

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés
Laboratoire des Matériaux Organiques

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie de polymères

Présenté par

SAIDI Dounia

LAMARI Celia

Thème

***Extraction de chrome (VI) par des membranes polymères à inclusion
(PIMs)***

Soutenue le 07/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Université	Qualité
HABI Abderrahmane	Professeur	Université de Bejaia	Président
ROUBA Nabila	MCB	Université de Bejaia	Examineur
BOUAKAZ Boubkeur Seddik	MCB	Université de Bejaia	Encadrant
HAMMADI Meriem Houda	Docteur	Université de Bejaia	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciement

Tout d'abord, louange à ALLAH le clément, le tout puissant qui nous a procuré la patience, la force et le courage d'aller au bout de notre objectif.

Nous tenons à adresser nos remerciements les plus distinguées à monsieur HABI Abderrahmane et Madame ROUBA Nabila de nous avoir fait l'honneur d'accepter de faire partie des membres de jury.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à notre promoteur Mr.B.S Bouakaz, pour sa confiance, ses encouragements. Nous remercions notre co-promotrice Mme Hammadi pour ses conseils tout au long de la réalisation de ce travail. Pour son soutien, patience, disponibilité, gentillesse et sa grande générosité, qu'ils soient assurés de notre profonde gratitude. Ce travail n'aurait pas été le même sans votre encadrement.

Nous voulons exprimer par ces quelques lignes de remerciements, notre gratitude envers tous ceux, qui par leurs présences, leurs soutiens, leurs disponibilités et leurs conseils, nous ont permis de réaliser ce travail.

Un remerciement au centre de recherche physico chimique (CRPC) et à l'ingénieur de la DRX monsieur DJERMNOUNE Athman pour avoir accepté notre demande pour effectuer des analyses de caractérisations qui nous étaient précieuses.

On ne peut achever ces remerciements sans exprimer notre gratitude à tous les enseignants de science et technologie ayant contribué à notre formation durant notre cycle d'étude.

Enfin, Nous adressons nos remerciements les plus chaleureux à nos familles, nos amis, nos frères et sœurs, et tout particulièrement à nos parents, qui ont supporté nos caprices. Sans vous, jamais nous n'avions abouti à quoi que ce soit.

Dédicace

Louange à «Allah» qui m'a guidé sur le droit chemin tout au long de ce travail et m'a inspiré les bons pas et les justes reflexes.

Je dédie ce modeste travail particulièrement à mes chers parents, qui ont consacré leur existence à bâtir la mienne, pour leur soutien, patience et soucis de tendresse et d'affection pour tout ce qu'ils ont fait pour que je puisse arriver à ce stade.

*A ma mère *Ounissa* qui m'a encouragé durant tous mes études, et qui sans elle, ma réussite n'aura pas eu lieu.*

*A mon père *Brahim*, qui est toujours disponible pour nous, et prêt à nous aider, je lui confirme mon attachement et mon profond respect.*

A mes chères frères : sofiane et saci

A mes très chères sœurs : Lynda, Fatiha, Sabiha, Lilia et leurs maris

A la femme de mon frère wawa

A mes chers et adorables neveux et nièces

A ma chère binôme : Celia et sa famille

A toute ma famille.

A tous mes amis

*A tous les professeurs de la promotion génie des
polymères
Et à tous ceux que j'ai connus durant mon cycle d'étude*

Dounia

Dédicace

Ce projet fin d'étude est dédié avec *un grand plaisir*

A l'être plus chère de ma vie, ma mère « MELAAZ ».

A celui qui m'a fait de moi une femme, mon père « ABDELHAKIM ».

A mon frère et ma sœur : LARBI, NAMLA.

A tous mes amis

À toute personne qui occupe une place dans mon cœur.

*A tous les membres de ma famille et toute personne qui porte le nom
« LAMARI », je dédie ce travail à tous ceux qui ont participé à ma réussite.*

LAMARI CELIA

Liste des abréviations

Aliquat 336 : Tricaprymethylammonium chloride (A336)

AFM : Microscopie à force atomique

AS: Arsenic

C: Concentration

Cd: Cadmium

CHCL₃: Chloroforme

Cm: Centimètre

Cr: Chrome

C₁₃H₁₄N₄O: 1.5 diphenylcarbazine

C₃H₆O₄: Acetone

CTA: Cellulose triacétate

Cu: Cuivre

DPC: Diphénylcarbazine

DRX: Diffraction des rayons x

D2EHPA: Acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique

ELL : Extraction liquide-liquide

EPS : Extraction en phase solide

G : Gaz

g : Gramme

h : Heure

HCL : Acide chlorhydrique

H₂SO₄: Acide sulfurique

H₂S: Sulfure d'hydrogène

HCrO₄ : Hydrogénochromate

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier

K₂CrO₄ : Chromate de potassium

L : Litre

Log : Logarithme

MF : Microfiltration

mi : Minute

mg : Milligramme

ml : Millilitre

MLE : Membrane liquide à émulsion

MLS : Membrane liquide supporté

MLV : Membrane liquide volumique

Mn : Manganèse

mol : Molle

MPP : Membrane polymère plastique

NaCl : Chlorure de Sodium

NaOH : Hydroxyde de sodium

NEP : Nettoyage en place

Ni : Nickel

nm : Nanomètre

OI : Osmose Inverse

P : Pression

Pb : Plomb

PE : Polyéthylène

Ph : Potentiel hydrogène

PIMs: Membranes polymères à inclusion

PS : Polystyrène

PVC: Polychlorure de vinyle

PVDF: Polyvinylidene fluoride

S: Solider

Sn: Etain

T:Température

TAC : Tri acétate de cellulose

TBA: Tri-n-butylphosphate

TBP: Tri-n-butylphosphate

Tf : Temperature de fusion

Tg : Température de transition vitreuse

TOA : Tri-n-octylamine

TOPO : Tri-noctylphosphine oxyde

UF : Ultrafiltration

Zn : Zinc

°C : Degré Celsius

% : Le pourcentage

µm : Micromètre

Liste des figures

Figure I.1 : Schéma simplifié d'une membrane pour la filtration

Figure I.2 : Schéma des membranes liquides : a : MLS ; b : MLE.

Figure I.3 : Module plan (plaque)

Figure I.4 : Module tubulaire

Figure I.5 : Module spiralé

Figure I.6 : Représentation d'un module membranaire de type fibres creuses

Figure I.7 : Principe de l'osmose inverse

Figure I.8 : Principe de l'ultrafiltration

Figure I.9. Membranes de microfiltration

Figure I.10 : Applications des membranes

Figure I.11 : Membrane liquide volumique

Figure I.12 : Membrane liquide supportée

Figure I.13 : Description schématique du transport facilité à travers une membrane polymère à inclusion.

Figure I.14: Transport simple et transport facilité à travers une membrane

Figure II.1 : courbe d'étalonnages

Figure II.2 : Structure de Tricapryl chlorure ammonium (aliquat 336).

Figure II.3 : Principe de fonctionnement de l'appareillage UV-VISIBLE

Figure II.4 : L'appareillage UV- visible

Figure II.5 : Principe de fonctionnement de FTIR

Figure II.6 : L'appareillage de FTIR

Figure II.7: L'appareillage de DRX

Figure II.8 : Forces appliquées sur une goutte de liquide posée sur un liquide

Figure II.9 : Schéma de principe de mesure de l'angle de contact

Figure II.10 : Principe de fonctionnement de l'angle de contact

Figure III.1 : Spectre DRX de la matrice vierge

Figure III.2 : Spectres DRX de différentes membranes

Figure III.3 : Spectre infrarouge du polymère seul avec différents teneurs d'aliquate 336.

Figure III.4 : Angle de contact de la membrane 4

Figure III.5 : Angle de contact de la membrane 1 (vierge)

Figure III.6 : Les membranes élaborées à différents pourcentages d'aliquat 336

Figure III.7 : Test de stabilité à différentes concentration et à différents milieux aqueux pendant 72h.

Figure III.8 : Variation d'extraction de concentration du Cr(VI) en fonction du temps des différentes membranes

Figure III.9 : Les rendements d'extraction du Cr (VI) en fonction du temps pour les différentes membranes

Figure III.10 : Variation de régénération de la concentration du Cr (VI) en fonction du temps

Figure III.11 : Rendement de la régénération du Cr (VI) de différentes membranes

Figure III.12 : Variation de l'extraction et de régénération (deuxième cycle) (concentration du Cr (VI)) en fonction du temps pour les différentes membranes

Figure III.13 : Rendement d'extraction et de régénération du deuxième cycle

Figure III.14 : **a.** Concentration transitoires normalisés du Cr (VI) dans la solution d'alimentation pendant l'expérience d'extraction par MIP ; **b.** graphiques de l'extraction par PIM du Cr(VI)

Figure III.15 : **(a)** Concentrations transitoires normalisées de Cr(VI) dans la phase réceptrice pendant l'expérience de régénération par MIP, **(b)** Graphiques cinétiques de régénération PIM de Cr (VI).

Figure III.16 : **(a)** Concentrations transitoires normalisées de Cr(VI) dans la solution d'alimentation de deuxième cycle pendant l'expérience d'extraction par MIP, **(b)** Graphiques cinétiques de l'extraction PIM de Cr (VI).

Figure III.17 : (a) Concentrations transitoires normalisées de Cr(VI) dans la phase réceptrice de deuxième cycle pendant l'expérience de régénération par MIP, (b) Graphiques cinétiques de régénération PIM de Cr (VI).

