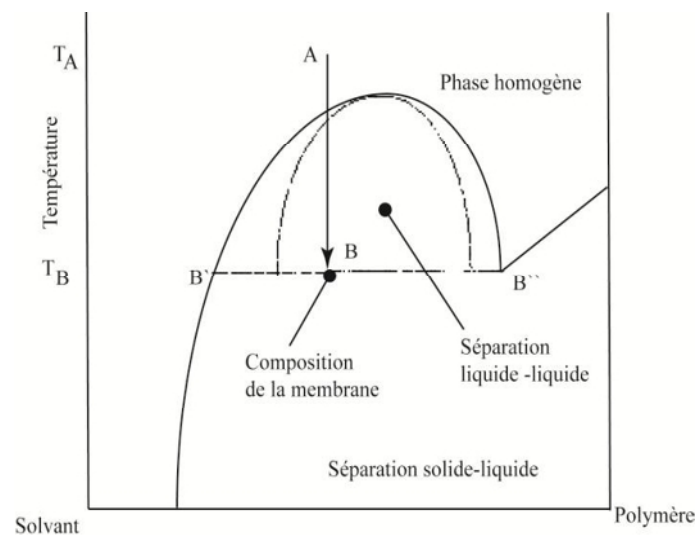
La technique est basée sur l'absorption de film polymérique (polymère + solvant) étalé sur un support approprié, de la vapeur de non solvant se trouvant dans l'air. La séparation de phase est provoquée par la pénétration de non solvant dans le film polymérique permettant d'obtenir une structure poreuse sans couche superficielle [6;8].

### C - Précipitation par évaporation contrôlée :

Pour cette méthode, le polymère est dissous dans un mélange qui contient un solvant et un non-solvant (le mélange agit comme solvant pour le polymère). Comme le solvant est plus volatil que le non solvant, son évaporation provoque une augmentation de la concentration en non-solvant et en polymère dans le film, ce qui conduit éventuellement à la précipitation du polymère et à la formation de la membrane [5].

### D- Précipitation par élimination de chaleur « cryogénie » :

Une solution polymérique est refroidie pour provoquer la séparation de phase et par conséquent la formation de la membrane. En général, cette technique est utilisée pour la préparation des membranes pour la microfiltration [11].

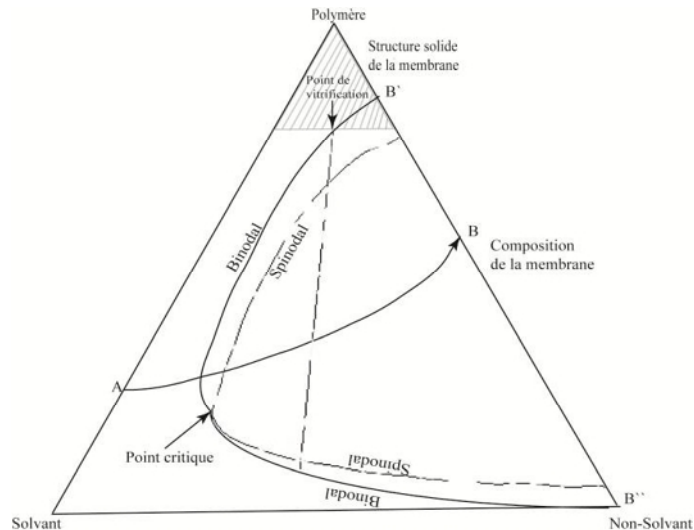


**Figure I.2.** Diagramme de phase d'un système binaire (polymère-solvant) en fonction de la température [09].

### E- Précipitation par immersion :

Cette technique consiste à l'immersion de la solution polymérique, étalée sur un support approprié, dans un bain contenant le non solvant (coagulant). La séparation de phase (formation de membrane) est due à l'échange diffusif entre le solvant et le non solvant.

La structure de la membrane dépend de la vitesse d'échange (transfert de masse) et de la séparation de phase [11,12]



**Figure I.3.** Diagramme ternaire isotherme de formation des membranes par ajout de non solvant [09].

### III-2 Facteurs qui forgent la matrice d'une membrane :

La structure de la membrane formée à l'aide de la technique de la préparation par immersion de la diffusion de solvant et du non solvant à l'intérieur du film de solution et du procédé de séparation des phases. La membrane sera d'autant plus poreuse que la diffusion du solvant et du non solvant sont rapides, ou en d'autres termes que la vitesse de précipitation des polymères est rapide. Les principaux éléments qui ont un impact sur ces deux facteurs sont :

- Le choix de polymère
- Le choix du système solvant-non solvant
- La composition de la solution polymère (additifs)
- La composition du bain de coagulation et sa température

#### A- Le choix de polymère :

Le choix du polymère est important puisqu'il détermine le caractère hydrophobe ou hydrophile de la membrane en plus de la stabilité chimique et thermique. Il limite aussi le choix du solvant et le non solvant qui peuvent être utilisés pour préparer la membrane.

#### B- Système solvant-non solvant :

Plus le solvant est miscible avec le non solvant c'est-à-dire plus les interactions entre le solvant et le non solvant sont fortes (interactions de Van Der Waals et ponts hydrogènes), plus la diffusion de solvant vers l'extérieur de film et la vitesse de séparation des phases sont

rapides c'est-à-dire plus la vitesse de précipitation du polymère est importante plus la structure est poreuse.

### C- Composition de la solution polymère :

La présence de non solvant dans la solution de départ augmente la vitesse de séparation des phases et donc la vitesse de précipitation du polymère. Ceci conduit à une structure plus poreuse.

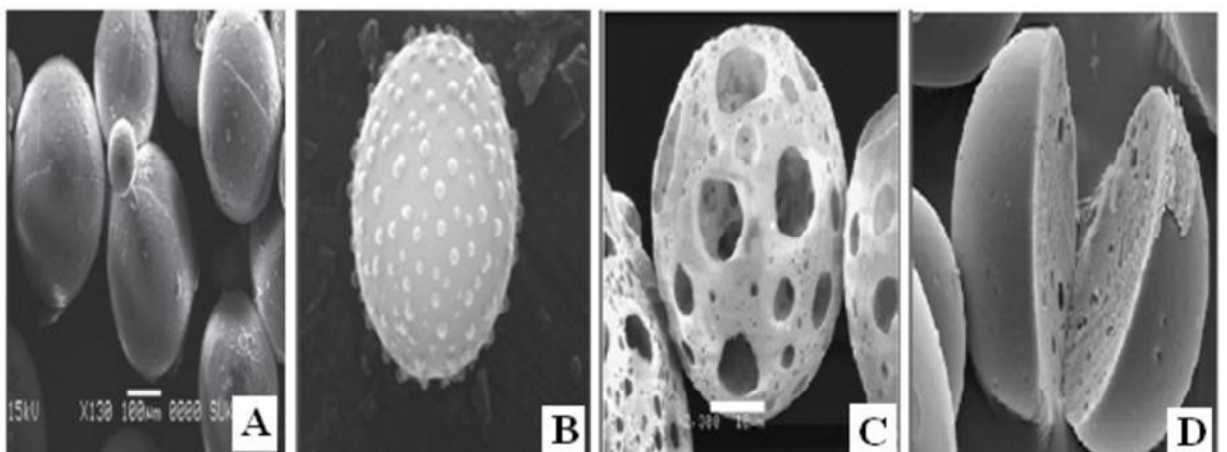
### D- Composition du bain de coagulation :

La présence du solvant dans le bain de non solvant, diminue la vitesse de séparation des phases par conséquent la vitesse de précipitation de polymère et la porosité de la membrane [13].

## IV- LES MICROSPHERE :

### IV- 1 Définition :

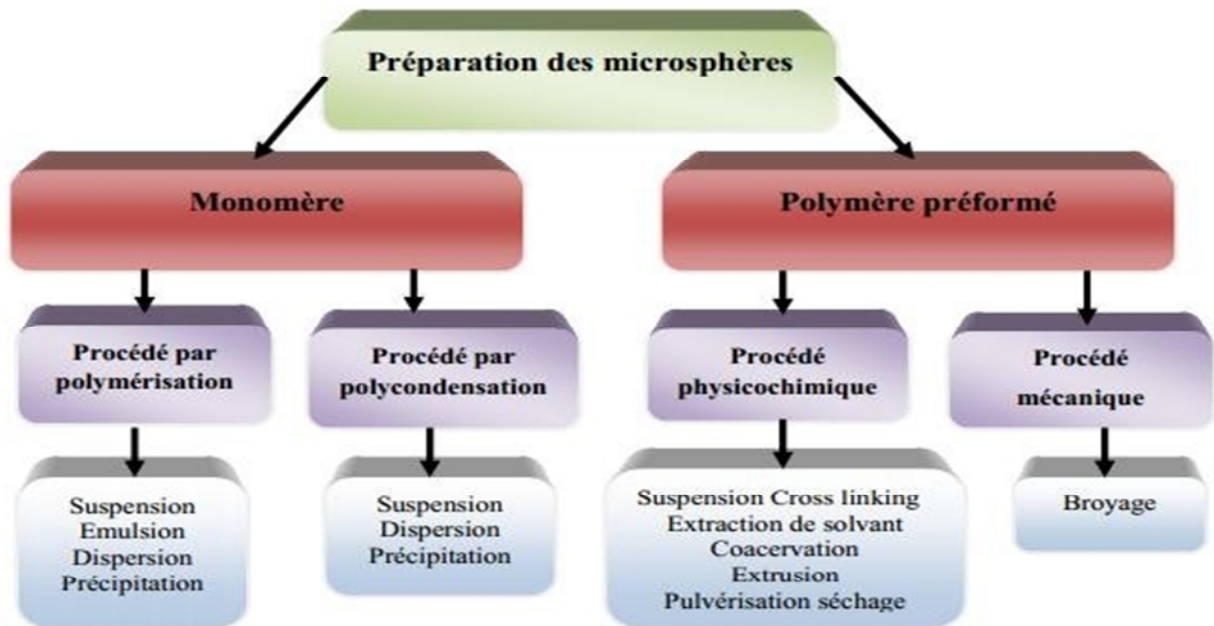
Les microsphères sont souvent décrites comme étant des objets sphériques uniformes du cœur à la surface de taille comprise entre 20 nm et 2000  $\mu\text{m}$ , composées de un ou plusieurs matériaux polymériques. Les microcapsules sont sensiblement similaires aux microsphères, mais elles sont constituées d'une substance cœur comprenant le composé actif et d'une matrice polymère formant une capsule ou paroi (barrière protectrice ou excipient). On peut définir les microsphères comme des microgranules formées d'un matériau support constituant une matrice, où sont dispersés le ou les principes actifs additionnés d'excipients [14]



**Figure I-4 :** Image MEB d'une microsphère non imprégnée (a) [15], microsphère imprégnée (b)[16], microsphère d'une morphologie externe poreuse (c)[17]et une section d'une microsphère[18].

## IV-2 Méthodes de fabrication des microsphères :

La préparation de microsphères polymériques est usuellement décrite en termes de procédés de formation (suspension, émulsion, dispersion, précipitation) ou par les matériaux précurseurs (monomères ou polymères). (Figure I-5).



**Figure I.5 :** Méthodes de fabrication des microsphères [19].

### A- Formation de particules par polymérisation :

Il y a quatre différentes techniques employées pour la fabrication de particules par polymérisation

(Figure I-5). Elles sont désignées par les termes « émulsion » et « suspension » en fonction de la taille des particules produites. Le procédé de polymérisation où apparaissent des précipités polymériques est appelé « polymérisation par précipitation ». Le mot « dispersion » est utilisé pour décrire en général les dispersions liquide/solide, mais aussi pour les procédés qui peuvent être assimilés comme « polymérisation par précipitation stabilisée ».

Autrement dit, la distinction entre les termes suspension, émulsion, précipitation, et dispersion sont très vagues, et pas toujours adéquats pour décrire les différents procédés de polymérisation. Arshady a récemment suggéré que les termes « suspension », « émulsion », «

dispersion » et « précipitation » peuvent être clairement distingués en se basant sur quatre critères [20]

- L'état initial du mélange de polymérisation.
- La cinétique de polymérisation.
- Le mécanisme de formation des particules.
- La forme et la taille des particules.

### **1- Polymérisation en suspension :**

Dans la polymérisation en suspension l'amorceur est soluble dans le monomère et ils sont tous les deux insolubles dans le milieu de polymérisation. Le monomère, au moyen d'un agitateur et d'un agent de suspension (stabilisateur) approprié est suspendu dans le milieu sous forme de petites gouttelettes (microgouttes). L'agent stabilisateur forme une couche ou film protecteur autour des gouttes. Mais celui-ci ne peut pas être assimilé à un agent émulsifiant (tensio-actif) qui a un rôle différent dans la polymérisation en émulsion.

Souvent la polymérisation est activée par un effet thermique (20-100°C), et ainsi laissée à une température constante jusqu'à un accomplissement total de la polymérisation. Dans ces conditions, les microgouttes de monomère sont converties directement en microsphères polymériques de taille sensiblement identique, [21,22].

Ce procédé est utilisé pour la fabrication de microsphères de polystyrène en présence d'amorceur comme les peroxydes, avec des agents stabilisateurs [23].

Les difficultés principales de cette technique de préparation de microparticules résident dans le choix de l'agent stabilisateur, du mode d'agitation, de la forme du réacteur et de toutes les opérations qui gouvernent la stabilité de la suspension. En pratique, tous ces paramètres restent difficiles à contrôler.

### **2- Polymérisation en émulsion :**

Dans la plupart des cas le monomère est insoluble dans le milieu de la polymérisation, il est donc émulsionné à l'aide d'un tensioactif. Ainsi le monomère se présente sous forme de gouttes (1 -10  $\mu\text{m}$ ) avec un recouvrement micellaire (0,05-0,1  $\mu\text{m}$ ) dépendant de la nature du tensioactif et de sa concentration. L'amorceur est introduit dans le milieu mais n'est pas présent dans les gouttes de monomère. Donc, l'état initial du mélange de polymérisation en émulsion est très différent de celui de la polymérisation en suspension ce qui implique un mécanisme de formation des particules complètement différent [24,25].

La polymérisation est activée à une température comprise entre 40 et 80°C. Au départ de la réaction le milieu contient de nombreux objets différents qui vont s'organiser et former des particules de polymère entourées de tensioactif. Ainsi, après une période de croissance/nucléation jusqu'à épuisement des monomères présents dans le milieu, les particules peuvent atteindre une taille comprise entre 50 et 300 µm

### **3- Polymérisations en précipitation et dispersion :**

Dans la précipitation polymérisation, le mélange de la réaction est initialement homogène. Cependant le milieu de polymérisation utilisé dissout le monomère et précipite le polymère. Donc, les molécules de polymères initiales vont collapser et coaguler dans le milieu en formant des particules « nucléons ». Ces « nucléons » flocculent graduellement pour mener à la formation de particules précipitées d'où le terme polymérisation en précipitation.

Dans la dispersion polymérisation [26], l'état initial du mélange de polymérisation est le même que pour la polymérisation précipitation, mais dans ce cas le milieu de polymérisation est un mauvais solvant (pas un précipitant) pour le polymère formé. Ainsi les chaînes polymériques s'accroissent, avant de précipiter dans le milieu. La nucléation et la formation des particules primaires sont pratiquement identiques à la polymérisation précipitation, la seule différence réside dans le fait que les particules primaires sont solubles dans le milieu de polymérisation. Donc, ces conditions de polymérisation mènent à la formation de particules monodispersés de taille comprise entre 0,1 et 10 µm.