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Différents transporteurs utilisés dans l'élaboration des PIMs

Tableau II.1 : Mode opératoire du dosage par DPC

Tableau II.2 : Caractéristiques des solvants organiques utilisés

Tableau II.3 : Composition de polymère avec le solvant (chloroforme)

Tableau II.4 : Les composés chimiques utilisés

Tableau II.5 : Test de stabilité

Tableau III.1 : Bandes caractéristiques de membranes élaborées

Tableau III.2 : La stabilité des membranes à différentes concentrations

Tableau III.3 : Constante de vitesse pour le premier cycle d'extraction du Cr (VI) par l'aliquat 336 dans les différentes teneurs

Tableau III.4 : Constante de vitesse pour le deuxième cycle d'extraction du Cr (VI) par l'aliquat 336 dans les différentes teneurs

Sommaire

Introduction générale..... 1

Chapitre I: Partie bibliographique

I. Généralités sur les membranes..... 4

II. Les membranes liquides 15

II. Généralités sur les métaux lourds 28

III. Généralités sur le chrome 29

Chapitre II: Matériel et méthodes

II. Matériels et méthodes 33

Chapitre III: Résultats et discussions

Conclusion générale 68

Références bibliographiques 71

Table des matières

Introduction générale

Introduction générale

Au cours de ces dernières décennies, l'évolution des techniques industrielles a souvent entraîné une production de déchets et de polluants de plus en plus importante et complexe. Dans le cadre de la protection de l'environnement, et sous la pression des autorités gouvernementales les industriels ont été amenés à prendre des mesures afin de diminuer la quantité et la toxicité des déchets industriels. Cette lutte a contribué au développement de techniques liant progrès industriel et protection de l'environnement [1].

Parmi les polluants concernés, les métaux lourds, qui font l'objet d'une attention particulière en raison des risques qu'ils présentent sur la santé humaine et des dangers liés à leurs rémanences dans les écosystèmes [2].

Les métaux lourds rejetés dans l'environnement par diverses sources (naturelles ou industrielles) sont pour la plupart toxiques même à de très faibles concentrations [3]. Le chrome est l'un des métaux les plus largement utilisés dans l'industrie. Aujourd'hui, suite à un non-respect ou à l'insuffisance des lois en vigueur ou à des accidents, un grand nombre de sites industriels sont pollués par le chrome. Ce dernier est présent dans l'environnement principalement sous deux formes : le chrome (III) et le chrome (VI). La forme hexavalente, que l'on retrouve dans les rejets industriels, est toxique et très soluble dans l'eau. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes [4].

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 majeur 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 membranes polymères.

La technologie membranaire présente une alternative attrayante aux méthodes conventionnelles d'élimination des métaux lourds, a fait l'objet d'une grande attention. Elle est

favorable en raison de sa sélectivité, de sa flexibilité et de ses propriétés d'enrichissement associées aux techniques de séparation traditionnelles, comme l'extraction par solvant [5]. Les membranes liquides en particulier les membranes liquides supportées (SLMs) et à inclusion (PIMs) ont prouvé leur efficacité pour la séparation et la récupération et elles sont les plus fréquemment utilisées. Les PIMs sont un type de membranes liquides qui se composent d'un polymère de base qui maintient la phase liquide entre ses chaînes enchevêtrées et confère une résistance mécanique à la membrane, d'un extractant (également appelé transporteur), responsable de la formation d'un complexe ou d'une paire d'ions avec l'espèce chimique d'intérêt, et parfois un plastifiant ou un modificateur est également ajouté à la composition de la membrane pour améliorer ces performances.

L'objectif de notre travail est basé sur l'élaboration, caractérisation et application des membranes à base d'une matrice polymère modifiée avec un extractant (Aliquat 336).

Ce manuscrit est décomposé en trois chapitres :

Le premier chapitre est divisé en deux parties la première représente une étude bibliographique comportant les généralités sur les polymères et la deuxième sur les membranes, et principalement les membranes liquides à inclusion. Le second chapitre est consacré à la description des matériels et méthodes, nous présenterons les différents produits chimiques (composés organiques, polymères, extractants) et les méthodes d'élaboration des PIMs, les montages expérimentaux du transport et d'extraction puis les techniques d'analyses et de caractérisation utilisées dans ce travail. Le dernier chapitre traite les résultats expérimentaux obtenus lors de la synthèse et modification des membranes. La discussion de ces résultats sera suivie par nos interprétations en appuyant sur les travaux scientifiques.

Chapitre I: Partie bibliographique

I. Généralités sur les membranes

I.1. Définition d'une membrane

Une membrane est un matériau permselectif, qui contrôle le transfert d'espèces chimiques entre les deux milieux qu'il sépare, sous l'action d'une force agissante qui peut être un gradient de concentration, de pression, d'activité combinant la pression, la concentration et le gradient de potentiel électrique, qui permet de favoriser le passage des particules à travers le matériau ou le réduire [6]. Une membrane peut avoir une structure homogène ou hétérogène, symétrique ou asymétrique. Elle est soit solide ou liquide, organique ou inorganique [7]. La figure I.1 illustre l'opération de séparation de solutés à travers une membrane. Le fluide contenant les solutés retenus par la membrane est défini comme rétentat, et le fluide ayant traversé la membrane est définie comme perméat. Les membranes utilisées dans les procédés de filtration membranaire sont caractérisées par la granulométrie ou masse molaire des molécules retenues par la membrane.

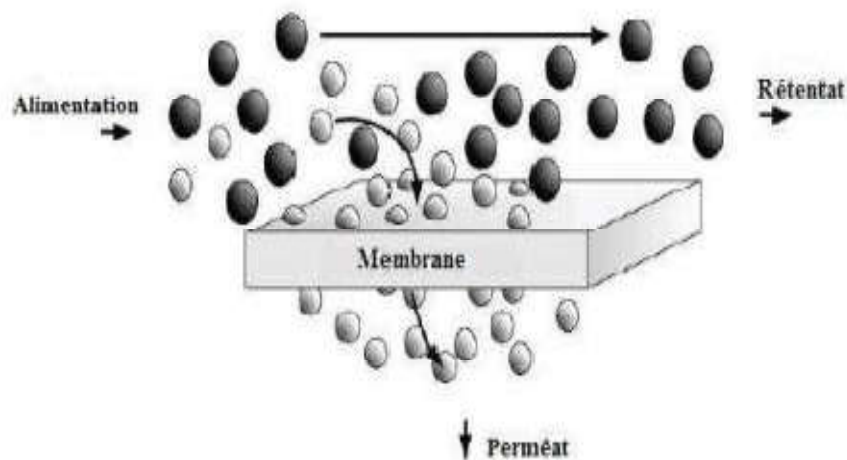


Figure I.1 : Schéma simplifié d'une membrane pour la filtration

I.2. Classification des membranes

Les membranes sont des matériaux poreux ou denses composés de matières minérales ou organiques ou hybrides, homogènes ou plus généralement composites.

Il existe différents types de membranes :

I.2.1. Selon la structure

a) Membranes poreuses

Ce type de membrane est similaire par sa structure au filtre conventionnel (de diamètre de pore supérieur au micron), mais elle diffère par la taille de ses pores 0,01 à 1 micron. Les particules plus grosses que les pores sont toutes retenues, celle de taille comprise entre les plus gros pores et les plus petits sont partiellement retenus. Et les particules de plus petites tailles passent en totalité. La séparation de soluté par des membranes poreuses est donc principalement une fonction de taille moléculaire et de distribution de taille de pores [8]. En général, seulement les molécules qui diffèrent largement de taille peuvent être séparées par des membranes poreuses, par exemple en microfiltration ou ultrafiltration.

Généralement, en vue d'une meilleure sélectivité, une membrane poreuse est confectionnée de façon à comporter une distribution des diamètres des pores centrée autour d'une seule valeur [9] :

- Soit un diamètre inférieur à 2 nm environ dans le cas de micropores.
- Soit un diamètre compris entre 2 et 50 nm dans le cas des méso pores.
- Soit une taille supérieure à 50 nm dans le cas des macropores.

Le mécanisme de transfert de matière sous l'effet de la pression est exclusivement convectif

Pour le solvant, celui n'entraîne avec lui que les espèces dont la taille est plus petite que celle des pores (effet tamis).

b) Membranes denses

Elles sont constituées d'un film qui transportera le soluté par diffusion grâce à une différence de pression, de concentration ou de potentiel électrique, la diffusion du soluté dépendra donc de sa diffusivité et de sa solubilité à travers la membrane. Ainsi, une membrane dense permet de séparer des composés de taille voisine si leur solubilité diffère. L'application d'un gradient de concentration, de pression ou de potentiel électrique peut entraîner ces trois étapes successivement [9] :

- Une adsorption à la surface de la membrane ;

- Une diffusion dans la matrice membranaire ;
- Une désorption à l'autre surface de la membrane.

I.2.2. Selon la nature

On distingue deux familles différentes de membranes : les membranes solides et les membranes liquides :

a) Les membranes solides

Elles sont principalement fabriquées à partir de deux matériaux, organique et minéral.

Membranes minérales (ou inorganiques)

Ces membranes présentent une structure à la fois composite et asymétrique ; elles sont composées d'un support macroporeux à base d'alumine ou de carbone sur lequel sont déposées un nombre variable de couches d'oxydes minéraux. Le rôle de ces couches filtrantes de faible épaisseur est d'assurer la séparation des solutés grâce à un rayon de pore adapté, alors que le support assure la résistance mécanique [10]. Ces membranes peuvent travailler dans des conditions plus sévères que les membranes organiques grâce à leur résistance chimique, mécanique et thermique (jusqu'à $P=40$ bar, $T=120^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=1-14$). Comme elles ont une durée de vie largement supérieure à 3 ans. Cependant, ces membranes présentent de nombreux inconvénients dont leur porosité, leur cout qui est très dispendieux, d'où la limitation de leur utilisation. Mais, par contre, elles sont friables et beaucoup plus coûteuses que les membranes organiques.

Membranes organiques (cellulosiques et polymériques)

Elles sont fabriquées à base d'acétate de cellulose ou à partir de polymères de Synthèse. Parmi les polymères les plus utilisés, on rencontre entre autres, les poly sulfones, les Polyamides aromatiques, les polyamides, les polyethersulfones, les polycarbonates, ainsi que des polymères fluorés possédant principalement une structure asymétrique.

Les membranes organiques sont les plus utilisées car elles résistent mieux à l'oxydation, au pH et aux résistances thermiques et chimiques relativement limitées car elles sont nettement moins chères que les membranes minérales.

Elles sont disponibles sous différentes formes : films plans utilisés pour la microfiltration et l'ultrafiltration et de fibres creuses [11,12]. Ces membranes comptent parmi les plus adoptées dans les installations de dessalement de l'eau, grâce à leur coût qui est modéré et le grand choix qu'elles offrent en termes de catégorie et de configuration.

✓ Membranes composites

Les membranes composites sont des membranes à structures asymétriques qui diffèrent des précédentes par le fait qu'elles sont obtenues en déposant la peau sélective sur un support préexistant lui-même le plus souvent asymétrique [13]. Elles peuvent être :

- **Organiques** : superposition de différents polymères organiques.
- **Organominérales** : association de carbone ou d'alumine comme support et de métaux tels la zircone, l'alumine et le titane.

b) Les membranes liquides

Les membranes liquides se définissent comme une phase organique non miscible à l'eau, séparent deux milieux aqueux et permettant le passage de certaines espèces chimiques d'une phase aqueuse source (phase 1) vers la phase réceptrice (phase 2). Il existe quatre types de membranes liquides : volumique, à émulsion, supportée et membranes polymères à inclusion [14]. Deux possibilités pour obtenir une membrane liquide, voir la figure 2.

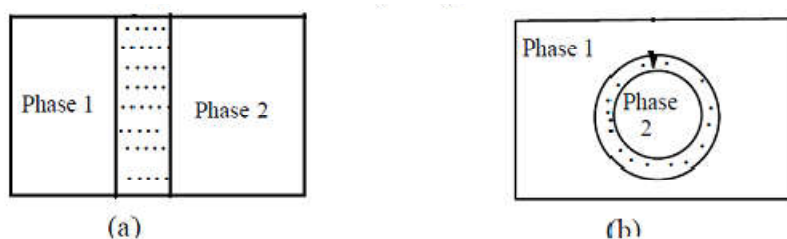


Figure I.2 : Schéma des membranes liquides : a : MLS ; b : MLE.

I.3.Choix de la membrane liquide

La membrane est utilisée pour isoler ou extraire une substance ou un groupe de substances d'un mélange. Elle est le principal facteur influençant l'efficacité de l'extraction.

Elle doit :

- Être insoluble (ou peu soluble) dans l'eau, afin d'éviter la perte de membrane dans la Phase aqueuse
- Avoir une bonne stabilité chimique (être chimiquement inerte et thermiquement stable)
- Avoir une viscosité plutôt faible, afin de ne pas limiter le transfert de matière
- Avoir une faible tension interfaciale, afin d'assurer un bon contact entre les phases
- Avoir une pression de vapeur saturante faible n'être ni toxique, ni inflammable
- Avoir une densité différente par rapport à celle de l'eau, afin que la phase aqueuse et la phase organique puissent se séparer par simple décantation [15].

I.4. Caractéristiques et performances des membranes

On peut estimer qu'une membrane est plus apte qu'une autre à séparation, grâce à certains

Critères tels que la sélectivité, la perméabilité, leur taille de pores et la durée de vie.

I.4.1. La perméabilité

La perméabilité d'une membrane de filtration est une donnée relative car elle se définit par rapport à un liquide. Elle représente le flux volumique ou massique traversant la membrane par unité de surface de membrane pour une pression transmembranaire unitaire.

I.4.2. La sélectivité

La sélectivité d'une membrane est en générale, définie par le taux de rejet (taux de rétention) de l'espèce (sel, macromolécule, particule) que la membrane est censée retenir [16]. En outre, la sélectivité caractérise le transport compétitif entre deux ou plusieurs espèces. Une membrane est dite sélective si elle est capable d'interagir avec une seule espèce cible contenue dans un mélange de plusieurs autres espèces.

I.4.3. Durée de vie

Chaque membrane a une durée de vie, au-delà de laquelle, la membrane ne sera pas performante (chute de rendement et de performances, dégradation de l'état, Usures...) [17].

I.5. Modules supportant les membranes

Les membranes sont intégrées dans des modules qui leur tiennent lieu de support mécanique. Ils doivent tenir aux fortes pressions mises en jeu dans le procédé et être conçus de manière à minimiser la perte de charge, la polarisation de concentration et l'encrassement. Ils doivent de plus être compacts, faciles à installer et avoir un coût le moins élevé possible.

Les modules utilisés dans les procédés membranaires sont de type plans, tubulaires, spiralés ou à fibres creuses [17].

I.5.1. Les modules plans

Les modules plans sont les plus anciens et les plus simples : les membranes sont empilées en millefeuilles séparées par des cadres intermédiaires qui assurent la circulation des fluides [18].

La couche sélective étant déposée sur un support, la membrane n'a pas de résistance mécanique lorsque la pression est appliquée en sens inverse. Le rétro lavage n'est donc pas possible et la membrane finit par se détériorer. Elles sont rigides et ne peuvent être enroulées, elles ne sont donc utilisables que dans des dispositifs de type filtre presse (membranes en feuille montées de part et d'autre de cadres rigides, empilés).

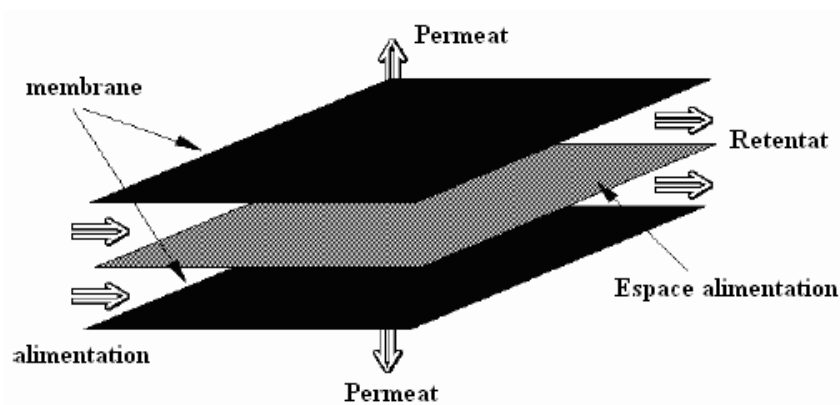


Figure I. 3 : Module plan (plaque)

I.5.2. Les modules tubulaires

Un module tubulaire contient plusieurs tubes qui peuvent être en série ou en parallèle. L'eau à traiter circule à l'intérieur des tubes et le perméat est recueilli à l'extérieur des tubes. Les tubes constituent des canaux d'écoulement tangentiel. C'est le seul type de module qui peut être nettoyé mécaniquement avec un système de balles de mousse qui raclent les parois des tubes [19].

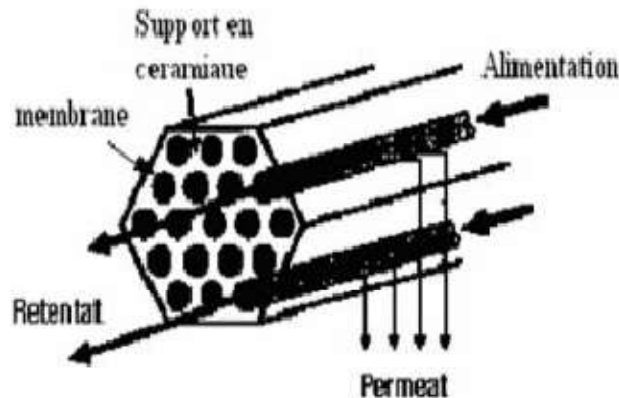


Figure I.4 : Module tubulaire [11]

I.5.3. Les modules spiraux

Au sein des modules spiraux, une membrane plane est enroulée sur elle-même autour d'un tube poreux qui recueille le filtrat. On obtient ainsi un cylindre multicouche où le perméat s'écoule selon un chemin spiralé vers le tube poreux tandis que l'alimentation circule axialement dans les canaux [20]. Ils sont souvent utilisés en ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse pour le traitement d'effluents et le dessalement de l'eau de mer.

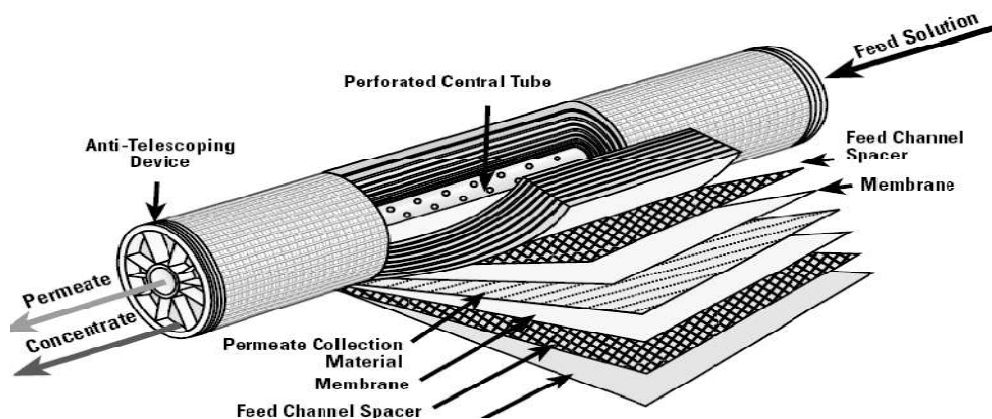


Figure I.5 : Module spirale [20]

I.5.4. Les modules à fibres creuses

Ce type de module membranaire rassemble un ensemble de fibres creuses de diamètre inférieur au micromètre, en un faisceau (figure I.6). Cette configuration leur procure la plus forte densité d'écoulement par module [11]. Ces modules présentent pour avantage leur faible volume mort et leur coût qui est moindre, Cependant, la difficulté de nettoyage présente un inconvénient pour ce genre de module.