### **B- Formation de particules par gélification :**

L'immobilisation de matériel biologique consiste à confiner ou localiser sur un support ou au sein d'une matrice tridimensionnelle ce matériel avec rétention de son activité biologique [23,27]. Parmi les différentes techniques d'immobilisation, la bioencapsulation est apparue comme efficace en laboratoire et utilisable dans les applications industrielles. Cette dernière repose sur le piégeage de composés biologiques, qu'ils s'agissent de peptides, de cellules ou de microorganismes au sein de microparticules, microcapsules ou microsphères.

Ce support d'immobilisation se présente sous forme de particules plus ou moins sphériques à l'intérieur desquelles un liquide ou une suspension est enfermé par un film polymère dense semi-perméable [28].

Les avantages de la bioencapsulation sont multiples. En effet, le complexe immobilisé prend les caractéristiques physiques du support améliorant ainsi ses propriétés de manipulation [29]. Parmi les nombreux bénéfices de la bioencapsulation, on peut encore citer l'amélioration des processus de contrôle, la possibilité de découpler les phases de croissance cellulaire et de production, la facilité de stockage du matériel encapsulé. Finalement, notons aussi qu'un atout de la bioencapsulation est la possibilité de relargage régulier et contrôlé de substances encapsulées [30].

### **1- Procédés de formation de particules par gélification :**

Les gels de polyacrylamide ont été les premières matrices utilisées mais la toxicité du monomère diminue la viabilité cellulaire. Les polymères synthétiques obtenus par polycondensation ont également été testés. Toutefois, un problème semblable de toxicité des réactifs est rencontré. Des résultats similaires en termes de viabilité ont été obtenus par des méthodes de liaisons covalentes de polymères naturels comme le collagène, l'albumine ou la gélatine en raison de la toxicité des agents de couplage [31].

Récemment, les polysaccharides naturels ont gagné en importance pour l'encapsulation dans des gels. Ces derniers présentent l'avantage de la non-toxicité, la biocompatibilité et la biodégradabilité. Les plus favorables en raison des conditions particulièrement douces de gélification sont les alginates, les chitosans et les carraghénanes [32].

**Tosa et col.** Publient les premiers, une étude des conditions de gélification du kappacarraghénane dans le cadre de son utilisation en tant que matrice de pré-encapsulation d'enzymes, et induisent la gélification par simple refroidissement ou par contact avec des ions métalliques, mono, di et trivalents, des amines, des dérivés d'acides aminés ou encore des solvants organiques miscibles à l'eau (méthanol, éthanol, acétone). Les gels sont obtenus sous forme de cubes, billes ou de films.

Actuellement, étant donné que l'immobilisation au sein de matrice provoque souvent des limitations de transfert de masses, les sphères sont préférées, aux films en raison d'une augmentation de l'aire de surface [31].

Les billes ou microsphères sont typiquement formées dans une procédure à deux étapes impliquant dispersion et durcissement. Les méthodes de dispersion se font soit par extrusion sous force gravitationnelle, sous liquide coaxial ou jet d'air, soit par émulsion. De



nouvelles méthodes comme la gélification interne couplée à l'émulsion, le pontage interfaciale ou la polymérisation interfaciale ont également été proposés [33-35].

L'extrusion consiste à faire tomber goutte à goutte la solution polymérique (ou suspension à en capsuler) dans un bain où est réalisée la gélification des gouttes. En général les microsphères formées sont sphériques et de taille homogène. Leur taille peut varier selon l'évolution de la technique de 100  $\mu\text{m}$  à 3000  $\mu\text{m}$ . Cette méthode est simple est très largement utilisée [36].

### **C- Formation de particules par polycondensations :**

Différents modes de polymérisation condensation (polycondensation) mènent à la production de microsphères polymériques sont généralement appliquées à la formation de microsphères organiques et inorganiques. En particulier, les polycondensations suspension et dispersion sont des méthodes de choix pour la préparation de microsphères inorganiques. Le mécanisme de formation des particules et leur stabilisation en suspension et dispersion polycondensation sont largement similaires aux homonymes en polymérisation. Bien que les technologies sol-gel ne soient pas usuellement décrites comme des procédés de polycondensation dispersion leur mécanisme peut être décrit en tant que tel. On peut aussi noter que l'émulsion polycondensation n'existe pas, par le fait qu'il n'y pas d'amorceur de réaction. Par contre, l'utilisation de deux monomères complémentaires (par exemple un diacide avec une diamine), chacun soluble dans un des deux liquides non miscibles, mène à une polycondensation interfaciale dans le mélange de polycondensation. Ce mode de polycondensation est fréquemment utilisé pour la préparation de microcapsules plutôt que pour la conception de microsphères [37].

### **V- Supports imprégnés :**

Ce sont des supports macroporeux contenant dans leurs cavités poreuses des composés organiques complexant. L'imprégnation se fait par le procédé d'adsorption.

#### **V-1 Méthodes d'imprégnation :**

Les différentes méthodes utilisées pour l'immobilisation d'un extractant dans la structure macroporeuse d'un support polymérique ont été classifiées par Warshawsky comme suit [38].

**A- Méthode sèche :**

C'est la méthode la plus largement répandue, l'extractant est directement adsorbé par le support polymérique macroporeux en mettant ce dernier en contact avec une solution d'extractant. Le solvant organique est éliminé par évaporation. La résine imprégnée obtenue est un système binaire (Polymère- Extractant).

Cette méthode convient particulièrement à l'imprégnation des extractant hydrophobes comme : les amines, les cétones et les esters [39,40].

**B- Méthode humide :**

C'est la méthode la plus largement répandue, l'extractant est directement adsorbé par le support polymérique macroporeux en mettant ce dernier en contact avec une solution d'extractant. Le solvant organique est éliminé par évaporation. La résine imprégnée obtenue est un système binaire (Polymère- Extractant).

Cette méthode convient particulièrement à l'imprégnation des extractant hydrophobes comme : les amines, les cétones et les esters [41] .

**C- Méthode d'addition d'un modificateur :**

Cette méthode est considérée comme un hybride de la méthode sèche et humide où un modificateur favorisant la pénétration de l'eau dans le polymère est ajouté. Le diluant est alors évaporé comme dans la méthode sèche. La résine imprégnée obtenue est un système ternaire (Polymère- extractant-agent modifiant).

Les deux dernières méthodes ont été proposées comme modification pour la méthode sèche à cause de la nature hydrophobe prise par les résines imprégnées obtenues par cette méthode. Dans les deux cas, il est nécessaire d'ajouter un troisième constituant (un solvant dans la méthode humide ou un agent modifiant dans la méthode d'addition de modificateur) ou plusieurs constituants au système.

Pour rendre la résine plus hydrophile, sans être obligé d'ajouter un troisième constituant au système, une nouvelle méthode a été proposée [42,43]. Cette dernière consiste à mettre le polymère en contact avec une solution d'extractant, constituée d'un mélange de solvant organique et d'eau. A titre d'exemple l'éthanol, acétone ou méthanol avec de l'eau, dans ce cas la résine imprégnée obtenue est un système ternaire (Polymère-Extractant-Eau) et qui peut être binaire (Polymère-Extractant).

La quantité d'extractant retenue par la résine dépend du rapport volumique (solvant organique/ eau) constituant la solution d'imprégnation [44].

#### **D- Méthode dynamique sur colonne :**

Dans cette méthode, le polymère est placé en contact avec un diluant jusqu'à ce qu'il devient entièrement gonflé, ensuite il est introduit dans une colonne, puis un passage d'une solution organique contenant le mélange (diluant-extractant) jusqu'à ce que les concentrations de l'extractant à l'entrée et à la sortie soient identiques. La résine obtenue est alors lavée avec de l'eau.

Cette méthode a l'avantage d'être rapide très efficace, elle est applicable non seulement à l'échelle de laboratoire mais aussi à l'échelle industrielle [45].

#### **V-2 Extraction par les supports imprégnés :**

L'extraction liquide solide permet le transfert d'un soluté initialement contenu dans une phase aqueuse vers une phase solide. Les principaux paramètres assurant la description des performances en extraction sont les suivantes :

##### **A- Paramètres physiques :**

###### **1- Coefficient de distribution :**

Il est caractéristique du partage de l'ion métallique entre la phase aqueuse et le solide ; il dépend à la fois de l'affinité de la surface pour le métal et de la quantité de groupements extractants ou d'échange par gramme de solide. Sa mesure est effectuée avec une quantité de métal très largement en défaut par rapport à celle des groupements extractants ou d'échanges. Le coefficient de distribution est le rapport de la concentration de toutes les espèces du soluté dans chaque phase :

$$D = [M]_{org} / [M]$$

Avec :

$[M]_{org}$ : La concentration totale du métal dans la phase organique (mg/l).

$[M]$  : La concentration totale du métal dans la phase aqueuse (mg/l). En tenant compte du bilan massique, le D peut s'exprimer par :

$$D = [M]_{org} / [M] * (V/Q)$$

Avec :

**V** : Volume de la solution d'étude en l.

**Q** : La masse de la prise d'essai de microsphères modifiées sèche en Kg.

### **2- Rendement d'extraction E(%)**

C'est une grandeur utile dans le plan pratique, c'est le rapport du nombre de moles de M extraites sur celles qui s'y trouvent initialement dans la solution aqueuse

$$E (\%) = (\text{nombre de moles extraites} / \text{nombre de moles totale}) * 100$$

$$E (\%) = ([M]_{\text{org}} / [M]) * 100$$

**E (%)** : Le rendement de l'extraction, il est compris entre 0 et 100

### **3- Rendement ou pourcentage de réextraction Er (%) [45]**

Toute opération d'extraction est suivie d'une réextraction, le rendement de réextraction est défini comme étant l'efficacité d'une solution à réextraire le métal du complexe formé avec l'extractant dans l'adsorbant.

$$Er (\%) = ([M]_{\text{réex}} / [M]_{\text{org}}) * 100$$

Avec :

**[M]<sub>réex</sub>** : La concentration totale de métal dans la phase aqueuse (mg/l) ;

**[M]<sub>org</sub>** : La concentration totale du métal dans la phase solide (microsphères) (mg/l).

## **B- Méthodes d'extraction [46]**

Il existe deux méthodes d'extraction et de séparation des ions métalliques qui sont :

### **1- Système batch :**

Cette méthode consiste à mettre une solution aqueuse (à un pH donnée) contenant des ions métalliques à séparer ou à extraire en contact avec une quantité d'un adsorbant fonctionnelle. Le mélange est soumis à une agitation pendant un temps bien déterminé et à une température donnée. L'évolution de la concentration de la phase et suivie en fonction de temps.

### **2- Sur colonne :**

L'adsorbant est placé dans une colonne, ou il formera un lit bien tassé, puis on fait écouler une solution aqueuse (à pH donnée) contenant des ions métalliques à séparer ou à

extraire pendant un temps bien déterminé, avec un débit donné, des prélèvements successifs sont effectués et analysés jusqu'à l'obtention de l'équilibre.

**Conclusion :**

Les méthodes de séparation membranaire permettent de travailler dans les conditions favorables suivantes :

Une température modérée favorable à la séparation de composés thermosensibles.

Un caractère compact et modulaire des installations et donc une construction sur mesure par ajout d'éléments standards et une maintenance relativement souple.

Une extraction de produits en continu de milieux entièrement isolés de l'extérieur par le film séparateur et donc l'élimination de toute contamination croisée entre l'amont et l'aval [03]

- Une sélectivité élevée.
- Un coût d'exploitation modéré.
- Un temps de séparation relativement court.
- Un grand respect de l'environnement .
- L'absence d'ajout de produits chimiques.
- Un très faible rejet de polluant.
- Un besoin énergétique moindre.

Malgré les nombreux avantages déjà cités, les méthodes membranaires souffrent encore de certaines limitations voire inconvénients :

- Un coût d'investissement relativement élevé.
- Un traitement spécifique à certains types d'effluents.
- Le colmatage, par des particules ou des microorganismes et donc la diminution des flux transmembranaires et la nécessité de mettre en œuvre des opérations de lavage.
- La durée de vie limitée des membranes.
- Le coût énergétique résultant des fortes pressions à appliquer.

Cependant, toutes les possibilités des procédés à membranes n'ont pas encore été explorées. En particulier, leur couplage avec d'autres procédés de séparations (distillation par exemple) ou procédés hybrides est un domaine encore relativement peu étudié [03].

**CHAPITRE II**  
**GENERALITES SUR LE CHROME**

**CHAPITRE II****GENERALITES SUR LE CHROME****I- Introduction :**

Les métaux lourds sont parmi les polluants chimiques les plus nuisibles. Les sources de la contamination sont diverses. Ainsi les métaux des effluents urbains auraient Principalement pour origine les produits consommés par la population et le tissu industriel.

Ainsi les véhicules automobiles peuvent contaminer les eaux superficielles par la combustion de carburants contenant les additifs au Plomb. Le terme « métaux à l'état de trace » identifie un grand groupe d'éléments métalliques qui sont présents chez les organismes vivants en quantités limitées. Ces métaux qui existent à l'état de traces sont d'habitude divisés en deux groupes. Le premier comprend les éléments essentiels pour le fonctionnement biochimique normal (Fe, Mn, Zn et Cu). Par contre le deuxième est constitué des métaux sans fonction biologique établie. Ils sont d'ailleurs classés parmi les contaminants les plus importants de l'environnement. C'est le cas par exemple de l'Hg, Cd, Cr et du Pb. La forte toxicité de ces métaux peut engendrer des dégâts écologiques considérables rendant nécessaire le recours à un procédé d'élimination susceptible de réduire les teneurs des eaux usées en ces éléments avant rejet. La plupart des techniques usuelles d'élimination sont coûteuses et par conséquent difficile à mettre en œuvre dans les petites et moyennes entreprises, d'où la nécessité de développer des techniques d'éliminations simples et économiques pouvant être utilisées sans grands frais d'investissement et de fonctionnement.

**II- Le Chrome**

Le Chrome fait partie des métaux lourds associés aux notions de pollutions et de toxicité [47].

Le Chrome a été découvert par Louis Nicolas Vauquelin en 1797 à partir du « Plomb rouge de Sibérie », Chromate naturel de Plomb appelé depuis crocoite. Ses premières Utilisations apparurent avec l'élaboration de pigments vers l'année 1800 en France, Allemagne et Angleterre [48].

Dans les vingt-cinq années qui suivirent, les composés du Chrome furent employés dans des procédés de coloration du textile et le tannage des cuirs. Depuis, la consommation n'a cessé de croître.

## II-1 Propriétés physiques et chimiques du Chrome

Le Chrome appartient aux éléments de transition de la première série (groupe VI B). Sa configuration électronique est  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$  et, comme tout les éléments de transition, il existe sous plusieurs états d'oxydation depuis Cr(0), la forme métallique, jusqu'à Cr(VI). Cependant Cr(I), Cr(II), Cr(IV) et Cr(V) ne se situent pas à des valences stables et sont donc Rencontrés très rarement dans l'environnement.

Le Chrome est extrêmement résistant à la corrosion. Il est soluble dans les acides Minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau ou  $\text{HNO}_3$  Concentré ou dilué.