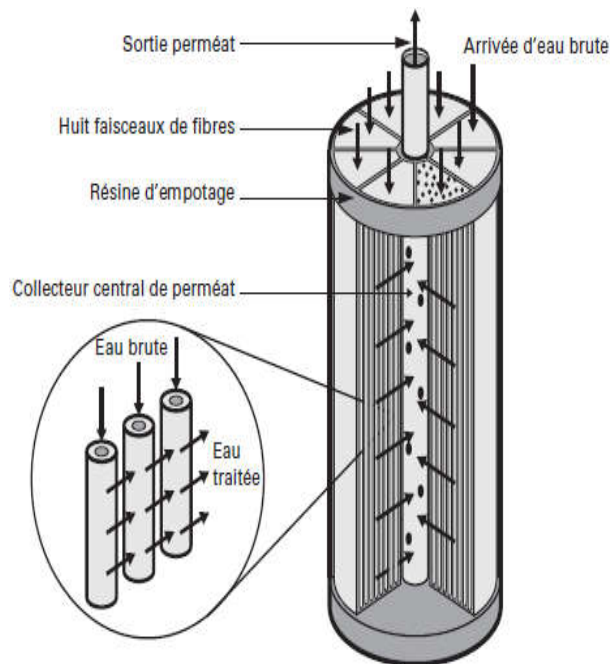


Figure I.6 : Représentation d'un module membranaire de type fibres creuses

I.6. Choix d'un module

Le choix d'un module se fait sur la base de :

- Le régime d'écoulement permettant de minimiser les phénomènes de polarisation de la Concentration en régime laminaire et turbulent.
- La compacité (exprimée par le rapport de la surface filtrante au volume du module).
- La facilité de démontage et de remplacement (en cas de nécessité).
- La facilité de nettoyage.
- L'adaptation au produit à traiter (nécessité du prétraitement). [9]

I.7. Classification des techniques membranaires (condition isothermes)

I.7.1. Osmose Inverse (OI)

L'Osmose Inverse est un procédé haute pression, énergétiquement performant, utilisé pour

L'élimination de l'eau par concentration de composés à faible poids moléculaire. L'Osmose Inverse peut aussi être utilisé pour le traitement des eaux usées. Ce procédé est couramment

Utilisé pour la pré-concentration des produits laitiers ou alimentaires avant l'évaporation, le traitement des condensats des évaporateurs et la purification des eaux de process [9].

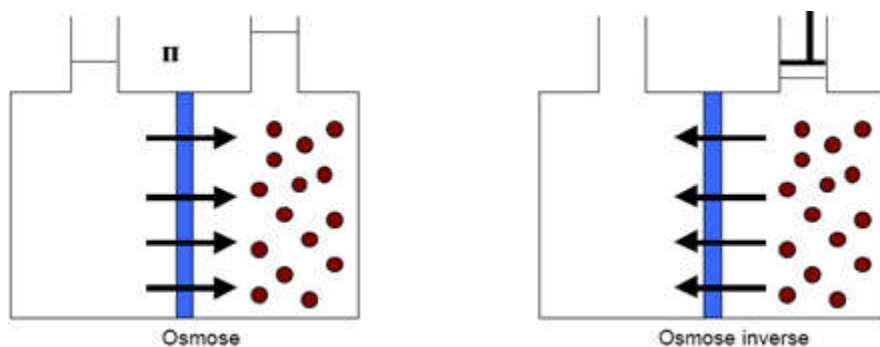


Figure I.7 : Principe de l'osmose inverse

I.7.2. Nano filtration (NF)

La Nano filtration est un procédé de filtration unique dont le domaine d'application se situe entre l'Ultrafiltration et l'Osmose Inverse. Elle est conçue pour obtenir une séparation très spécifique de composés à faible poids moléculaire, tels que les sucres, des minéraux dissous et des sels. Ce procédé inclut la déminéralisation des produits laitiers, la récupération des protéines hydrolysées, la concentration des sucres ainsi que la purification des colorants solubles et des pigments [9].

I.7.3. Ultrafiltration (UF)

L'Ultrafiltration est un procédé de séparation sélective utilisé pour concentrer et purifier les composés de poids moléculaire moyen ou fort tels que les protéines de lait ou végétales, les glucides et les enzymes. Les domaines d'application sont notamment la concentration des protéines sériques, la concentration et la déminéralisation des gélatines et la clarification des jus de fruit [9].

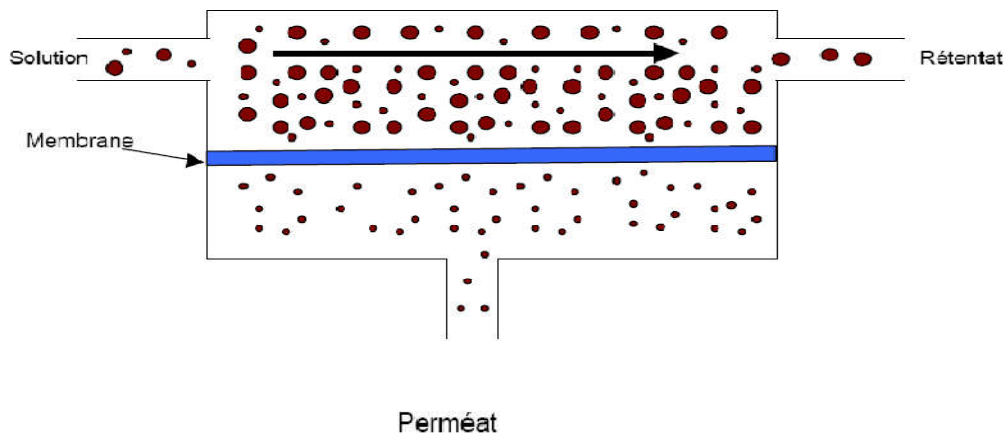


Figure I.8 : Principe de l'ultrafiltration

I.7.4. Microfiltration (MF)

La Microfiltration est un procédé basse pression qui permet de séparer des composés à grand poids moléculaires (éléments en suspension ou éléments colloïdaux) des solides dissous. Ce procédé inclut la récupération de cellules issues de bouillons de fermentation, le fractionnement de protéines de lait, la clarification du sirop de maïs et la récupération de produits chimiques utilisés dans les phases de Nettoyage en Place (NEP) [9].



Figure I.9 : Membranes de microfiltration

I.8-Comparaison entre les techniques membranaires [9]

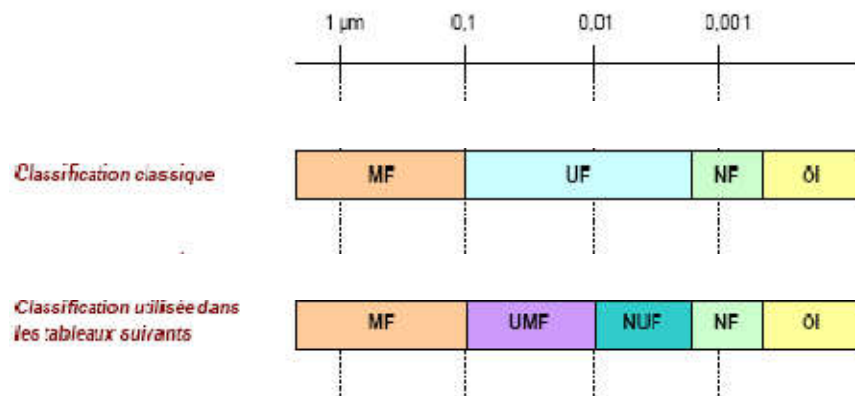


Figure I.10 : Applications des membranes [10]

1. Analyses environnementales et industrielles

En présence des membranes, la séparation des gaz revient plus économique de point de vue énergie parce que le processus aura lieu sans transition de phase. Elles sont également meilleures pour l'environnement puisque l'approche de la séparation membranaire nécessite l'utilisation de peu de produits chimiques, qui sont relativement simples et non nocifs.

Par rapport à des autres techniques classiques, les membranes peuvent offrir un moyen simple, facile et efficace (processus de bas entretien). Il y a diverses applications qui peuvent être étudiées par les mêmes formulations de base.

- Le processus est généralement réalisé dans les conditions atmosphériques, qui sont en plus une énergie efficace pour des applications sensibles, dans les industries pharmaceutiques et alimentaires.
- Des modules peuvent être ajoutés et optimisés dans la conception du processus et cela pour réaliser la séparation désirée.
- Leurs systèmes ont un faible coût d'investissement.
- Le processus est continu et les membranes ne nécessitent pas de régénération fréquente contrairement à d'autres procédés chimiques.

2. Analyse biomédicale

Les techniques d'extraction par membrane ont été appliquées à la détermination de divers composés, principalement les médicaments mais également d'autres composés, dans les fluides biologiques (plasma sanguin, urine...etc.). Dans ces applications, la sélectivité est cruciale aussi bien que la possibilité d'automatisation.

I.9. Les avantages membranaires

Les techniques de membranes peuvent fournir des avantages clairs et importants par rapport aux autres techniques d'extraction telle que l'extraction liquide-liquide (ELL) où l'extraction en phase solide (EPS), en particulier ; la sélectivité, la puissance d'enrichissement et le potentiel d'automatisation [10].

II. Les membranes liquides

II.1. Définition

Elles se définissent comme une phase organique non miscible à l'eau, séparant deux milieux aqueux. Elles se comportent comme une barrière semi-perméable permettant la migration d'un ou plusieurs solutés contenus dans la phase aqueuse source (phase 1) vers la phase aqueuse réceptrice (phase 2) [21].

II.2. Les différents types des membranes liquides

Depuis l'apparition des membranes liquides au début des années soixante jusqu'à ce jour, d'importants progrès ont été réalisés dans leur développement. On distingue actuellement quatre types de membranes liquides.

II.2.1. Membranes liquides volumiques (MLV)

Ce type de membrane liquide est utilisé à l'échelle du laboratoire dans le but de tester de nouveaux procédés séparatifs ou bien d'améliorer l'efficacité des systèmes déjà existants. Il existe deux types de membranes volumiques : les cellules diffusionnelles et les films liquides [22]. Elles sont employées à la séparation et à la récupération des ions métalliques contenus dans des solutions aqueuses de nature différentes en utilisant différents extractants[23].

La figure 11 montre une cellule présentant une membrane liquide épaisse.

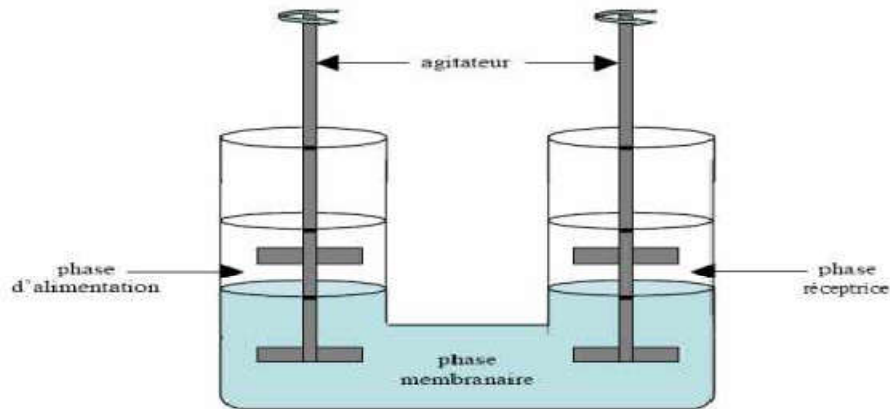


Figure I.11 : Membrane liquide volumique

La phase membranaire est constituée d'un transporteur spécifique dissous dans un solvant organique.

Cette phase membranaire est mise en contact avec les deux phases aqueuses (alimentation et réceptrice), qui sont agitées séparément afin d'éviter leur mélange.

II.2.2. Membranes liquides à émulsion

Les membranes émulsionnées sont élaborées en mettant en contact une première phase aqueuse (phase réceptrice) avec une solution organique constituée d'un solvant dans lequel sont dissous un tensioactif et un extractant (phase membranaire). Le tensioactif est utilisé pour obtenir une émulsion qui assure l'encapsulation de la phase aqueuse dans la phase organique. L'émulsion ainsi obtenue est mise en contact avec une deuxième phase aqueuse (phase d'alimentation). Le transfert des constituants se fait de l'extérieur vers l'intérieur [24]. Utilisé pour l'élimination des ions de plomb à partir d'eaux usées industrielles des batteries.

Les membranes liquides émulsionnées présentent plusieurs avantages tels que :

- Vitesse de transport élevée à travers la couche organique (membrane).
- Grande surface de contact.
- Flux élevés (la diffusivité est grande dans les liquides que dans les polymères).
- Possibilité d'une récupération totale.
- Aptitude au traitement de différents éléments et composés dans un arrangement industriel à

Grandes vitesses et efficacités.

- Pas de production de boue (technologie environnementale) [25].

II.2.3. Membranes liquides supportées (MLS)

Une membrane liquide supportée est un système constitué d'un support polymère microporeux inerte où les pores sont imprégnés avec un solvant organique immiscible à l'eau et contenant un ligand hydrophobe adéquat comme transporteur des espèces chimiques à séparer. Elles existent le plus souvent sous forme plane ou sous forme de fibres creuses [26].

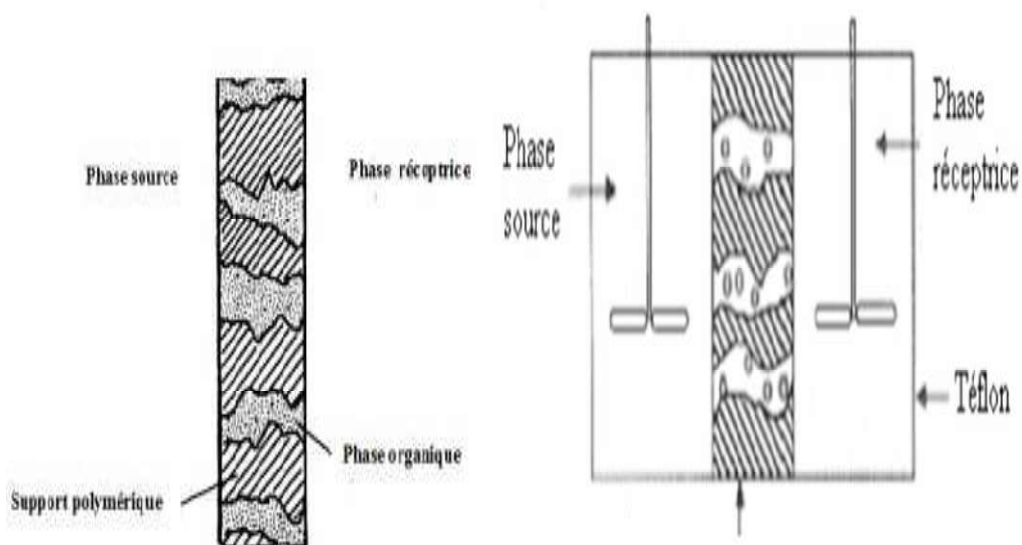


Figure I.12 : Membrane liquide supportée

II.2.4. Les membranes polymères à inclusion ou plastifiées (MPI)

Une membrane polymère à inclusion également appelée membrane polymère plastifiée (MPP) est un type de membrane liquide, c'est un film constitué d'un plastifiant et un transporteur qui est porté par enchevêtrement dans une matrice dense et flexible ce qui offre une meilleure stabilité des MPIs par rapport aux autres types de membrane liquides [27]. Les PIMs sont plus stables, ayant une durée de vie plus longue, et assurent la fixation de la phase organique (extractant) dans la membrane. Elles sont élaborées en coulant un polymère, à partir d'une solution organique pour former un film mince et stable.

II.2.4.1. Constituants d'une membrane polymère à inclusion

Une PIM est généralement élaborée à partir de trois composants ; le polymère de base, l'extractant ou transporteur et le plastifiant. Nghiem et al. [28], Almeida et al. [27,29] et plus récemment Jha et al. [30] et Keskin et al. [31] ont passé en revue les différents composants utilisés dans l'élaboration des PIMs jusqu'à 2021.

1. Le polymère de base

Le polymère de base joue un rôle crucial en fournissant une résistance mécanique aux membranes.

Malgré un grand nombre de polymères actuellement utilisés, Le polychlorure de vinyle (PVC), le triacétate de cellulose (TAC) et le PVDF sont les polymères couramment utilisés pour la préparation des PIMs car, ils confèrent une résistance suffisante et ont une compatibilité plus élevée avec les agents d'extraction, par rapport à d'autres polymères [27]

2. Extractant ou transporteur

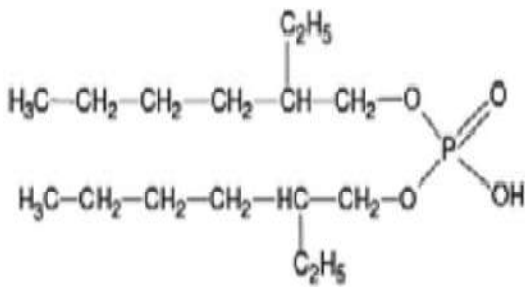

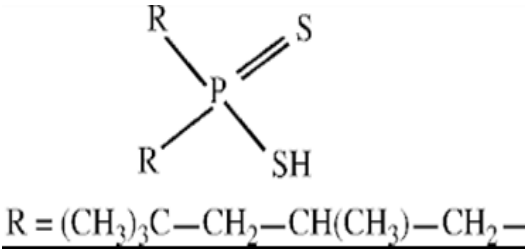
Le transport à travers les PIMs est réalisé grâce à un extractant qui joue le rôle d'un agent complexant ou d'un échangeur d'ions. Le complexe ou la paire d'ions formée entre l'ion métallique et le transporteur est solubilisé dans la membrane, ce qui facilite le transport des ions métalliques. C'est en général, un produit visqueux ou même solide que l'on incorpore dans la matrice polymère.

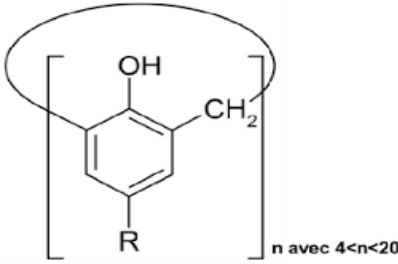
C'est en général, un produit très visqueux ou même solide que l'on dissout dans un diluant comme le chloroforme ou le kérosène pour assurer un bon contact entre les deux phases. Le transporteur doit être hydrophobe pour éviter sa migration vers les phases aqueuses, il peut être neutre ou chargé, acide ou basique et doit donner des complexes très stables et des coefficients de distribution très élevés avec l'ion à transporter [32].

Tableau 1 : Différents transporteurs utilisés dans l'élaboration des PIMs

Type de transporteur	Transporteur	
	Aliquat 336	

<p>Basique</p>	<p>TOA</p> <p>TBA</p>	
<p>Neutre ou solvantant</p>	<p>TBP</p> <p>TOPO</p>	

<p>Acide</p>	<p>D2EHPA</p>	
	<p>Cyanex 272</p>	
	<p>Cyanex 301</p>	 <p>$R = \underline{(CH_3)_3C-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-}$</p>

<p>Macrocyclique et macromoléculaire</p>	<p>Calixarène et ses dérivés</p>	
--	----------------------------------	--

3. Le plastifiant et modificateur

Le rôle du plastifiant est d'envelopper la membrane, de la rendre élastique et d'augmenter la durée de vie du polymère. Il permet aussi d'empêcher la diffusion de la phase organique dans les phases aqueuses, autrement dit, de minimiser les pertes de masse de la membrane en transporteur afin de lui assurer une longue vie [33].

II.3. Applications des membranes polymères à inclusion

Les PIMs sont des membranes d'affinité contenant des complexants spécifiques. Elles sont potentiellement utilisables dans le traitement des effluents et des rejets industriels où les ions métalliques sont le plus souvent toxiques. Les PIMs ont été largement étudiées pour l'extraction des éléments à l'état de traces (métaux lourds), de petites molécules organiques et aussi exploitées dans le domaine de la détection et de l'analyse chimique. Étant donné les performances exceptionnelles des PIMs par rapport à d'autres types de membranes liquides, notamment en termes de durée de vie, il a été prédit que les applications industrielles pratiques de ce type de membranes liquides seront réalisées dans un avenir proche [34]. Dans ce qui suit, nous développons les différentes applications Potentielles des PIMs.

II.3.1. Extraction d'ions métalliques

La stabilité des membranes polymères à inclusion par rapport aux autres membranes liquides a permis leur application dans la récupération des ions métalliques. Un nombre croissant de travaux rapportés dans la littérature au cours des deux dernières décennies concernant le transport, la séparation ou la concentration d'espèces métalliques a été réalisé tel que le cuivre(II), le nickel (II), le cobalt (II), le fer (III) et le zinc (II) [27,28,30], le cadmium, le chrome.

II.3.2. Extraction de petites molécules organiques

Les recherches scientifiques concernant l'extraction et le transport de ces composés restent limitées. Les mécanismes de transport des petits composés organiques sont moins bien compris et sont probablement plus complexes que ceux observés avec le transport des ions métalliques [28].