**Tableau II.1** : Quelques propriétés physico-chimiques de Chrome [48].

Symbole chimique		Cr
Aspecte		Métal blanc, brillant, dur et cassant
Masse massique		51.996 g/mol
Numéro atomique		24
Point de fusion		1857°C
Point d'ébullition		2672°C
Densité (20°)		7,2
Isotopes stables	50	04,31%
	52	83,76%



	53	09,55%
	54	02.38%
Minerai d'origine	Le Chromite : minérale de Fer et de Chrome	

## II-2 Sources de contamination par le Chrome

Le chrome est un élément présent dans l'environnement surtout à l'état trivalent ou hexavalent. Ces formes possèdent chacune des propriétés particulières (solubilité, toxicité...etc.). Son rejet est dû essentiellement à ses multiples utilisations dans diverses activités industrielles, parmi lesquelles on peut citer, la métallurgie, la pharmacie, production d'aciers inoxydables et réfractaires, les pigments, la préservation du bois, le tannage des cuirs [48].

Le Chrome fait partie des métaux les plus utilisés dans le monde : il est au 4<sup>ème</sup> rang en tonnage, avec une production annuelle de 10 millions de tonnes. En 1994, au CANADA, on a estimé que les déchets contenant plus de 5000 tonnes de Chrome sous diverses formes sont éliminés chaque année. Au courant de l'année 1988, les incinérateurs produisaient des cendres contenant 830 tonnes de Chrome rejetés en partie dans le sol [49].

## II-3 Devenir de Chrome

### A- Dans le sol

La migration du Chrome dans l'environnement est difficile à prévoir. Elle est en fonction de plusieurs paramètres, tels que la forme chimique initiale du Chrome, la perméabilité du sol, sa porosité, son pH, sa composition minéralogique, sa teneur en matières organiques, ainsi que la température et l'activité biologique [47].

Le Chrome trivalent, moins mobile, forme des oxydes, des hydroxydes chromiques et peut persister dans le sol. Sa biodisponibilité par les organismes vivants est limitée. Dans les conditions anaérobies, le Chrome hexavalent, est réduit en Chrome trivalent [49].

### **B- Dans les eaux**

Le Chrome dans les eaux de surface, est soluble et peut persister sous forme d'oxyacides ou d'anions, tels que chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$ , l'hydroxychromate  $\text{HCrO}_4^-$ , dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , polychromate  $[\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ . Il est biodisponible par les organismes vivants.

Il a été montré que le Cr(III), peut être oxydé en Cr(VI) toxique par l'intermédiaire d'oxydants comme  $\text{H}_2\text{O}_2$ , qui se forme photochimiquement dans les eaux de surface [50].

### **C- Dans l'atmosphère**

Le Chrome rejeté dans l'atmosphère à partir de diverses sources telles que l'incinération des déchets solides, et sous forme hexavalent.

La taille des particules de chrome dans l'air étant un paramètre plus effectif de ses effets biologiques sur l'environnement. Il peut atteindre les alvéoles pulmonaires véritables échangeurs air/sang, ainsi que tous les organes, ce qui fait de la voie respiratoire une voie de contamination très efficaces [48].

## **II-4 Effets biologiques de Chrome**

Il existe dans la nature un équilibre subtil entre les quantités d'oligo-éléments indispensables pour le fonctionnement des organismes vivants, et celles qui induisent une perturbation de leur fonctionnement. Tout organisme vivant a besoin pour se développer de quantités minimales de certains éléments (Fe, Zn, Ca, Co, Mn, Cr). Ceux-ci interviennent à tous niveaux dans des réactions métaboliques, comme cofacteurs enzymatiques ou partie actives des réactions biochimiques (oxydoréduction, hydrolyse, condensation...) lorsqu'ils sont en excès, ces mêmes métaux exercent leurs effets toxiques essentiellement par inhibition catalytique ou par dénaturation enzymatique.

Les composés de Chrome hexavalent traversent les membranes biologiques plus facilement que les composés trivalents. Les Chromates sont toxiques même en concentrations relativement faibles [50].

### **A- Effet du chrome sur l'homme**

La cancérogénité des composés de chrome a fait l'objet de recherche dans une vaste gamme de populations exposées en dehors ou au milieu de travail. Une relation entre

l'exposition au Chrome et les cancers de l'appareil respiratoire et des reins a été constamment observée. Outre que ses propriétés cancérigènes, le chrome cause de sévères diarrhées, des ulcères, et irrite la peau et les yeux [51]. Les contaminations chroniques engendrées chez l'homme peuvent être : la dégénérescence des cellules, la pathologie physique et mentale, l'anémie, des troubles dermatologiques et des fécondités.

### **B- Effet du Chrome sur les organismes vivants aquatiques**

Les organismes vivants aquatiques sont sensibles au chrome trivalent et hexavalent. Au cours de tests effectués sur des bactéries, algues et poissons, le chrome hexavalent traverse rapidement les branchées et touche les organes, comme le foie, les reins et la rate, et s'accumule facilement dans ces organismes. Le chrome trivalent est toxique, par suite de son dépôt en grande quantités dans les brochés, qui entraînent des lésions tissulaires.

### **C- Effet du Chrome sur le sol et les végétaux**

Des effets dus principalement au chrome hexavalent, sont induits chez les microbes du sol, tels que des changements d'abondance des espèces et des modifications de la transformation de l'azote et des activités enzymatiques.

Les études ont révélés que le chrome hexavalent est plus toxique que le chrome trivalent vis-à vis les végétaux. Néanmoins, la présence dans le sol de teneur en chrome trivalent de l'ordre de 150 microgrammes par gamme de poids sec ou d'avantage peut inhiber la croissance des espèces végétales sensibles.

## **II-5 Les méthodes de récupération de chrome**

Le chrome est utilisé dans de nombreux types d'industries. De ce fait, les effluents contaminés peuvent provenir d'une multitude de source, et peuvent contenir une gamme très large de concentration de Cr(III) et de Cr(VI). Les traitements d'effluents industriels sont donc très nombreux et variés. Certains mettent en œuvre des procédés développés depuis plusieurs dizaines d'années, d'autres sont des innovations très récentes [52]. Parmi ces procédés on peut citer:

### **A- Précipitation coagulation**

Elle consiste à l'addition d'agents chimiques à une dispersion de colloïde en vue de les stabiliser de manière à les rassembler sous forme de floc.

La précipitation consiste à éliminer le chrome sous forme d'hydroxyde par addition de soude ou de chaux jusqu'au pH de solubilité minimum. Après ajustement de pH autour de la neutralité, le Cr(VI) reste soluble sur toute la gamme de pH. Une réduction de Cr(VI) est donc nécessaire, et en général est effectuée par addition de SO<sub>2</sub> gazeux à pH bas.

La précipitation peut être effectuée par l'addition de Sulfure de Fer. Dans ce procédé, les ions sulfure agissent comme réducteurs de forme Cr(VI), à pH alcalin, le chrome précipite sous forme d'hydroxyde. Enfin, le chrome peut être enlevé des effluents industriels ou domestiques par co-précipitation directement des ions ferreux [48].

### **B- Osmose inverse**

Le phénomène d'osmose inverse peut être observé lorsque deux solides de concentration différente sont séparés par une membrane semi-perméable, l'eau allant toujours de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée, pour tenter d'égaliser la concentration dans les deux compartiments.

En appliquant sur le compartiment qui contient la solution la plus concentrée, une pression suffisamment forte, on inverse le phénomène : l'eau passe à travers la membrane semi perméable du milieu concentré vers le milieu diluée, la membrane ne laissant pas passer les minéraux. Cette technique s'avère coûteuse, et inefficace, la membrane pouvant être colmatée par toutes sortes d'impuretés [53].

### **C- Evaporation**

Cette technique permet de concentrer les effluents avant de les réinjecter dans le circuit industriel. Dans cette technique, la concentration d'impuretés est évitée par des traitements préliminaires, échange d'ions, filtration, adsorption. Le prix d'exploitation de cette méthode est élevé, et génère d'importantes quantités de boues toxiques [47].

### **D- Coagulation**

Tous les procédés de séparation sont basés sur la différence de concentration des composés entre une phase solide et une phase liquide en équilibre. On arrive à produire ainsi un effluent 500 fois moins concentré que l'élément de départ. L'avantage de cette technique est que le concentrât de métaux est recyclable dans la production. Toutefois, ce procédé est complexe et consomme beaucoup d'énergie calorifique.

### **E- Electrolyse**

C'est un procédé de valorisation qui repose sur l'oxydation ou la réduction des espèces chimiques. La cellule d'électrolyse est composée de deux électrodes qui permettent le passage du courant : une anode (électrode positive) et une cathode (électrode négative).

La réduction de chrome se fait par un processus électrochimique qui utilise des électrodes de fer et un courant électrique pour générer des ions Fe(II) qui réduit le Cr(VI) en Cr(III). Le pH étant maintenu autour de la neutralité, les ions Fe(III) et Cr(III) précipitent sous forme d'hydroxydes.

### **F- Electrodialyse**

C'est un procédé de séparation par membrane, qui est basée sur le transport sélectif d'ions c'est-à-dire séparation des ions d'un liquide placé entre deux membranes semipermeables en présence d'un champ électrique. Les membranes échangeuses d'ions sont constituées d'une matrice sur laquelle sont greffés des groupements fonctionnels. Suivant la nature de ces groupements, on distingue :

- Des membranes perméables aux cations, appelés membrane cationiques,
- Des membranes perméables aux anions, appelées membranes anioniques.

Dans les deux cas, il s'agit des membranes mono polaires, c'est-à-dire perméables à une seule catégorie d'ions. On peut obtenir un produit final récupérable et ne nécessitant pas une nouvelle concentration avant sa réutilisation industrielle toxiques [47].

### **G- Adsorption**

Les formes chimiques Cr(III) et Cr(VI) peuvent être enlevées de solutions par adsorption du charbon actif granulaire ou en poudre. Dans ce procédé, le Cr(VI) serait réduit à la surface du charbon, le Cr(III) produit s'adsorbe beaucoup plus que le Cr(VI).

A coté du charbon actif, de nombreuses autres substances, possédant une grande affinité pour le Chrome, peut être ajouté aux effluents. C'est le cas de la terre, de la tourbe, et de l'argile ou des zéolites, peu coûteux et disponibles en toute proportion [54].

## **III- ADSORPTION**

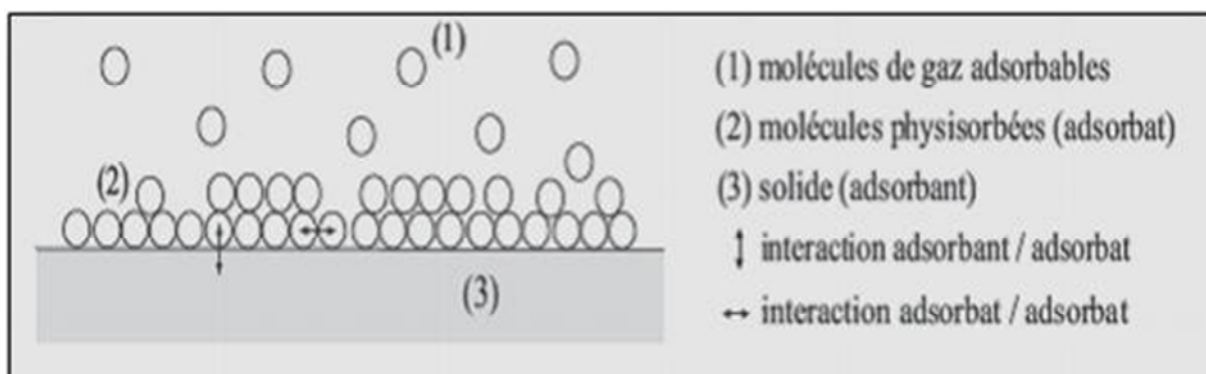
A l'interface d'un système solide-liquide, il se produit des phénomènes particuliers qui sont à l'origine d'un grand nombre de méthodes de séparation. Quelque soit le système, l'interface peut intervenir dans la fixation des molécules de la phase liquide sur la phase solide. Ce phénomène s'appelle d'adsorption. L'application de l'adsorption à des fins de séparation doit tenir compte des divers aspects tels que le mécanisme selon lequel, la molécule de liquide s'adsorbe à la surface du solide, les propriétés structurales de l'interface, le mode de mise en contact entre les deux phases ainsi que les conditions opératoires [55].

### III-1 Définition de l'adsorption

L'adsorption c'est le phénomène qui consiste en, l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases. Il a son origine dans les forces d'attraction moléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsable de la cohésion des phases condensées (liquides ou solides). La surface de la phase qui attire les constituants de l'autre phase sera appelée d'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées, constituent l'adsorbat. Si les conditions énergétiques, ou cinétiques permettent à la molécule de se fixer à la surface de la phase adsorbant, il y aura donc adsorption.

### III-2 Principe de l'adsorption

Fantana et Scheele ont découvert le phénomène d'adsorption en 1711. Ce phénomène (Figure II-1) rend compte de la "fixation" de molécules gazeuses (espèce adsorbable) à la surface d'un solide (adsorbant) sous l'effet de forces d'interaction entre les deux composés. Ce phénomène met en jeu deux types d'interaction : les interactions adsorbant/adsorbat (entre le solide et les molécules adsorbées) et les interactions adsorbat/adsorbat (entre les différentes molécules adsorbées) [56].



**Figure II.1 :** Schéma de l'adsorption physique d'un gaz sur un solide.

En 1881, Kayser introduit la notion d'adsorption pour rendre compte de la condensation des gaz sur des surfaces "libres" (externe et interne) et la différencier de l'absorption qui se rapporte à la propriété qu'ont les solides et les liquides de retenir certains liquides ou gaz dans la totalité de leur volume. En 1909, Mc Bain propose d'utiliser le terme "sorption" pour englober les deux phénomènes mais cette dénomination n'a jamais fait l'unanimité. Le plus souvent, le terme d'adsorption est utilisé pour désigner à la fois la condensation capillaire dans les pores et la condensation sur la surface externe [57].

### III-3 Types d'adsorption

Selon la nature des forces d'interactions mises en jeu au cours de l'accumulation des molécules de gaz à la surface du solide, l'adsorption peut être qualifiée de chimique ou physique [58,59] :

#### A- Adsorption chimique « Chimisorption » :

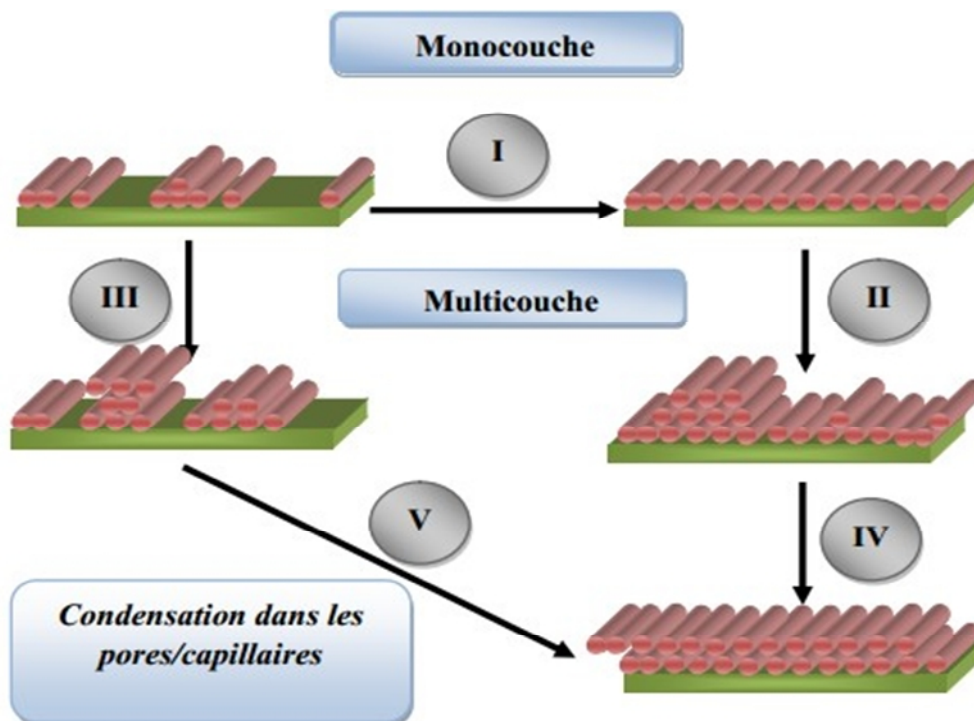
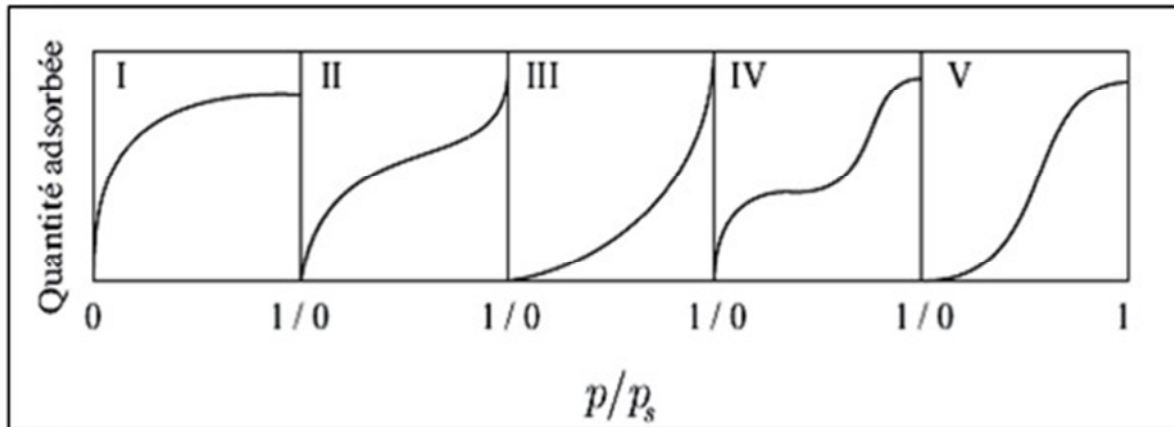
Elle s'effectue avec formation ou rupture de liaisons chimiques (covalentes ou ioniques). Dans ce cas, l'énergie mise en jeu est de l'ordre de 100 à 400  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . L'adsorption chimique est Spécifique, irréversible et monocouche.

#### B- Adsorption physique « Physisorption » :

Elle s'effectue sans formation de liaisons chimiques. C'est le phénomène le plus courant qui se produit dans la plupart des procédés de séparation par adsorption. Les interactions entre les molécules et le solide sont de nature intermoléculaire purement physiques (forces de type van der Waals) et mettent en jeu des énergies plus faibles que celles observées dans le cas de la chimisorption ( $<100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [60]. L'adsorption physique est non Spécifique, éventuellement multicouche et renversible.

### III-4 Equilibres d'adsorption : Isothermes d'adsorption

On appelle isotherme d'adsorption la loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en phase fluide à température constante. Brunauer a classé les différentes isothermes en cinq types, en fonction de leur allure.



**Figure II.2** : Classification des isothermes d'adsorption observée pour les systèmes d'adsorption gazeux. ( $p$  : pression partielle d'adsorbat en phase fluide,  $p_s$  : pression partielle d'adsorbat à saturation).

- **Les isothermes de type I** : Sont typiques d'une adsorption monocouche. Ils sont généralement obtenus dans des adsorbants microporeux, dans lesquels le dépôt d'une monocouche d'adsorbat suffit à saturer les micropores.



- **Les isothermes de type II** : Sont représentatives de l'adsorption multicouches dans des adsorbants présentant une structure poreuse dispersée. La condensation capillaire dans les pores survient avant le phénomène de saturation.

- **Les isothermes de type III** : Ils correspondent au même type de systèmes que les isothermes de type II, à ceci près que les interactions adsorbat / adsorbant sont moins fortes, et que les interactions entre adsorbats sont plus fortes.

- **Les isothermes de type IV** : Suggèrent la formation de deux couches, soit sur une surface plane, soit sur les parois de pores de diamètre élève par rapport au diamètre moléculaire.

- **Les isothermes de type V** : Ils correspondent au même type de systèmes que les isothermes de type I, à la différence près que les phénomènes d'attraction entre adsorbats sont alors plus importants [61].

### **III-5 Mécanisme d'adsorption**

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux à retenir à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques et inorganiques) d'une manière plus ou moins réversible. Elle concerne des espèces organiques et inorganiques aux interfaces solide-solution et air-solution. Il y a un transfert de matière de la phase fluide vers la surface solide. Ce phénomène est utilisé pour le traitement des fluides : épuration de liquide et de gaz.

L'adsorption se réfère donc à un excès de concentration de l'espèce adsorbée à la surface. Dans ce processus, la phase solide est vue comme adsorbante et la phase fluide comme adsorbat. Si l'espèce moléculaire adsorbée sature complètement la surface adsorbante en une simple couche de molécules, l'adsorption est connue sous le nom d'adsorption monomoléculaire. Par contre, si les molécules forment une multicouche, nous sommes dans le cas d'une adsorption multimoléculaire.

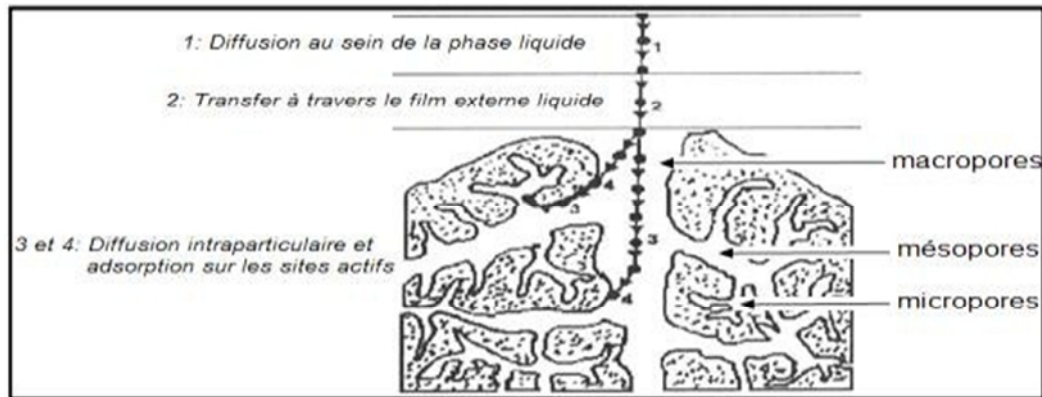
Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide.

Parmi ces mécanismes, nous pouvons citer :

- Adsorption par échange d'ions,
- Adsorption mettant en jeu une paire d'électrons,

- Adsorption par polarisation des ponts d'hydrogène,
- Adsorption mettant en jeu l'attraction électrostatique [62].

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure (II-3) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le Solide.



**Figure II.3 :** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [63].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- 2) Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- 3) Transfert intragranulaire de la matière (transfert du soluté dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs) ;
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [63].

### III-6 Modèle d'adsorption

Afin d'étudier le pouvoir adsorbant des supports polymériques, deux modèles ont été généralement utilisés ceux de Freundlich et Langmuir [64,65].

### III-6-1 Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique est :

$$q_e = K_f C_e^n \dots\dots\dots\text{III.1}$$

Avec :

$q_e$ : La quantité (mg) du soluté adsorbée par gramme (g) de solide ;

$C_e$  : La concentration de soluté à l'équilibre (mg/l) ;

$n$  et  $K_f$  : Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

L'isotherme de Freundlich a été utilisée pour décrire les isothermes non linéaires. Son équation tient compte de l'hétérogénéité de la surface constituée de sites possédant des énergies d'interactions différentes.

L'équation de Freundlich est cependant plus utilisée sous sa forme logarithmique, soit :

$$\text{Ln } q_e = n \text{ Ln } C_e + \text{Ln } K_f \dots\dots\dots\text{III.2}$$

La constante  $n$  est généralement inférieure à 1, l'adsorption est d'autant plus forte quand  $n$  est faible.

En pratique aux concentrations plus élevées et en basses concentrations, il se manifeste des écarts entre les valeurs expérimentales de  $q_e$  et celles prévues par les équations de Freundlich.

### III-6-2 Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir repose sur les hypothèses fondamentales [66,67]:

1- Les interactions entre les espèces adsorbées à la surface de l'adsorbant sont négligeables;

2- La surface d'adsorption est considérée comme étant, énergétiquement homogène ;

3- Pour des concentrations élevées, tous les sites d'adsorption sont recouverts par l'espèce adsorbée, on dit que la surface est saturée. Cette adsorption, se fait par rétention d'une couche monomoléculaire « monocouche » ;

4- L'équilibre d'adsorption est réversible.

L'équation de l'isotherme de Langmuir peut être mise sous la forme suivante :

$$q_e = (q_m d C_e) / (1 + d C_e) \dots \dots \dots \text{III.3}$$

Où :

$q_m$  : La capacité maximale d'adsorption dépendant des conditions expérimentales.

$d$  : La constante d'adsorption de Langmuir, constante liée à la température et au système adsorbant/adsorbat ( $d = d_0 \text{ Exp } E/RT$ )

La linéarisation de cette équation nous donnera une droite de pente ( $1/q_m$ ) et d'ordonnée à l'origine ( $1/d q_m$ ).

$$C_e / q_e = (1 / q_m) C_e + 1 / d q_m \dots \dots \dots \text{III.4}$$

### III-7 Adsorbant

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au delà de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , atteignant même quelques milliers de  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Un solide adsorbant doit présenter une grande surface interne, accessible aux composés à éliminer. En effet, c'est la surface interne qui détermine la capacité d'adsorption.

C'est pourquoi les adsorbants sont généralement des matériaux poreux. Il existe une grande variété de solides adsorbants, chacun possédant des particularités aussi bien chimiques que structurelles [68].

Ils peuvent être de nature organique ou inorganique. En voici quelques exemples :

□ **Charbon actif** : C'est un adsorbant composé de microcristaux de graphite associés selon des directions aléatoires, il est obtenu par décomposition thermique de différents matériaux carbonés, suivi d'une étape d'activation. Il présente une distribution assez large de dimensions de pores; la taille des pores et leurs distributions sont déterminées par les conditions de production. L'ordre de grandeur de la porosité est de  $0,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , la surface interne est essentiellement non-polaire.

□ **Gel de silice** : C'est un adsorbant de composition chimique  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , présentant une distribution assez large de dimensions de pores et dont la surface interne est relativement polaire.

□ **Tamis moléculaires carbonés** : Ce sont des solides carbonés possédant une distribution très fine de taille de pores [69].

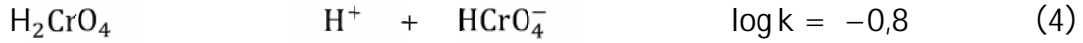
□ **Zéolithe** : Ce sont des minéraux microporeux, naturels ou synthétiques appartenant à la famille des aluminosilicates. De par leur structure et leurs propriétés, elles sont capables d'adsorber des composés à l'état gazeux ou liquide et par voie de conséquence peuvent trouver des applications directes dans la séparation des gaz et la récupération des polluants atmosphériques [70].

□ **Alumines activées** : Les alumines activées sont obtenues par déshydratation Thermique du trihydrate d'alumine. Comme les gels de silice, les alumines activées sont très Hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage ;

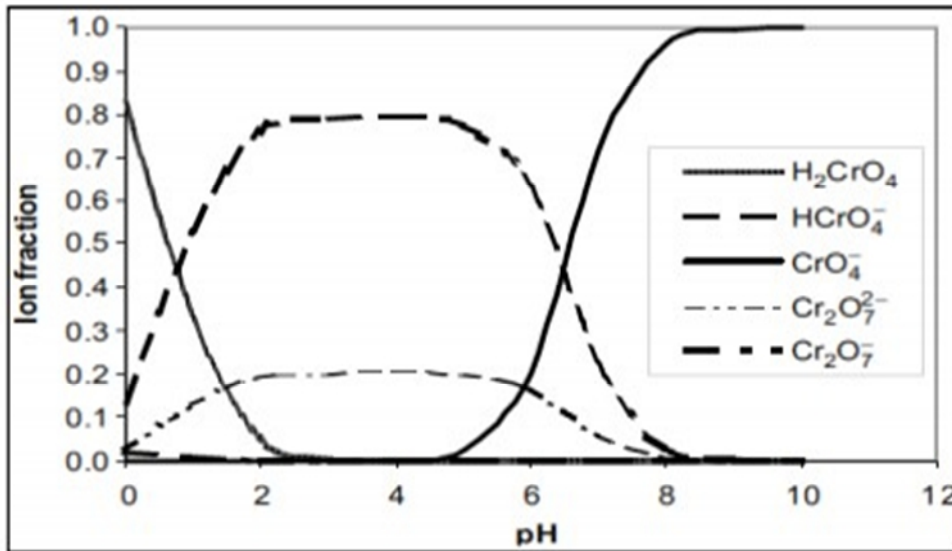
□ **Adsorbant à base de polymère** : Les adsorbants à base de polymères organiques ont Trouvés des applications pour éliminer des composés organiques, la purification des eaux ou la Fabrication des médicaments. Les polymères de base sont les polystyrènes, des esters ou des résines phénoliques. Ce sont généralement des matériaux mésoporeux [71]. Concernant notre travail, nous nous intéressons aux adsorbants à base de polymères.

### III-8 Mécanisme de complexation du Chrome :

Le mécanisme de fixation des chromates sur différents matériaux adsorbants ou échangeurs d'ions dépend de la distribution des espèces Cr(VI) en solution, comme décrit par les équilibres réactionnels suivants à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  [72]:



La distribution des espèces Cr(VI) dépend de la concentration totale du Cr(VI) ainsi que du pH d'équilibre de la solution [73]. Le  $\text{HCrO}_4^-$  est l'espèce prédominante pour les  $\text{pH} < 6,5$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$  est l'espèce prédominante à  $\text{pH} > 6,5$ . Le diagramme suivant présente les ions chromates prédominants en fonction du pH de milieu.



**Figure III.4 :** Diagramme spécifique des ions Chrome (VI) ( $10^{-3}\text{M}$ ) en solution [74].

**CHAPITRE III**  
**PROCEDES EXPERIMENTAUX**  
**ET METHODES D`ANALYSES**

**CHAPITRE III**  
**PROCEDES EXPERIMENTAUX**  
**ET METHODES D'ANALYSES**

Dans ce chapitre, on décrit le matériel utilisé, le procédé de préparation des microsphères et l'étude de l'extraction du Cr (VI) par les microsphères préparées.