Parmi les petites molécules organiques pouvant être efficacement extraites avec les PIMs, on peut citer les thiocyanates [35], les colorants cationiques [36], le butanol [37], et certains herbicides et pesticides [38,39]. Les PIMs sont également examinées comme technologie prometteuse de traitement et d'élimination des produits pharmaceutiques et des perturbateurs endocriniens dans le système Aquatique [40].

II.3.3. Analyses et détection

Les premières applications des PIMs concernaient la détection d'ions, plus précisément en tant que membranes de détection dans des électrodes et des optodes sélectives d'ions, il y a 50 ans de ça. Cependant, plus récemment, les PIMs ont été utilisées pour l'échantillonnage passif, et ont également été incorporées dans des systèmes d'analyse en ligne et automatisés [41].

Au cours des dernières décennies, l'échantillonnage passif a été largement utilisé comme méthode d'échantillonnage alternative pour surmonter les diverses limitations de l'échantillonnage ponctuel dans l'environnement. L'échantillonnage passif est utilisé pour mesurer la moyenne pondérée dans le temps d'un contaminant dans un environnement aquatique en combinant la collecte d'analytes et les méthodes de séparation et de pré concentration [42]. Un dispositif d'échantillonnage passif typique est constitué d'une membrane semi-perméable qui sépare la phase réceptrice du système aquatique. La membrane perméable permet le transport sélectif des analytes cibles à travers la membrane jusqu'à la solution réceptrice, qui contient des matériaux de liaison (par exemple des adsorbants, des échangeurs d'ions ou des agents complexants).

L'utilisation des PIMs comme barrière semi-perméable dans un échantillonnage passif a été rapporté pour la première fois par Almeida et al. [43]. La procédure a démontré avec succès la capacité à résoudre la plupart des facteurs limitants dans d'autres types de membranes liquides. Dans un échantillonneur passif à base de PIM, la PIM sert de membrane semi-perméable qui sépare l'environnement aquatique, qui dans ce cas est la phase source de la phase réceptrice qui est placé dans un petit récipient. L'extractant dans la PIM est un

échangeur de cations ou d'anions qui se lie à l'analyte dans le système aquatique source pour former un adduit (produit d'une réaction d'addition entre deux unités moléculaires distinctes donnant un produit unique qui contient tous les atomes initiaux mais liés différemment entre eux) qui diffuse à travers l'interface membranaire dans la phase de réception. Dans la phase de réception, l'analyte est réextrait par un agent d'extraction approprié, libérant l'extractant pour qu'il rediffuse vers la solution source pour une plus grande extraction des analytes cibles dans la solution source. Ce processus d'extraction et de régénération se poursuit tout au long du prélèvement passif et il est considéré comme un transport facilité. La force motrice du transport facilité est la concentration élevée de l'agent de décapage dans la solution réceptrice, qui est suffisamment élevée pour maintenir une réextraction constante de l'adduit. L'un des avantages essentiels de l'utilisation de la PIM comme barrière semi-perméable dans l'échantillonnage passif est sa capacité à utiliser des liquides ioniques tels que le HCl ou NaCl comme solution réceptrice, contrairement à d'autres sorbants en phase solide qui nécessitent une désorption supplémentaire des analytes avant l'analyse [44]. Par conséquent, le processus global d'échantillonnage passif basé sur la PIM est considéré comme plus simple car la solution finale des analytes dans la phase de réception peut être envoyée pour analyse sans autres traitements. De plus, la détection in-situ des analytes peut être effectuée sur le site à l'aide de capteurs optiques ou électrochimiques portables, ce qui réduit invariablement les coûts de transport et les éventuelles erreurs de manipulation ou contamination croisées des échantillons avant analyse.

II.4. Mécanisme de Transport à travers une membrane polymère à inclusion

En général, le transfert d'une espèce à travers la membrane liquide est le résultat d'une diffusion simple et d'un transport facilité. La diffusion simple est considérée par la suite comme un phénomène négligeable par rapport au transport facilité [45].

Le transport facilité d'un soluté d'une solution source vers une solution réceptrice à travers une PIM est semblable à celui des MLS. Il est caractérisé par les trois étapes principales suivantes (Figure I.13)

- Réaction du corps dissous à transporter avec le transporteur à l'interface solution d'alimentation / membrane pour former un complexe (complexation).
- Diffusion du complexe formé à travers la membrane vers la solution réceptrice.

- Dissociation ou décomplexation du complexe et libération de l'espèce transportée dans la solution réceptrice.

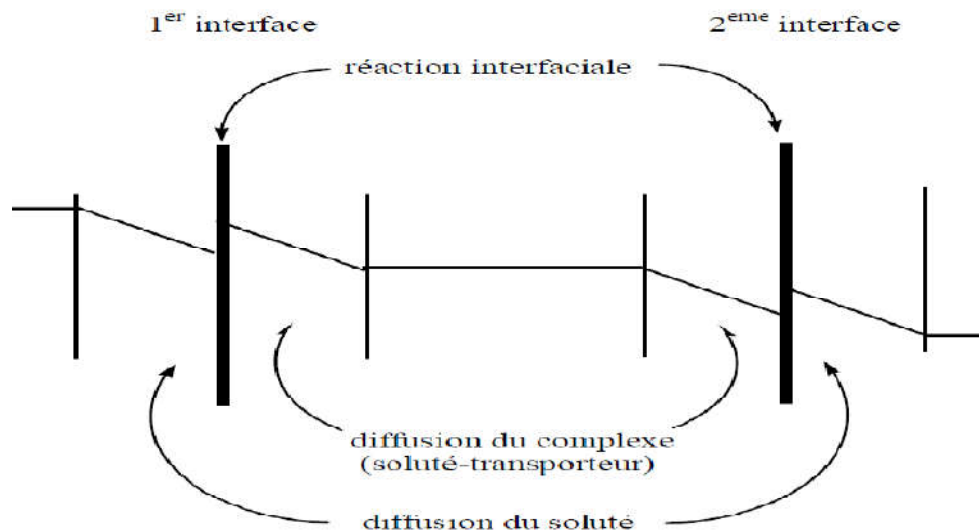


Figure I.13 : Description schématique du transport facilité à travers une membrane polymère à inclusion.

Les PIMs sont donc des membranes à reconnaissance moléculaire ou ionique qui sont perméables seulement aux espèces reconnues par des cibles moléculaires incorporées dans la membrane. Alors que les PIMs s'organisent progressivement comme une membrane liquide supportée à cause de l'amplification des interactions préférentielles entre le transporteur et le plastifiant. Le passage des espèces à travers la membrane est donc facilité par rapport à leur simple diffusion comme le montre le schéma suivant [46] :

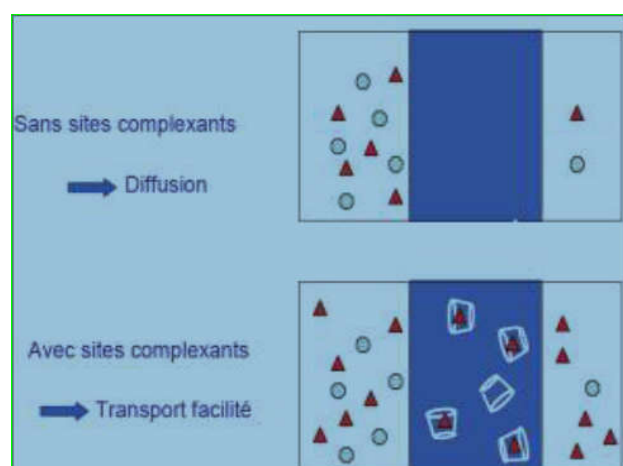


Figure I.14 : Transport simple et transport facilité à travers une membrane.

Pour la diffusion du complexe molécule cible-transporteur à travers une PIM, il existe deux mécanismes : d'une part, un transport par saut entre sites fixes de complexation (fixed-sites jumping) et d'autre part, un transport contrôlé par la diffusion du complexe métal-complexant à travers la membrane, qui est le plus probable et qui se dégage par le fait que lorsque la concentration en transporteur augmente au sein du polymère plastifié, des micro-domaines liquides ou des molécules de complexant deviennent solvatées par le plastifiant.

Le mécanisme de transport à travers les PIMs a été étudié par Fontas et al. [47] sur la base des résultats obtenus des études de transport du Cd(II) et du Pt(IV) à travers des membranes à base de CTA, élaborées avec le Lasalocid A et l'Aliquat 336 comme transporteur respectifs des deux ions métalliques cités. Les résultats obtenus ont été interprétés sur la base d'une évolution des interactions entre les composants de la PIM, conduisant à une transition de phase. Cette transition de phase du polymère plastifié dopé avec le transporteur est le résultat de l'augmentation de la concentration du transporteur dans les chaînes polymères.

La conclusion principale tirée de cette étude est que le mécanisme de transport à travers les PIMs s'opère selon un mécanisme basé sur la diffusion du complexe métal-ionophore à travers un milieu liquide organique où le transporteur est solvaté par le plastifiant.

II.5. Paramètres influençant le transport

L'étude des facteurs influençant l'efficacité et les mécanismes de transport dans les PIMs est d'une importance significative [48]. En général, les facteurs qui contrôlent le taux de transport, la sélectivité et la stabilité des PIMs et par conséquent leur performance, sont :

- La composition de la membrane et sa morphologie ;
- Les propriétés de ses composants (polymère de base, transporteur et plastifiant) ;
- La chimie des solutions aqueuses constituant les deux phases, source et réceptrice ;
- La température.

II.6. Les caractéristique physico-chimique des membranes polymère à inclusion

La plupart des études impliquant des PIMs indiquent que les membranes sont homogènes, les PIMs semblent transparents et homogènes à l'œil nu ou sous microscopie optique.

Les techniques suivantes ont été utilisées dans de telles études soit seules ou conjointement :

- La microscopie électronique à balayage (SEM) et la microscopie à force atomique (AFM) : sont des techniques souvent utilisées pour l'étude de morphologie et de topographie des membranes. Elles servent à la caractérisation des PIMs pour fournir des informations sur la façon dont le transporteur et le plastifiant sont dispersés dans le polymère de base, la morphologie de la membrane peut avoir une influence sur les propriétés de transport.
- La spectroscopie infrarouge (FTIR) : est souvent utilisée pour comprendre le type d'interactions entre les constituants des PIMs, peut être aussi un outil de caractérisation pour étudier leur stabilité.
- Microscopie de cartographie infrarouge à transmission (TIMM) :

Pour fournir un profil de distribution des composants de la membrane [49].