### I. Produits utilisés

**Tableau III.1** : Produits chimiques

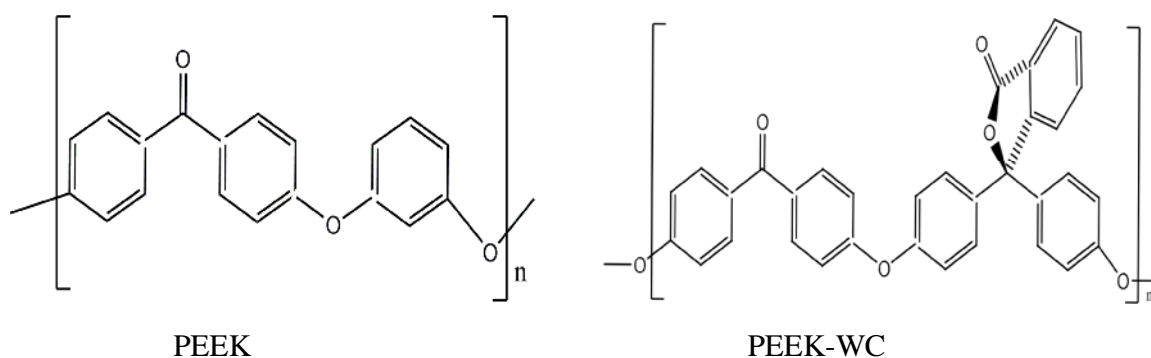
Produits	Propriétés
Aliquat-336	$C_{25}H_{54}ClN$ (Sigma Aldrich) Mass molaire : 404,16 g·mol <sup>-1</sup> Densité : 0.884 g/cm <sup>3</sup> Point d'ébullition : 225 °C Point de fusion : -20 °C Point d'éclaire : 113 °C Aspect : Liquide visqueux sans couleur
Acétone	Formule chimique : $CH_3COCH_3$ Mass molaire : 58,08 g/mol Point de fusion : -94,6 Point d'ébullition : 56,05 °C (760 mmHg) Densité : 791.00 kg/m <sup>3</sup> Aspect : Liquide non visqueux d'odeur caractéristique sans couleur
Diphényl-1,5-carbazide	Formule chimique : $C_{13}H_{14}N_4O$ Masse molaire : 242,28 g/mol
Acide Sulfurique	$H_2SO_4$ , pureté 96-98%, densité 1,98 (BIOCHEM).
La soude	NaOH, pureté 99% (MERCK).
L'acide chlorhydrique	HCl, pureté 99,5 %, densité 1,36 (ORGANICS)



Dichromate de potassium (	$K_2CrO_4$ , pureté 99 % (FLUKA)
Chlorure de sodium	NaCl, pureté 99,5% (BIOCHEM)

### I.1. Polyéther éther cétone modifié

Le polyéther éther cétone (PEEK) est un polymère semi-cristallin de propriétés chimiques et thermiques élevées. Il est insoluble dans les solvants usuels tels que diméthyl formamide (DMF), diméthyl acétamide (DMAc), dichloroéthane... à température ambiante. Il présente un module de Young et une résistance à la rupture d'ordre de 3,9 GPa et de 100 MPa respectivement [75]. Récemment, PEEK a été modifié par l'ajout d'un groupement cétonique à la chaîne polymérique générant un polymère ayant les mêmes propriétés chimiques et mécaniques que le PEEK mais plus amorphe et soluble dans les solvants polaire et dans certain solvants chlorohydrocarbure tels que le chloroforme, dichlorométhane, tétrahydrofurane... appelé polyéther éther cétone modifiée ou poly(oxa-*p*-phénylène-3,3-phtalido-*p*-phénylène- oxa-*p*-phénylène-oxy-phénylène) (PEEK-WC) [76-79].



**Figure III.1** : Formules développées de polyéther éther cétone (PEEK), polyéther éther cétone modifiée (PEEK-WC),

### I.2. Aliquat-336 ou chlorure de methyl trioctyl amine :

Aliquat-336, fournit par SIGMA ALDRICH, est utilisé comme extractant dans ce travail. Aussi appelé le catalyseur de Starks, c'est un sel d'ammonium quaternaire utilisé comme catalyseur dans les processus de transfert de phase et comme un réactif dans l'extraction des métaux. Il contient un mélange des chaînes  $C_8$  (octyle) et  $C_{10}$  (decyl) avec  $C_8$  prédominant.

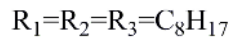
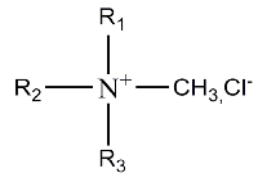


Figure III.2. Formule développée de l'Aliquat-336

## II. Préparation et caractérisation des microsphères

Les solutions polymériques homogènes ont été préparées sur la base de PEEK-WC à 10% dans du DMF dopé avec 2% de PVP-K17 comme agent porogène. Après dissolution complète du polymère, l'Aliquat-336 a été ajouté à des rapports différents avec un polymère à : 0,5, 1, 1.5 et 2% en poids. Tableau 1 résume les conditions de préparation des microsphères. Chaque solution a été utilisée en tant que phase (I) pour la préparation des microsphères. Dodécane a été choisie en tant que phase organique (phase (II)), tandis que le bain de coagulation (phase (III)) contenait un mélange d'éthanol et d'eau à 1: 1 (en volume). La viscosité de la solution de polymère a été mesurée par un rhéomètre de type Brookfield DV III-ULTRA, à 25 °C.

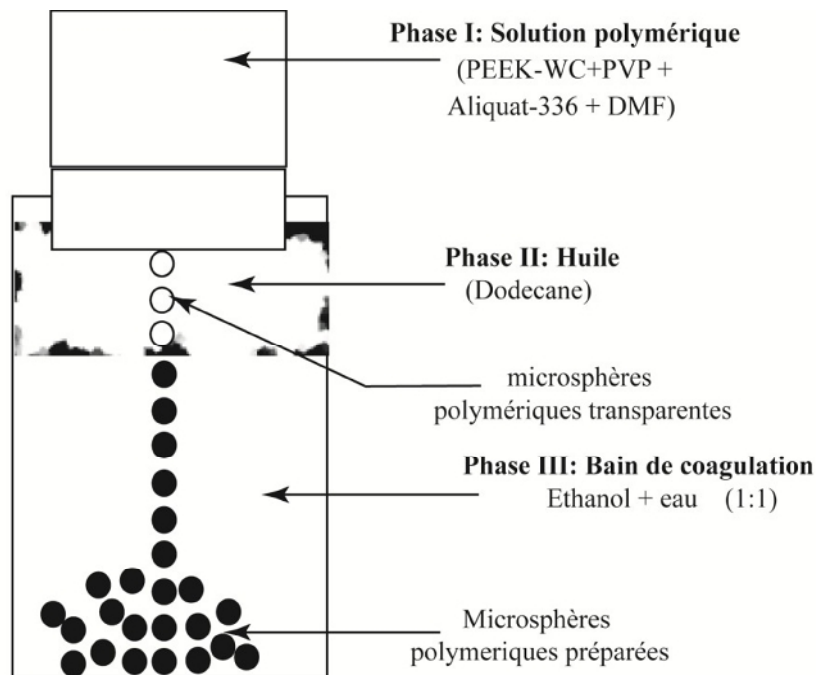


Figure III.3. Schéma de la préparation des microsphères.

**Table III.2:** Conditions de la préparation des microsphères et les valeurs de la viscosité.

Polymère	Additifs	Rapport	Bain de Coagulation	Viscosité	
PEEK-WC % (w/w)	PVP % (w/w)	PEEK-WC/Aliquat-336	Ethanol /Eau % (V/V)	(cP)	(*)
10	2	A 1: 0,0	50 /50	116	+
		B 1: 0,5		101,5	+
		C 1:1,0		108	+
		D 1:1,5		96	+
		E 1:2,0		84	+
		F 1:3,0		40,3	-

(\*): (+) : Formation des microsphères; (-) : Formation difficile de microsphères

La préparation des microsphères a été réalisée par égouttement à travers un module contenant un film en polyéthylène monopore de taille entre 600 et 800  $\mu\text{m}$ . la vitesse d'égouttement est réglée de façon à éviter que deux gouttes s'écrasent l'une contre l'autre. Les gouttelettes transparentes de la solution polymérique traversent la phase huileuse de dodecane (phase II) tout en conservant leurs formes sphériques et au contact du coagulant eau + ethanol (phase III), par échange entre le solvant et le non solvant, les gouttelettes se solidifient et forment des microsphères blanches et solides. Ainsi, les microsphères obtenues sont filtrées, lavées avec l'eau distillée et séchée dans une étuve à 40 °C. Les microsphères préparées ont caractérisées par\_ :

- l'analyse de la morphologie à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) ;
- La détermination de la surface spécifique à l'aide de la technique BET .
- La mesure de la distribution de la taille des particules ;
- L'analyse thermique gravimétrique (ATG) ;
- L'application à l'adsorption du chrome (VI).

### II.1 Analyse par le Microscope Electronique à Balayage « MEB »

Les matériaux sont souvent complexes de part de la composition, la texture et la surface des phases présentes. Leur analyse par microscopie électronique à balayage permet de les visualiser avec un pouvoir de résolution modulable entre  $10^{-4}$  et  $10^{-10}$  m. Le MEB est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la morphologie et l'état de surface d'un matériau. Elle fournit

des informations sous forme d'images lumineuses. L'image est obtenue à partir du rayonnement réfléchi par suite de l'interaction électron-matière, avec une résolution d'ordre de 5 nm et un grandissement variant de 20 à 105. La technique présente l'avantage de permettre l'examen d'échantillon massif avec une très grande profondeur de champs d'où une impression de vision tridimensionnelle [80]. Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'électron. Le MEB utilisé dans notre étude est de type FEI QUANTA 200, à 20 KV. Pour la section, les échantillons ont été fracturés dans le nitrogène liquide.

### **II.2 Caractérisation texturale par la BET**

La méthode la plus utilisée pour la mesure de la surface spécifique est la méthode de la BET mise en point par Brunauer, Emmett et Teller en 1936. Cet essai consiste à déterminer la surface spécifique d'une poudre par adsorption physique d'un gaz sur la surface du solide et par mesure de la quantité de gaz correspondant à une couche monomoléculaire. Le gaz adsorbant peut être l'azote (pour des surfaces de particules supérieures à 1 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) ou le krypton (pour des surfaces de particules inférieures à 1 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) introduit avec un gaz vecteur (hélium). Pour cela on dispose d'une cellule d'adsorption contenant l'adsorbant. Le gaz est introduit dans la cellule et on mesure la pression d'équilibre. L'introduction d'une succession de dose de gaz permet alors de déterminer l'isotherme d'adsorption point par point. Cette isotherme relie le volume V de gaz adsorbé à X rapport entre la pression P du gaz et P<sub>0</sub> sa pression de vapeur saturante. Le BET utilisé dans notre étude est du type Quantachrome NovaWin2.

### **II.3 La spectroscopie Ultra-violet-visible « UV-Visible »**

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est très utilisée (beaucoup plus que l'analyse qualitative) car l'absorption est plus ou moins importante selon le nombre de groupement d'atomes placés sur le trajet de la lumière : des lois connues relient cette absorption à ce nombre dans certaines conditions opératoires se sont :

#### **\*Loi de Lambert**

La portion de lumière incidente absorbée par un milieu transparent est indépendante de l'intensité de la lumière (pourvu qu'il n'y ait d'autres changements physiques ou chimiques dans le milieu).

La loi de Lambert s'exprime par : —

Avec :

: Intensité de la lumière incidente.

: Intensité de la lumière transmise (I toujours inférieure à I<sub>0</sub>).

: Transmittance.

Il est commun d'exprimer la transmittance par un pourcentage : —

**\* Loi de Beer :**

L'absorption de la lumière est directement proportionnelle à la fois à la concentration du milieu absorbant et à l'épaisseur de la cuve.

—

Une combinaison de ces deux lois (la loi de Beer –Lambert) donne la relation entre l'absorbance (A) et la transmittance (T) :

Avec:

: Absorbance (sans unité) ;

: Coefficient d'absorption molaire ( $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) ;

: Concentration molaire (mol/l) ;

: Longueur de la cuve (cm) ou trajet lumineux.

Il est important de noter que  $\epsilon$  est une fonction de la longueur d'onde, et donc la loi de Beer – Lambert est seulement valable en lumière monochromatique.

### **III. Procédure expérimentale d'extraction du chrome**

Pour réaliser l'expérience d'extraction en colonne, des quantités de 0,4g des microsphères ont été introduites dans une colonne en verre, de diamètre interne bien déterminé.

Un volume de 100 ml de la solution aqueuse de Cr(VI), contenue dans un récipient continuellement agité, alimente en circuit fermé, la colonne d'extraction. Cette alimentation est assurée par une pompe péristaltique de type HEIDOLPH pumpdrive 5001, à débit variable.

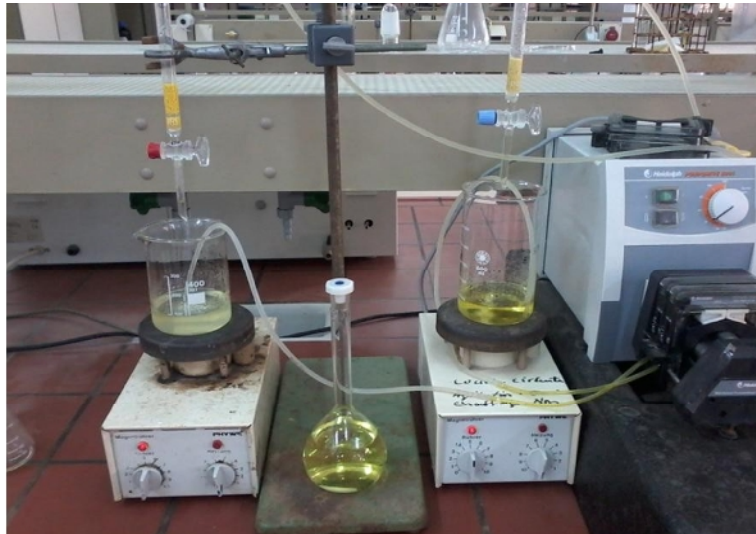
L'étude de la cinétique d'extraction des métaux par les microsphères présente un intérêt pratique considérable. Elle permet de déterminer les conditions optimales de leur mise en œuvre au cours d'une opération industrielle. Dans notre travail on a étudié les paramètres suivant ;

- La concentration initiale de chrome (VI) de 20, 50 et 100 ppm ;
- Les types des microsphères.
- Le diamètre de colonne.

Des échantillons de 0,1ml ont été pris dans des intervalles de temps déterminé, de la solution aqueuse en utilisant une micropipette. Ces échantillons ont été dilués avec 1ml d'une solution de diphényl-1,5-carbazide et ensuite 8,9 ml de l'eau distille afin d'être analysés par la spectroscopie Ultra-violet-visible. La durée de chaque expérience était 6heures.

#### **IV. Procédure expérimentale de régénération des microsphères**

Les expériences d'extraction ont été suivies par des opérations de régénération des microsphères. Pour cela, un volume de 100 ml d'une solution aqueuse de 0,1M NaOH et 1M NaCl, alimente la colonne. Les échantillons ont été pris comme dans l'opération d'extraction, est dilué avec 2ml d'une solution de 0,2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1ml de diphényl-1,5-carbazide et 6,9ml d'eau distillée afin d'être analysés par la spectroscopie Ultra-violet-visible.



**Figure III. 3:** Montage utilise pour l'extraction du chrome par les microsphères.

**CHAPITRE IV**  
**RESULTATS**  
**ET DISCUSSIONS**



# **CHAPITRE IV**

## **RESULTATS**

## **ET DISCUSSIONS**

### **I. Formation des microsphères**

Microsphères polymériques fonctionnalisées à base de polyéther éther cétone modifié (PEEK – WC) ont été préparées en utilisant le processus d'immersion - précipitation. Dans le système étudié (PEEK-WC/DMF/Aliquat-336), la formation de microsphères dépend essentiellement de la viscosité de la solution polymérique. A cet effet, des mesures de la viscosité des différentes solutions ont été effectuées. Il en résulte qu'à faible viscosité 40,3 cP, la formation des microsphères était difficile. Cela peut être expliqué par l'excès de l'Aliquat-336 induisant une viscosité très faible. En effet, à faible viscosité, la goutte de la solution polymérique ne garde pas sa forme sphérique jusqu'à la formation définitive de la microsphère. Des résultats similaires ont été obtenus par Shanthana et al. [81] en étudiant le système (PEEK-WC/DMF/Liquide ionique). Ils ont rapporté qu'à faible viscosité de la solution polymérique, la formation des microsphères était difficile.

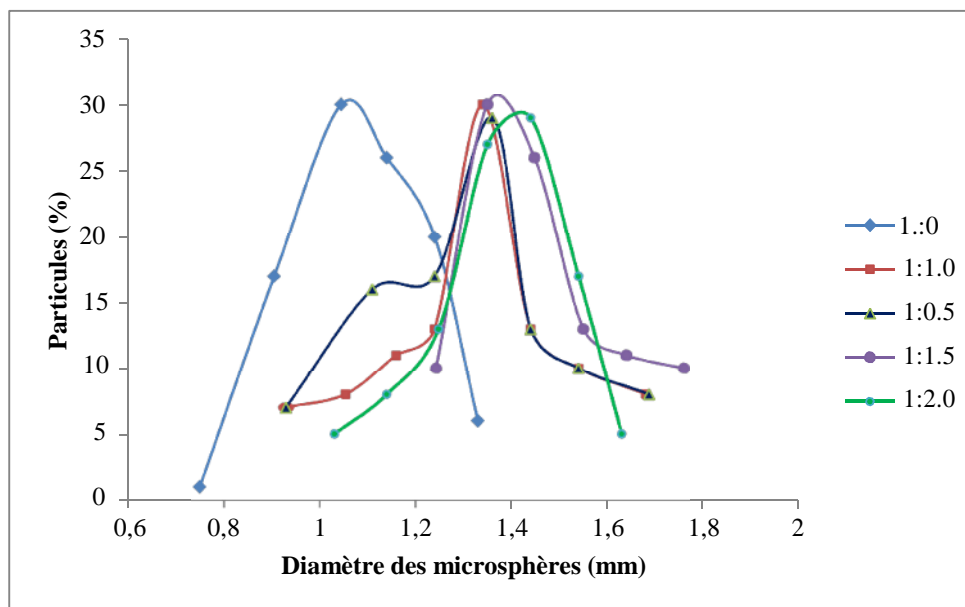
### **II. Characterization des microspheres**

#### **II.1 Distribution des tailles des microsphères**

La distribution des tailles des microsphères, avec et sans Aliquat-336, a été mesurée manuellement en mesurant le diamètre d'un échantillon de 100 particules à l'aide d'un micromètre numérique. La figure IV.1 représente la distribution de diamètre des microsphères.

Pour le polymère vierge (sans Aliquat - 336), le diamètre des particules varient de 0,78 mm à 1,38 mm avec un maximum de nombre de particules de 1,05 mm. Par addition d'Aliquat - 336, le diamètre des particules a augmenté et varient de 0,9 mm à 1,8 mm avec un maximum à 1,38mm. Il ressort que la présence d'Aliquat-336 dans la solution polymérique induit

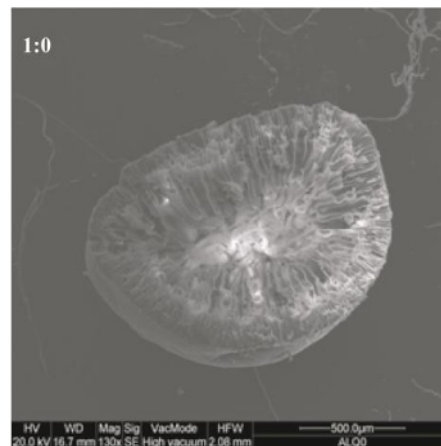
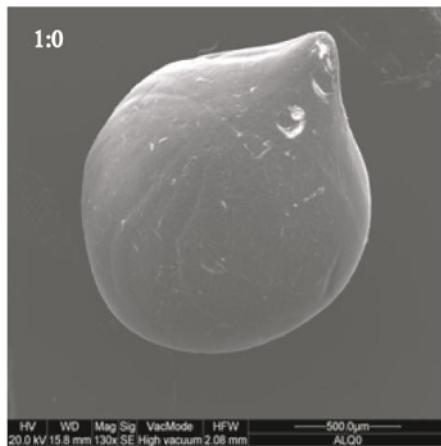
l'augmentation du diamètre des microsphères. Cependant, la variation du contenu de l'Aliquat - 336 dans les solutions polymériques a un effet mineur sur la taille des microsphères PEEK - WC.



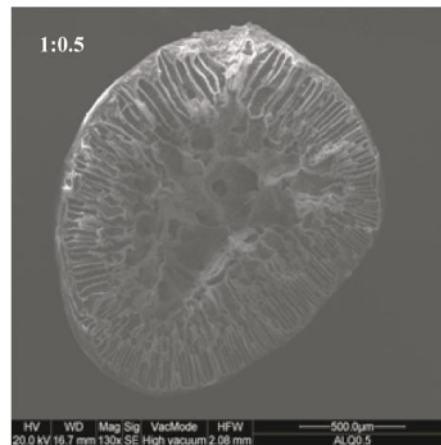
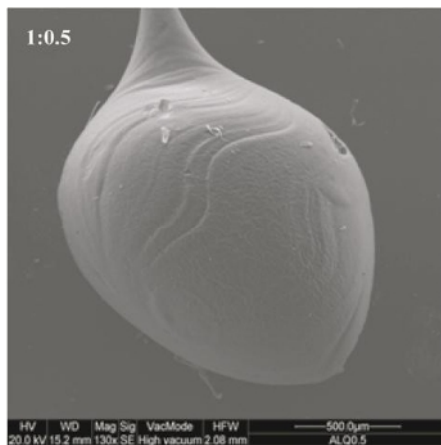
**Figure IV.1** Size distribution of PEEK-WC microspheres with and without Aliquat-336

## II.2 La morphologie des microsphères

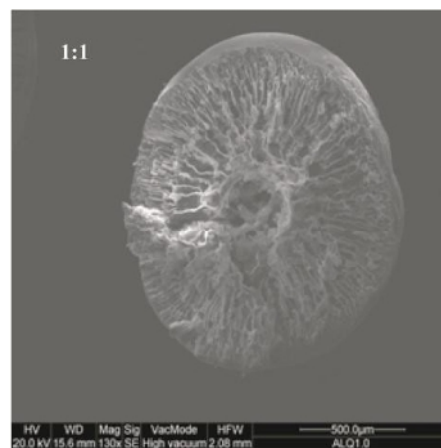
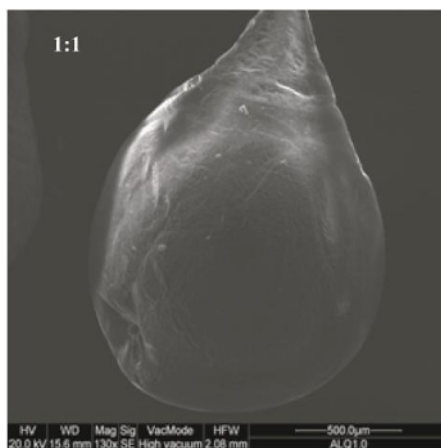
La morphologie des microsphères PEEK -WC a été examinée par la microscopie électronique à balayage. Les images MEB dans la figure IV.2, montre que des microsphères sphérique avec une petite queue et une surface externe rugueuse irrégulière ont été obtenues. Toutes les microsphères, par l'analyse de leur section, présentent une structure asymétrique caractérisée par une couche superficielle microporeuse et une couche interne macroporeuse sous forme de canaux orientés vers une cavité centrale ce qui révèle une séparation de phase instantanée lors de processus de leur formation. Toutefois, le contenu de l'Aliquat - 336 a un effet mineur sur la morphologie des microsphères.



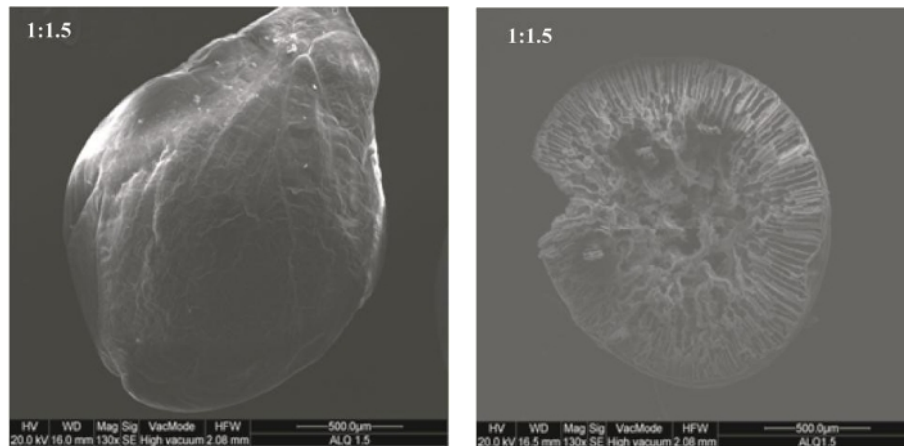
**A: PEEKWC/Aliquat-336 1: 0 (virgin polymer)**



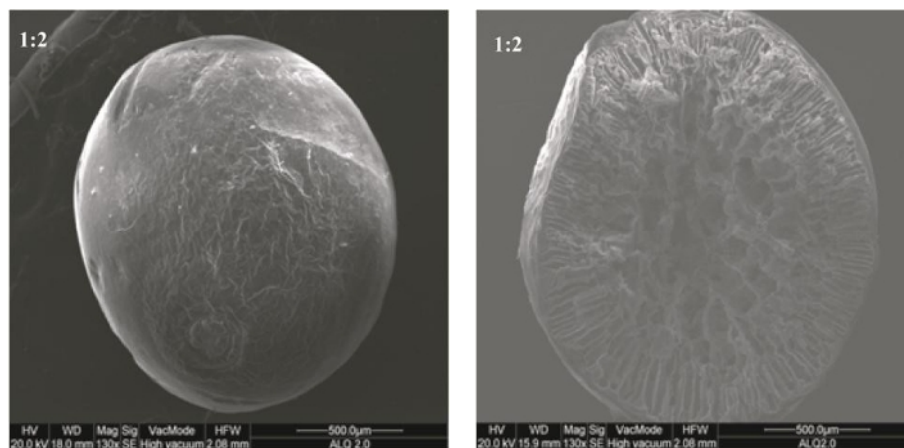
**B : PEEKWC/Aliquat-336 1: 0.5**



**C: PEEKWC/Aliquat-336 1: 1**



**D: PEEKWC/Aliquat-336 1:1.5**



**E: PEEKWC/Aliquat-336 1 : 2**

**FigureIV.2.** Les photos SEM de PEEK-WC avec et sans Aliquat-336

### II.3 L'analyse BET

Tableau 2 récapitule les résultats des surfaces BET, des surfaces totales des pores et les rayons des pores pour les microsphères préparées.

Il en ressort que la faible surface des microsphères préparées est en accord avec celles rapportées pour les matériaux polymères [82]. Dans le système étudié, la présence d'Aliquat-336 affecte considérablement la surface spécifique des microsphères. En effet, la surface spécifique augmente avec l'augmentation du contenu d'Aliquat-336 de 2,618 m<sup>2</sup>/g à 12,275 m<sup>2</sup>/g pour les

microsphères 1 :0,5 et 1 :1,5 respectivement. Au-delà, la surface spécifique diminue jusqu'à atteindre 1,796 m<sup>2</sup>/g pour les microsphères 1:3 qui peut être expliqué par l'excès d'Aliquat-336 dans la matrice de polymère qui occupe le volume libre des microsphères. Comparé aux microsphères sans Aliquat-336, la variation de contenu d'Aliquat-336 affecte considérablement la surface spécifique ce qui confirme l'analyse par MEB des microsphères.

Des analyses de désorption BJH, on constate une diminution de la surface totale des pores après ajout d'Aliquat-336 et des tailles des pores de l'ordre de nanomètre. Par conséquent, les microsphères préparées ont une structure meso-poreuse [82].

Les microsphères 1 :1,5 semble les plus performantes pour une extraction par adsorption car ils ont la plus grande surface spécifique.

**Tableau IV.1.** Les résultats de l'analyse BET

Microsphères	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	Analyses de desorption BJH	
		Surface totale des pores (m <sup>2</sup> /g)	Rayon des pores (Å)
A 1:0,0	9,709	6,453	15,68
B 1:0,5	2,618	1,389	45,302
C 1:1,0	2,854	1,094	35,317
D 1:1,5	12,275	7,693	17,971
E 1:2,0	4,826	3,019	20,68
F 1:3,0	1,796	1,75	17,51

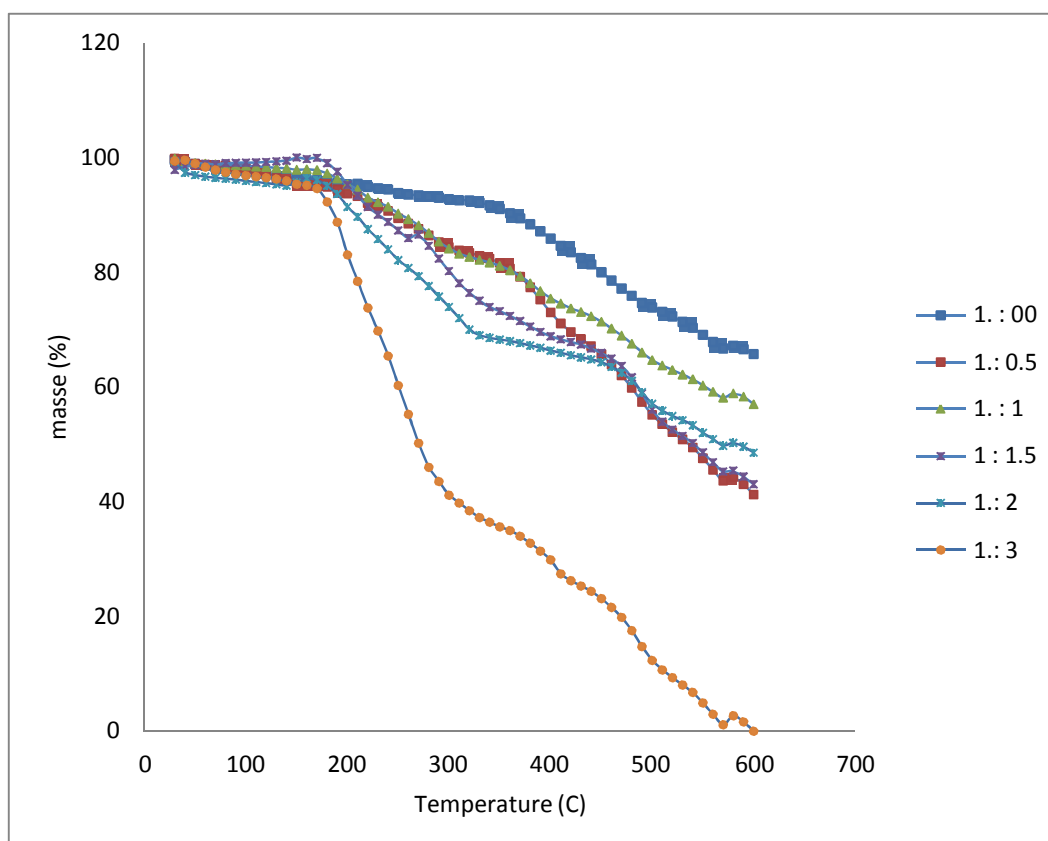
#### II.4. L'analyse thermique

Le processus de décomposition pour les microsphères montre, généralement, deux niveaux de pertes de poids excepté pour le polymère vierge où le thermogramme présente une seule étape de dégradation aux environs de 400 °C. Pour les microsphères 1 :0,5, on observe une diminution de 11 % en masse entre 200 °C et 290 °C et une diminution de 40% entre 370°C et 600°C. Pour les

microsphères 1:1 on observe une baisse de 10% en masse entre 180°C et 300°C et une diminution de 28 % entre 360°C et 600°C.