II.7. La stabilité des PIMs

La stabilité des PIMs est assez élevée avec des valeurs de flux ou de perméabilité variant légèrement dans les premiers cycles et sans signe d'affaiblissement structurel de la membrane.

Dans d'autres études, des détériorations structurales et perte des performances des PIMs après utilisation ont été enregistrées. La diminution des performances des PIMs est bien souvent attribuée à la perte de la phase liquide (transporteurs, plastifiants) et/ou à la dégradation chimique de la matrice polymère.

L'instabilité membranaire due à la lixiviation de la phase liquide dépend donc de nombreux facteurs [49].

II.7.1. Nature du support polymère

Le CTA, largement utilisé dans l'élaboration des PIMs est sujet à l'hydrolyse dans les solutions fortement acides et alcalines, ce qui incite à considérer certains dérivés de la cellulose comme alternatives au CTA [50].

Le lessivage de la phase liquide de la membrane dépend également de sa mobilité au sein de la PIM qui est soumise à la tortuosité des voies de transport dans la colonne vertébrale de la membrane [51,52]. Il est possible d'améliorer la stabilité de la membrane en créant un environnement plus tortueux dans la structure polymère de la PIM. Cela peut être réalisé en introduisant une réticulation entre les chaînes macromoléculaires. La réticulation peut également augmenter la rigidité de la PIM et diminuer en outre la mobilité des molécules

transporteuses, de ce fait, des effets secondaires indésirable de l'augmentation de la tortuosité et la rigidité de la PIM sont attendus, car la perméabilité de la membrane peut être alors abaissée [53].

II.7.2. Nature des phases aqueuses sources et réceptrices

La nature de la phase aqueuse avec laquelle la membrane est en contact est un facteur déterminant de sa stabilité. Zhang et al. [54] ont étudié l'effet de la composition de la solution aqueuse en contact avec une PIM et ont montré que la force ionique de la solution détermine l'étendue de la perte de masse de la membrane, la perte de la phase liquide de la membrane était la plus faible lorsque la solution avait la plus grande force ionique.

Les PIM soient capables de perdre une quantité de leur phases liquide lorsqu'elle sont exposées à des solution aqueuse, cette perte peut être minimisé ou même évitée en augmentant la concentration des solutions aqueuses.

II.7. 3. La miscibilité des composants liquides de la membrane avec la matrice de polymère et leur solubilité dans l'eau

La miscibilité des composants membranaires [55] et la solubilité de la phase liquide dans l'eau [54,56] jouent également un rôle clé dans la stabilité du PIM. Des efforts considérables ont été faits pour minimiser la lixiviation de la phase liquide PIM. Joe et al. [57] ont étudié l'effet des modificateurs sur la solubilité dans l'eau dans le PIM à base de PVC et ont découvert que les modificateurs ayant la plus faible solubilité dans l'eau fournissaient la plus grande stabilité du film.

II.7.4. Balance hydrophile/hydrophobe de la membrane et la nature chimique du transporteur

Les propriétés hydrophiles/hydrophobes de la membrane dépendent du type de polymère utilisé [58,53] et des additifs (supports, plastifiants, modificateurs, charges) incorporés dans la matrice polymère [59,60]. L'hydrophilie de la membrane est très bénéfique pour les propriétés de transport de la membrane [61,62], cependant, l'hydrophobicité rend la membrane plus stable pour une utilisation répétée [59,62], Kaya et al. [59] ont comparé la stabilité de deux films pour le transport du Cr(VI) : le premier contenait du CTA comme polymère de base, du NPOE comme plastifiant et du calixarène comme graphène réduit (1 % en masse). Le deuxième PIM s'est avéré présenter une stabilité améliorée par rapport au premier, ce que les

auteurs attribuent à la nature quasi hydrophobe des films contenant de l'oxyde de graphène réduit.

II. Généralités sur les métaux lourds

II.1. Définition

Les éléments traces métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds.

Nous désignons les métaux lourds comme tout élément métallique naturel dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3 [63]. Ils comprennent tous les métaux et métalloïdes qui sont toxiques pour l'homme Santé et environnement.

En sciences de l'environnement, les métaux lourds et La toxicité est généralement : arsenic (As), cadmium (Cd), chrome (Cr), cuivre (Cu), mercure (Hg), manganèse (Mn), nickel (Ni), plomb (Pb), étain (Sn), zinc (Zn) [64]. La toxicité des métaux lourds vis à- vis des organismes vivants dépend de leur nature, la concentration, le mode d'action, la spéciation et leur biodisponibilité [65].

Les métaux lourds sont naturellement redistribués dans l'environnement par les processus cycles géologiques et biologiques. Cependant, les activités industrielles et technologiques ont réduit le temps de séjour des métaux dans les roches et ils forment de nouveaux composés métalliques qui introduisent des métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossilifères. Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine (Anthropogène) et la part naturelle (géogène).

II.2. Toxicité des métaux lourds

Les métaux lourds, exercent le plus souvent leur nocivité par inhibition des systèmes enzymatiques. La toxicité d'un métal est liée directement à sa réactivité avec la matière vivante. A l'état trace, la plupart des métaux considérés comme toxiques sont en fait indispensables à la vie et de ce fait, le contrôle des émissions de métaux lourds dans l'environnement doit se référer à une échelle de toxicité. Cette toxicité est fixée par des législations nationales et internationales.

En résumé, les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- Ils sont non dégradables au cours du temps ;
- Ils sont toxiques à de très faibles concentrations ;
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivant et à se concentrer au cours des transferts de matières dans les chaînes trophiques [66].

III. Généralités sur le chrome

Dans les paragraphes suivants, nous allons présenter des généralités sur des métaux lourds les plus redoutables pour la chaîne trophique, le chrome, polluant utilisé pour nos tests pratiques dans ce travail de mémoire, donc il est impératif de bien connaître toutes les informations relatives à ce composé, susceptibles de nous aider à comprendre certain phénomène réactionnel.

III.1 Historique

À la fin du XVII^e siècle, le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin a découvert du chrome dans la crocoïte dans la région de l'Oural à Beresovsk, en Sibérie. Le nom vient du mot grec chroma, qui signifie couleur, et le métal est ainsi nommé parce qu'il donne à certains de ses composés sa couleur vibrante. Par exemple, la couleur rouge du rubis et la couleur verte de l'émeraude sont dues à la présence de Cr(III). Le chrome est très commun dans la nature et c'est le 21^e élément le plus abondant (0,035 %) dans la croûte terrestre. Sa première utilisation a eu lieu au début du 19^e siècle avec le développement du pigment en France, en Allemagne et en Angleterre [67,68].

III.2. Applications industrielles du chrome

Le chrome a diverses applications industrielles et joue un rôle important, à savoir : 76 % dans l'industrie métallurgique, 13 % dans l'industrie réfractaire et 11 % dans les activités chimiques. C'est l'un des métaux les plus utilisés dans l'industrie grâce à sa solidité, sa dureté et sa résistance à la corrosion. Dans l'industrie chimique, les plus utilisés sont les dichromates. Les sels hexavalents entièrement solubles sont utilisés dans les industries du tannage, de la peinture et de la teinture, des explosifs, de la céramique, du traitement du bois et du papier. Les sels trivalents sont utilisés comme mordants dans la teinture, la céramique, la verrerie et la photographie.

Le chrome est utilisé dans l'industrie métallurgique pour produire des alliages fer-chrome tels que l'acier inoxydable, les alliages de fonte et les alliages non ferreux. L'ajout de chrome à

l'acier augmente sa passivation à de nombreux agents corrosifs et améliore ses propriétés mécaniques. L'industrie réfractaire utilise la chromite, qui est riche en aluminium et relativement faible en fer et en silice. Les réfractaires à base de chrome sont utilisés dans de nombreux matériaux : verre, ciment, briques réfractaires pour hauts fourneaux, acier, alliages de fer et de nickel. Le chrome est également utilisé pour fabriquer des revêtements de four, des mortiers et des produits façonnés, ainsi que des matériaux de revêtement pour fermer les trous d'air et relier les briques de four.

Un autre usage important du chrome est dans les applications chimiques comme le tannage, il est fondé sur la tendance du Cr(III) à former des complexes stables avec les protéines. Cette réaction rend le cuir résistant aux attaques bactériennes et augmente sa stabilité dans l'environnement ambiant. Il est également utilisé dans la production des pigments [68].

III.3. Toxicité du chrome

Les risques associés à l'emploi des dérivés chromiques sont apparus en Allemagne en 1930 et aux Etats Unis au début des années 1970 à la suite des inhalations prolongées induisant à des cancers broncho-pulmonaires chez les employés des usines de production de dichromate et de fabrication de pigments [69-70]. En 1978, Adamson et Bowden[71] ont reporté la mort d'une douzaine de personnes après l'application d'un onguent dans lequel le soufre était remplacé par un dérivé hexavalent du chrome.

III.4. Propriétés physico-chimiques du chrome

Le chrome est un métal dur d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement, il est de symbole Cr, de numéro atomique 24, de masse atomique 51.996 g/mol, de densité 7.14, son point de fusion est de 1840 °C et son point d'ébullition est de 2642 °C. Il appartient aux éléments de transition de la première série (groupe VI b) du tableau périodique, sa structure électronique est de [Ar] 3d⁴ 4s².

Le chrome peut exister sous plusieurs formes chimiques avec des degrés d'oxydation S'étendant de 0 à + 6, les plus importants sont les composés de l'état II (chromeux), de l'état III (chromiques) et de l'état VI (chromates). Cependant seuls les états d'oxydation (III) et (VI) sont présents dans l'environnement. En effet, l'état chromeux Cr(II) est instable et passe facilement à l'état chromique Cr(III) par oxydation. Cette instabilité limite l'utilisation des

Composés chromeux. Les composés chromiques, par contre, sont très stables et entrent dans De nombreux produits aux multiples applications dans l'industrie.