Le processus de décomposition pour les microsphères 1:1,5 et 1:2 proches les unes des autres par rapport aux autres microsphères. Entre 180°C et 320°C, on observe une diminution de 25 % en masse et une diminution de 20 % entre 460°C et 600°C. La première perte du poids correspond à la décomposition d'Aliquat-336 et des restes du PVP K 17 et le second à la dégradation de la chaîne polymérique (Figure IV.3).

Des résultats similaires ont été obtenus par Shanthana et al [82]. Ils rapportent deux principaux niveaux de pertes de poids pour le système étudié PEEK-WC/DMF/CYPHOSIL 101 où le premier est attribué à la dégradation de CYPHOSIL 101 et le deuxième à la dégradation de la chaîne polymérique.

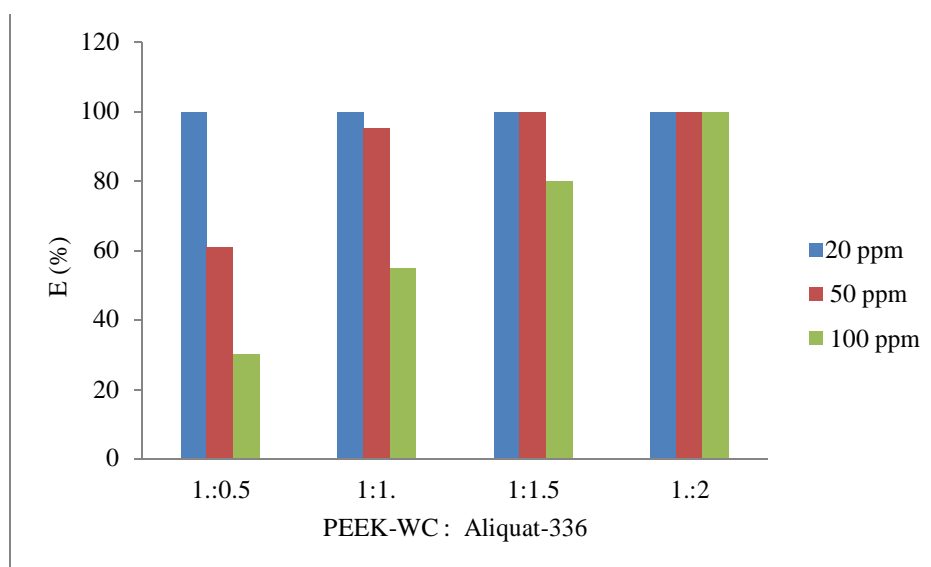


**Figure IV3.** Analyse thermique gravimétrique (ATG) des différentes microsphères.

### III. Etude D'adsorption

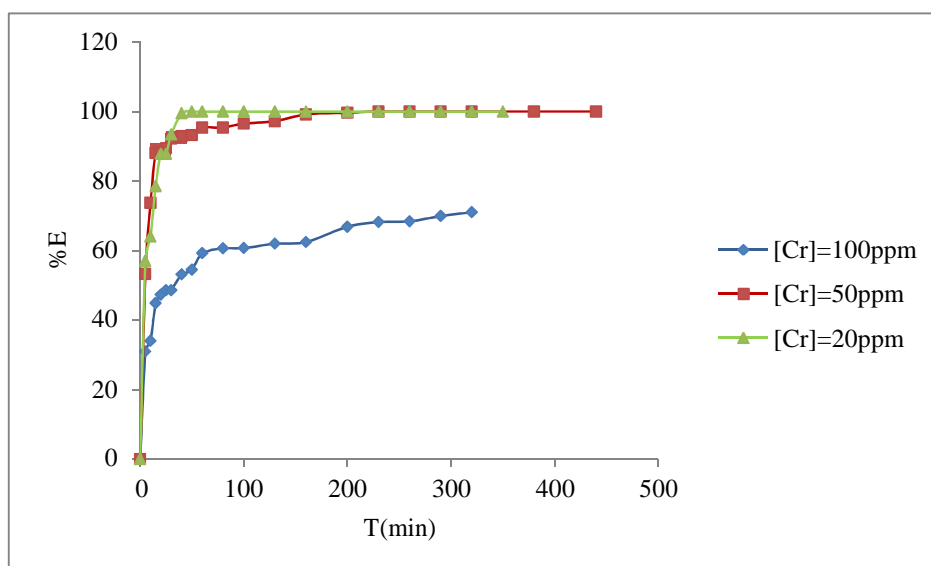
#### III.1. Effet de la concentration initiale du chrome(IV) sur le taux d'extraction

L'un des paramètres les plus importants qui influence le processus d'adsorption est la concentration initiale de l'adsorbant, donc l'effet de la concentration initiale du Cr (VI) a été étudié. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.4. Il en résulte que le pourcentage d'extraction diminué avec l'augmentation de la concentration initiale du Cr (VI); car l'adsorbant ait un nombre limité de sites actifs et leur saturation, à une certaine concentration, réduit l'efficacité de l'adsorbant et ne pourrait plus fixer de molécules du Cr (VI).



**Figure IV.4.** Effet de la concentration initiale sur le taux d'extraction du Cr (VI).  
 $Q = 0.23\text{ml/s}$  ;  $m$  (microspheres) = 0,4 g ;  $D$  (diamètre) = 1 cm ;  $H = 5$  cm

La figure IV.5 représente les résultats d'extraction du chrome (VI) par les microsphères 1 :1.5. Il en ressort que l'adsorption est rapide au début de l'extraction (5 premières minutes) avec un taux d'extraction de 100 % à une concentration initiale de 50 et 20 ppm. En augmentant la concentration initiale du Cr(VI) à 100 ppm, la cinétique a été affectée ainsi que le taux d'extraction en raison de la saturation rapide des sites actifs des microsphères.

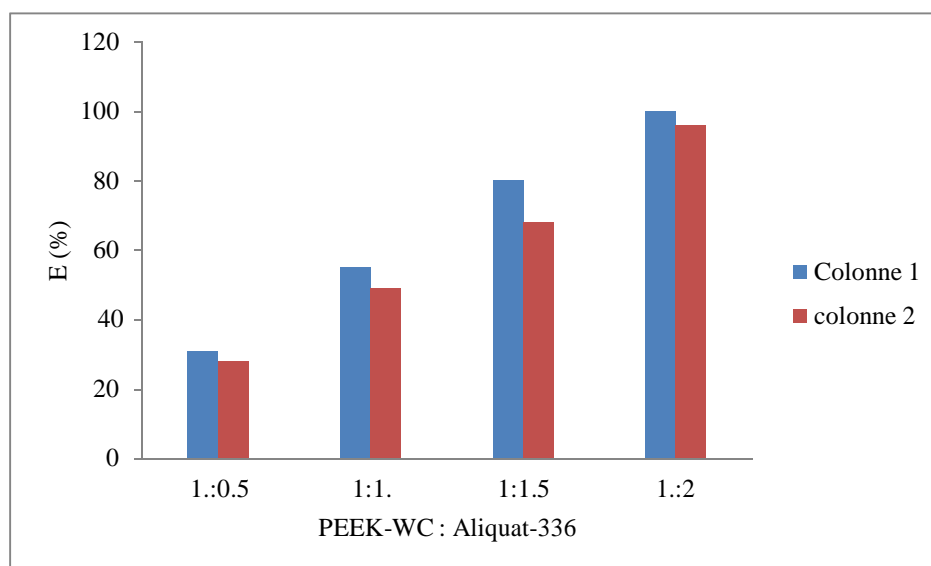


**Figure IV.5.** L'efficacité d'extraction du Cr(VI) en fonction du temps de contact dans la colonne. Microsphères : 1 :1,5 ; [Cr(VI)] = 100, 50 et 20 ppm ; Q = 0,23 ml/s ; m (microsphères) = 0,4 g ; D (diamètre) = 1 cm ; H = 5 cm

### III.2 Effet du diamètre de la colonne sur le taux d'extraction

L'effet de diamètre de la colonne a été étudié. Pour cela deux types colonnes ont été utilisées à différents diamètres à savoir 1 cm (colonne C1) et 2 cm (Colonne C2). Pour une même masse de microsphères (0,4 g), c'est la hauteur du lit dans la colonne qui varie. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.6. Il en ressort que la diminution du lit des microsphères (2,5 cm pour la colonne C2) affecte considérablement le taux d'extraction contrairement à la colonne C1. Cela peut être expliqué par la diminution du temps de séjour de la solution du chrome (VI) dans le lit ce qui réduit le temps du contact avec les microsphères.



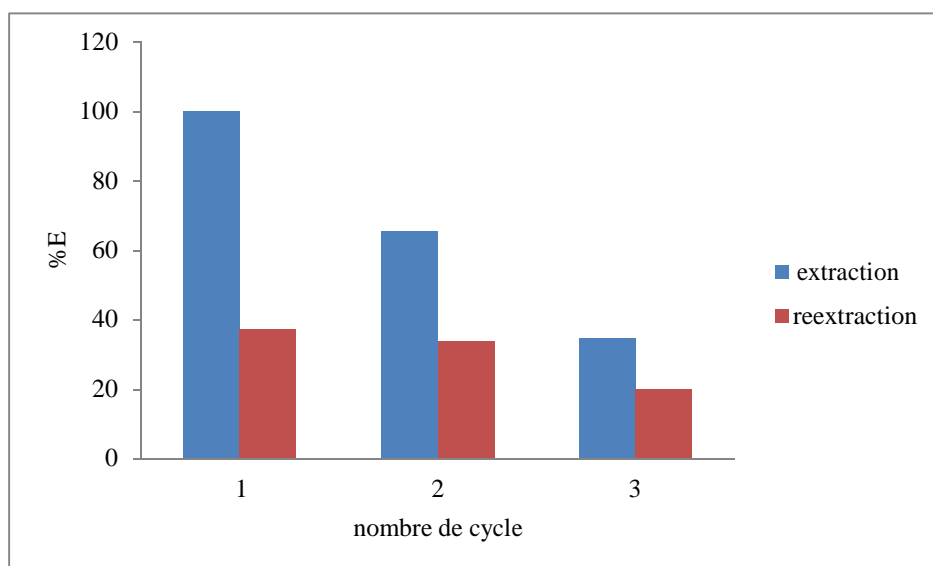


**Figure IV.6.** Effet du diamètre de la colonne sur l'adsorption du Chrome (VI). [Cr(VI)] = 100 ppm ;  $Q = 0,23$  ml/s ;  $m$  (microsphères) = 0,4 g ; Colonne 1 (diamètre) = 1 cm ;  $H = 5$  cm ; Colonne 2 (diamètre) = 2 cm ;  $H = 2,5$

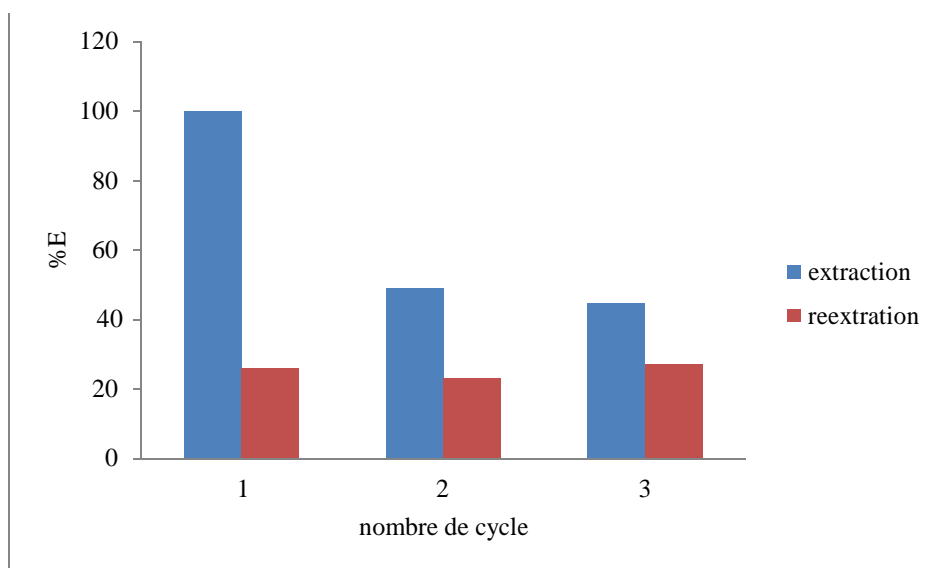
#### IV. Etude de la réutilisation des microsphères

Afin d'étudier la stabilité et la réutilisation des microsphères, la régénération de celles-ci a été étudiée. Pour cela, deux types de microsphères ont été étudiées à savoir 1:1 et 1:1,5 où le rendement d'extraction et de réextraction ont été suivis en fonction du nombre de cycle d'utilisation.

Des résultats obtenus, on constate que le rendement de réextraction est faible, pour les deux types de microsphères, comparé à celui de l'extraction lors du premier cycle d'utilisation. L'extraction et la réextraction diminue davantage au deuxième et au troisième cycle d'utilisation. Cette diminution de l'efficacité d'extraction et de réextraction des microsphères ne peut être expliquée que par la structure mesoporeuse de microsphères préparées, qui nécessite un temps de contact et de diffusion des espèces élevé pour leur régénération et par la stabilité du complexe Chrome-Aliquat-336.



**Figure IV.7 :** Variations de l'efficacité de l'extraction et de la réextraction du chrome (VI) en fonction du nombre de cycle. Microsphères : 1 : 1 ; [Cr(VI)] = 50 ppm ; Q = 0.23 ml/s ; Colonne D = 1 cm



**Figure IV.8 :** Variations de l'efficacité de l'extraction et de la réextraction du chrome (VI) en fonction du nombre de cycle. Microsphères 1 : 1,5 ; [Cr(VI)] = 50 ppm ; Q = 0.23 ml/s ; Colonne D = 1 cm.

## **CONCLUSION**

**Conclusion générale**

Au terme de ce travail, des microsphères fonctionnalisées à base de PEEK-WC : Aliquat-336 ont été préparées et appliquées à la récupération du Chrome (VI). Des résultats obtenus il en ressort ce qui suit :

- Des microsphères mesoporeuses ont été obtenues avec des structures asymétriques caractérisées par une surface rugueuses supportée par une couche macroporeuse.
- L'ajout de l'Aliquat-336 a un effet mineur sur la morphologie des microsphères. Cependant, l'excès de l'Aliquat-336 réduit la surface spécifique en particulier à des rapports 1:2 et 1:3 pour les compositions PEEK-WC:Aliquat-336 où les microsphères se trouvent imprégnées par ce dernier. Il est à noter que le rapport 1 :1,5 (PEEK-WC :Aliquat-336) présente une grande surface spécifique et une structure favorable à l'adsorption. Son excès réduit la viscosité des solutions polymériques ce qui rend leur formation très difficile.
- L'analyse thermogravimétrique révèle une grande stabilité thermique des microsphères préparées même au 100°C. La première dégradation n'est observée qu'aux alentours de 200 °C.
- L'utilisation des microsphères obtenues à l'adsorption du chrome (VI), sur colonne, s'avère intéressante en particulier à de faible de concentration en chrome (<50ppm) où des taux d'extraction de 100 % ont été atteint. Cependant, la cinétique de régénération des microsphères reste très faible en raison de la structure mesoporeuse des microsphères et de la stabilité du complexe du chrome-Aliquat-336.

A la lumière de ces résultats, les conditions optimales d'extraction du chrome (VI) sont :

- Une concentration du chrome entre 20 et 50 ppm à un pH = 3,33.
- Des microsphères : 1:1, 1:1,5 et 1:2.
- Une colonne de diamètre : 1cm avec une hauteur de lit de microsphères de 5 cm.

En guise de perspective, il serait intéressant d'étudier l'influence d'autres paramètres sur l'efficacité d'adsorption des microsphères à savoir :

- La morphologie des microsphères en étudiant l'effet de bain de coagulation et la concentration de l'agent porogène afin d'améliorer la porosité de microsphères et facilité leur régénération.
- Le diamètre de la colonne d'extraction et le débit de la solution d'extraction.
- Le type d'extractant et la quantité des microsphères.
- La température du système....etc.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

## Références bibliographiques

- [01] E.Uguzdogan, E.B.Denkbas, E.Öztürk, S.A. Kabasakal, Preparation and characterization of polyethylene glycolmethacrylate (PEGMA)-co vinylimidazole (VI) microspheres to use in heavy metal removal. *J.Hazard. Mater.* 162 (2009) 1073-1080.
- [02] C. Barrera-Diaz, M. Palomar,-Pardave, M.Romero-Romo, F.Urena-Nanuez, lead removal from wastewater using Cu(II) polymethacrylate formed by gamma radiation, *J. Polym. Res.* 12(2005) 421-428.
- [03] North American Membrane Society: <http://www.membr>Dernière modification de cette page le 27 juillet 2015 à 18:21.
- [04] S.A. Altinkaya, H. Yenal, B. Ozbas, Membrane formation by dry-cast process, model validation through morphological studies, *Journal of membrane Science*, 249 (2005).
- [05] M. Sossna, M Hollas, J.Schaper, T. Scheper, Structural development of asymmetric cellulose acetate microfiltration membranes prepared by a single-layer dry-casting method, *Journal of Membrane Science*, 289 (2007) 7-14.
- [06] H. Sun, S. Liu, B.Ge, L. Xing, H. Chen, Cellulose nitrate membrane formation via phase separation induced by penetration of nonsolvent from vapour phase, *Journal of membrane Science*, 295 (2007) 2-10.
- [07] Y. Yip, A.J.Mc Hugh, Modeling and simulation of nonsolvent vapour-induced phase separation, *Journal of membrane Science*, 271 (2006) 163-176.
- [08] M.Muder, Basic principles of membrane technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1990).
- [09] E. Drioli, A. Criscuoli, E.Curcio. Membrane contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities. Membrane Science and Technology Series,11. The Netherlands, Holland (2006).
- [10] J. Zhou, Y.Lin, Q.Du, W. Zhoug, H. Wang, Effect of MPEG on MPEG-grafted EAA membrane formation via thermally induced phase separation, *Journal of membrane Science*, 283 (2006) 310-319.
- [11] M. KARimi, W.Albrecht, M. Heuchel, M.H. Kish, J. Frahn, T. Weigel, D. Hofmann, H.Modarress, Determination of water/polymer interaction parameter for membrane forming systems by sorption measurement and fitting technique, *Journal of membrane Science*, 265 (2005) 1 -12
- [12] D-J. Lin, C-L. Chang, C-K. Lee, L-P. Cheng, Preparation and characterization of microporous PVDF/PMMA composite membranes by phase inversion in water /DMSO solutions, *European polymer Journal*, 42 (2006) 2407-2418.
- [13] S. Fradette, Membranes bioactives robustes : Etude de rôle de la structure sur les propriétés mécaniques et biocatalytiques des membranes polymères fabriquées par la méthode d'inversion de phase et contenant des biocatalyseurs microbiens, Université Laval, Québec, (1997).

## Références bibliographiques

- [14] B. Caroline, Formulations de liposomes et de microsphères à base d'omoconazole nitrate, préconisé dans le traitement de la dermatite séborrhéique : mise au point, évaluation de la libération in vitro et mesure d'activité, Thèse doctorat, Aix Marseille 2, (1995).
- [15] D.L. Gao, M.S. Zhan, Fabrication and electrical properties of metal-coated acrylate rubber microspheres by electroless plating, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 4185–4191
- [16] L. E. Kokai , H. Tan, S. Jhunjhunwala, Steven R. Little, *Journal of Membrane Science* (2009).
- [17] Y. Baimark, Porous microspheres of methoxy poly (ethylene glycol)-b-poly(3-caprolactone-co- D,L-lactide) prepared by a melt dispersion method, *Polymer Communication*, 50 (2009) 4761 –4767.
- [18] G.-J. Wang, L.-Y. Chu, W.-M. Chen, M.-Y Zhou, A porous microcapsule membrane with straight pores for the immobilization of microbial cells, *Journal of Membrane Science*, 252. (2005) 279–284
- [19] R. Arshady, *Microspheres, microcapsules and liposomes, Preparation and chemical applications*, Edition Lavoisier, (1999).
- [20] R. Arshady, Suspension, emulsion and dispersion polymerization: A methodological survey, *Colloid. Polym. Sci*, 270 (1992) 1705.
- [21] R. Arshady, Suspension polymerization and its application to the preparation of polymer supports, *React, Polym*, 1 (1993) 159.
- [22] A. Grulke , Suspension polymerization, *Encycl. Polym. Sci. Eng*, 16 (1989) 443.
- [23] R. Arshady , Preparation and characterization of styrene based polymer supports, *Macromol. Chem*, 189 (1988) 1295.
- [24] P. A. Lovell, *Emulsion polymerization and emulsion polymers*, Wiley, London & New York, (1997).
- [25] P. Bacchi , B. V. Gray ,S. M. Bimbaum, Preparation of model polyvinyltoluene lattices and characterization of their surface charge by titration and electrophoresis, *J. Colloid Interf Sci.*, 69 (1979) 502
- [26] K. E. J. Barret, *Dispersion Polymerization in Organic Media*, John Wiley, London, (1975).
- [27] Wilcox D L, B.M. Bemat T, Kellerman D, Kochran J K, *Hollow and Solid Spheres and Microspheres*, Materials Research Society, Pittsburg, PA, (1995).
- [28] K. Unger, *Packings and Stationary Phases in Chromatographie Techniques*, Marcel Dekker, New York, (1990).

## Références bibliographiques

- [29] C. S. Boninsegna, R. R. Dal Toso , G. Dal Monte. Alginate Microspheres Loaded with Animal Cells and Coated by a Siliceous Layer, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26. (2003) 1151
- [30] B. Katzbauer, M. Narodoslawsky, A. Moser, Classification system for immobilization techniques, *Bioprocess Engineering*, 12 (1995) 173
- [31] J. Klein , K. D. Verlop, Immobilization techniques-Cells, *Comprehensive Biotechnology*, 12 (1985) 203.
- [32] M. B. Cassidy, H. Lee, J. T. Trevors, Environmental applications of immobilized microbial cells : a review, *Journal of Industrial Microbiology*, 16 (1996) 79.
- [33] A. M. Lothar, M. Oetterer, Microbial cell immobilisation applied to alcohol production, a review. *Rev. Microbiol, Sao Paulo*, 26 (1995) 151
- [34] R. Robles, P. Sorgeloos, H. Van Duffel, H. Nelis, Progress in biomedication using live foods. *J. Appl. Ichthyol*, 14 (1998) 207.
- [35] A. Groboillot, D. Poncelet , R. J. Neufeld, immobilization of cells for application in the food industry, *Critical Reviews in Biotechnology*, 14 (1994) 75.
- [36] G. carturan, Alginate Microspheres Loaded with Animal Cells and Coated by a Siliceous Layer. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26 (2003) 1151.
- [37] O. Sipahigil, B. Dortunc, Preparation and in vitro evaluation of verapamil HCl and ibuprofen containing carrageenan beads, *International Journal of Pharmaceutics*, 2 (2001) 119.
- [38] K .Yoshizuka, Y .Sakomoto,Y . Baba, K .Jonne, "Distribution Equilibria in the Adsorption of Cobalt(II) and Nickel(II) on Levextrel Resin Containinig Cyanex 272," *Hydrometallurgy*, Vol. 23, No. 2-3, 1990,
- [39] A.M.I.Ali, I.M.Ahmed, J.A.Daoud, CYANEX 272 for the extraction and recovery of zinc form aqueous waste solution using a mixer-settler unit 2006
- [40] R.N.Mendoza, T.I.S.Medina, A.Vera, M.A.Rodrigu, Solvent Extraction and Ion Exchange, 18 (2000) 319.
- [41] K. Takeshitaa, K. watanabea, Y. Nakanoa, M. Watanabeb, Solvent extraction separation of Cd(II) and Zn(II) with the organophosphorus extractant D2EHPA and the aqueous nitrogen-donor ligand TPEN, *Hydrometallurgy* *Hydrometallurgy*,70 (2003) 63.
- [42] K.Isshiki, F.Tsuji, T.Kumamoto, E.Nakayama, *Analytical Chemistry*, 59 (1987) 2491 .
- [43] S.Akita, K.Hirano, Y.Ohashi, H.Takeuchi, Solvent extraction and Ion Exchange, 11 (1993) 197.
- [44] J.A.Marinsky, Y.Marcus, *Ion Exchange and Solvent Extraction* (Marcel Dekker Inc., New York, 1997) Vol. 13, 195



## Références bibliographiques

- [45] Y.Guan, X.Y.Wu, Ion exchange and absorption, 6 (1990) 60.
- [46] T.Tabet, Extraction des ions métalliques par les résines ambirlite XAD modifiées, Etude et application, Thèse doctorat en Génie des procédés chimiques, Université de Bejaia (2010)
- [47] D.Benedetto, Dossier SAM, Les métaux lourds. Axe : Génie des procédés. Centre SPIN. Ecole des mines de Saint-Etienne, (1997).
- [48] J.F Chiffolleau, Le Chrome en milieu marin, IFREMER N°8, France, (1994).
- [49] GOUVERNEMENT DU CANADA. Loi canadienne sur la protection de l'environnement. Liste des substances d'intérêt prioritaire. Rapport d'évaluation : le Chrome et ses composés. Ed. Beauregard. Canada. (1994).
- [50] J.Barnhart. Occurrences, uses and properties of chromium. Regln. Toxicol. Pharmacol, 26,3-7, (1999).
- [51] M. Costa. Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water. Toxicol, Appel, Pharmacol, 188, 1 -5, (2003).
- [52] R.T Bai, E.Abraham. Biosorption of Cr (VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*. Bioresourcen, Technol, (2001 ) 73-81,
- [53] D.S Flett. Solution purification. Hydrometallurgy, (1992) 327-344.
- [54] R.Desjardins. Le traitement des eaux. Ecole Polytechnique, Montréal, (1997).
- [55] C.Cardot. Les traitements de l'eau : Procédés Physico-chimiques et Biologiques. Ed, Ellipses, Paris, (1999).
- [56] S. T. Gregg et K. W. Sing. Adsorption, surface area and porosity. 2nd Ed. Academic press, London, (1977).
- [57] J. W. McBain. Physik Chem, 38 (1909) 471 .
- [58] R. M. Barrer. Specificity in physical sorption. J. Colloid Interface Sci, 21 (1966) 415.
- [59] A. V. Kiselev. Non-specific and specific interactions of molecules of different electronic structures with solid surfaces. Disc. Far. Soc. Intermolecular Forces, 40 (1965) 205.
- [60] R. M. Barrer, Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves. Academic press ,(1978).
- [61] B. Crittenden, W.J. Thomas, Adsorption Technology and Design, Butterworth Heinemann, (1998).
- [62] P.Scheitzer, Technique separation for chemical engineering, Ed. Mc Graw.Hill, New York, (1979).

## Références bibliographiques

- [63] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1, (1991).
- [64] I. Langmuir, J. Am, Chem. Soc, 40 (1918)1361.
- [65] H. Freundlich, Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, London (1926).
- [66] M.M.Saeed, A.Ghaffar, Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry, 12 (1998) 171
- [67] M.S.Bilgili, Hazard Mater, 137 (2006) 157.
- [68] D. M. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley and Sons, New York, (1984).
- [69] D. Leinekugel-le-coq, Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.), Thèse doctorat. Université Claude Bernard – Lyon 1 (2004) 23.
- [70] F. Bouvier, Isothermes à sous-marche, Cas de l'adsorption du trichloroéthène et du tétrachloroéthène sur une zéolithe de topologie MFI à 25°C, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, (1998).
- [71] L-M Sun, F. Meunier, Adsorption : Aspect théorique, Techniques de l'Ingénieur, J 2730 (1983)
- [72] D.Zhao, A. K. S. Gupta, L. Stewart, Selective Removal of Cr(VI) Oxyanions with a New Anion Exchanger. Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 4383-4387.
- [73] M. Ottens, L.A.M. van der Wielen, Potential of Biosorption for the Recovery of Chromate n Industrial Wastewaters. Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 2302-2309.
- [74] Sengupta, A. Ion Exchange Technology-Advances in Pollution Control. In A. K. Sengupta (Ed.). Technomic Pub. Co. Inc. (1995) 115.
- [75] R.H. Mehta, D.A. Madsen, D.S. Kalika. Microporous membranes based on poly(ether ether ketone) via thermally-induced phase separation. Journal of Membrane Science 107 (1995) 93-106.
- [76] F.Tasselli, J.C. Jansen, F. Sidari, E.Drioli. Morphology and transport property control of modified poly(ether ether ketone) (PEEKWC) hollow fiber membranes prepared from PEEKWC/PVP blends: influence of the relative humidity in the air gap. Journal of Membrane Science 255 (2005) 13–22
- [77] E. Drioli, A. Regina, M. Casciola, A. Oliveti, F. Trotta, T. Massari. Sulfonated PEEK-WC membranes for possible fuel cell applications. Journal of Membrane Science 228 (2004) 139–148
- [78] J.C. Jansen, M. Macchione, E. Drioli. High flux asymmetric gas separation membranes of modified poly(ether ether ketone) prepared by the dry phase inversion technique. Journal of Membrane Science 255 (2005) 167–180

## Références bibliographiques

- [79] J.C. Jansen, M.G. Buonomenna, A. Figoli, E. Drioli. Ultra-thin asymmetric gas separation membranes of modified PEEK prepared by the dry-wet phase inversion technique. *Desalination* 193 (2006) 58–65
- [80] C. Le Gressus, *Microscopie électronique à balayage*, Techniques de l'ingénieur, P865 (1983).
- [81] D.Shantana Lakhmi, A. Figoli, G. Fiorani, M. Carraro, L. Giorno, E. Drioli. Preparation and characterization of ionic liquid polymer microspheres [PEEK-WC/DMF/CYPHS IL 101] using the phase inversion technique. *Sep. Puri. Techn.* 97 (2012) 179-185.
- [82] M.A. Behnajady, S. Bimeghdar. Synthesis of mesoporous NiO nanoparticles and their application in the adsorption of Cr(VI). *Chem. Eng. J.* 239 (2014) 105-113.