Le chrome à l'état d'oxydation +6, Cr(VI), est présent dans de nombreuses applications Industrielles, par suite de ses propriétés acides et oxydantes, et de son aptitude à former des Sels fortement colorés et insolubles. Les plus importants composés contenant du chrome hexavalent sont le dichromate de sodium, le dichromate de potassium et le trioxyde de Chrome. La plupart des autres chromates sont produits industriellement à partir de Dichromates en tant que sources de Cr(VI). La principale application du chrome (VI) est le chromage, ou le dépôt électrolytique du chrome sur de nombreux articles manufacturés, tels que des pièces d'automobiles et du matériel électrique [68,72].

Chapitre II: Matériel et méthodes

Chapitre II :

Dans ce chapitre nous présentons le matériel et les produits chimiques utilisés dans cette étude. Nous décrirons également les techniques expérimentales utilisées, le mode de préparation des membranes, le protocole des expériences d'extraction et de transport et les méthodes d'analyse et de caractérisation utilisées à savoir : la spectrophotométrie ultraviolet /visible, l'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX) et la mesure de l'angle de contact avec l'eau.

II. Matériels et méthodes

- **Matériels utilisés**

- ✓ Bêchers
- ✓ Pipettes
- ✓ Barreaux magnétiques
- ✓ Epprouvettes
- ✓ Plaques chauffantes
- ✓ Erlenmeyers
- ✓ Agitateurs
- ✓ Fioles
- ✓ Tubes à essais
- ✓ Spatules
- ✓ Balances

- **Méthodes suivies**

II-1. Dosage du chrome

Le chrome peut être dosé par plusieurs méthodes selon la gamme de mesure et la précision souhaitée [73].

Chapitre II :

II-1-1. Les méthodes d'analyses

La distribution des différents états de valence du chrome dans les eaux de surface et l'eau potable n'est pas encore entièrement comprise. En fonction des enjeux techniques, des risques réglementaires ou toxicologiques, il convient de choisir la méthode la mieux adaptée au problème posé. Plusieurs techniques analytiques ont été utilisées pour doser le chrome hexavalent.

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi la méthode de spectrophotométrie d'adsorption moléculaire au 1,5 diphénylcarbazine qui reste la technique la plus utilisée afin de déterminer la concentration du chrome dans différentes matrices. Il est à noter que cette technique n'est applicable que dans un milieu fortement acide car le chrome hexavalent réagit d'une manière totale avec la diphénylcarbazine (DPC) ($C(NH)_4O(C_6H_5)_2$), pour former un complexe fortement coloré en violet de carbazone et d'un ion chromeux Cr (II). La concentration de ce complexe peut être mesurée par spectrophotométrie au visible, de très faibles teneurs aux plus concentrés [73].

Le protocole de complexation et de réduction du chrome (VI) adopté et détaillé ci-dessous :

- ***Solution acide de diphénylcarbazine (DPC)***

On dissout une quantité de 0,25 g de 1,5-diphénylcarbazine (DPC) chimiquement pure dans un volume de 25 ml d'acétone(C_3H_6O) Ensuite, on rajoute 1 ml de la solution d'acide sulfurique(H_2SO_4).

On conserve au réfrigérateur et dans un flacon teinté cette solution qui reste stable pendant un mois environ [73].

- ***Solution mère du chrome***

On dissout une quantité de 938,47mg du chromate de potassium (K_2CrO_4) dans un volume de 250 ml d'eau distillée.

- ***Solutions d'étalons :***

Dans une série des fioles jaugées de 100 ml bouchées et numérotées, on introduit successivement les solutions indiquées dans le tableau suivant, tout en agitant après chaque addition.

Chapitre II :

Tableau II.1 : Mode opératoire du dosage par DPC.

Numéro des fioles	1	2	3	4	5	6	7
Correspondance en mg L ⁻¹ de Cr(VI)	0,025	0,05	0,1	0,25	0,5	0,75	1
Solution étalon de chrome à 50 mg L-1 (ml)	0,05	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2
Solution acide de diphénylcarbazide (ml)	1	1	1	1	1	1	1
Eau distillée (ml)	jusqu'à trait de jauge (dans une fiole de 100ml)						

On homogénéise puis on laisse au repos pendant 10 minutes pour permettre un développement complet de la coloration rouge-violet. Ensuite, on effectue des lectures au spectrophotomètre à une longueur d'onde bien déterminée (540nm) [73].

II-1-2. Choix de la longueur d'onde

Pour choisir la longueur d'onde d'absorption maximale, nous avons effectué des mesures d'absorbance d'une solution de chrome de concentration de 50 mg. L⁻¹ en faisant varier la longueur d'onde dans le domaine du visible. L'absorption maximale correspond à la longueur d'onde $\lambda = 540 \text{ nm}$ [73].

II-1-3. Etablissement de la courbe d'étalonnage

A partir de la solution étalon de chrome (VI) à 50 mg L⁻¹, nous avons préparé des solutions standards de différentes concentrations (0,025mg/l, 0,05mg/l, 0,1mg/l, 0,25mg/l, 0,5mg/l, 0,75mg/l et 1 mg/l).

Ces solutions sont laissées au repos pendant au moins 10 minutes. Les essais sont répétés trois fois et nous avons calculé l'absorbance moyenne de ces étalons, A partir de ces valeurs moyennes, on va tracer la courbe [73].

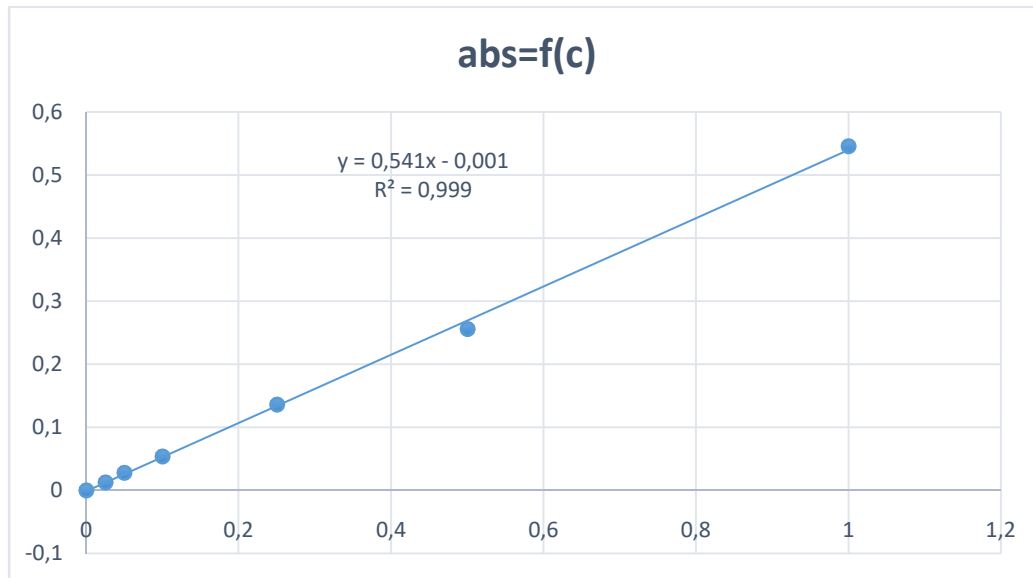


Figure II.1 : courbe d'étalonnages

II. 2. Extraction et transport du Cr(VI)

L'extraction du Cr(VI) a été réalisée avec différentes membranes préparées (matrice polymère) qui contient de l'Aliquat 336 comme extractant. En effet, à pH = 1, l'espèce en solution est principalement l'anion HCrO_4^- [74], ce dernier peut interagir avec l'extractant anionique Aliquat 336.

II.2.1. Réactifs utilisés

II.2.2. Membrane polymère à inclusion

Les membranes utilisées dans ce travail ont été élaborées au laboratoire, elles sont constituées des composés suivants :

II.2.2.1. L'extractants (Transporteur)

Le transporteur utilisé dans les membranes liquides est un complexant utilisé généralement en traction liquide-liquide. Il doit présenter les propriétés suivantes :

- Hydrophobe, pour éviter sa pénétration vers les phases aqueuses [74].
- Neutre ou chargé [75]
- Acide ou basique [76].

Chapitre II :

- Former des complexes très stables avec les ions à extraire présenter des coefficients de distribution très élevés avec l'ion à transporter[77].

Dans ce travail nous avons utilisé un extractant d'ions qui est : le chlorure de méthyltrioctylammonium commercialisé sous le nom d'Aliquat336, c'est un liquide jaunâtre visqueux incolore.

Aliquat336 est insoluble dans l'eau mais soluble dans les solvants organiques. Il est composé d'un cation organique associé à un chlorure comme le montre la figure suivante [78].

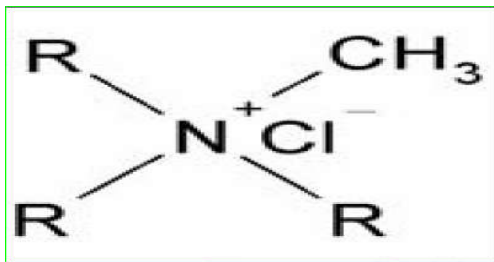


Figure II.2: Structure de Tricapryl chlorure ammonium (aliquat 336).

II.2.2.2. Support polymère

Le polymère de base assure la résistance mécanique des PIMs et permet la rétention de l'extractant dans les chaînes enchevêtrées du polymère. Cependant, dans certains cas, le polymère de base peut avoir un effet sur la perméabilité et la stabilité des PIMs [79].

II.3. Les paramètres d'aliquat 336

- Densité relative de vapeur : 20°C
- Masse volumique : 0.884 g/ml au 25°C
- Solubilité : eau : insoluble partielle
- Transparent
- Perméable et stable
- La masse moléculaire : 404.16 g/mol
- Le point de d'ébullition : 225°C

Chapitre II :

II.4. Les solvants

Les différents solvants utilisés dans ce travail ainsi que leurs propriétés physico-chimiques sont donnés dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Caractéristiques des solvants organiques utilisés [79].

Solvant	Formule Chimique	Propriétés
Chloroforme	CHCl ₃	Masse molaire : 119,38g/mol Point de fusion : -63,5°C Point d'ébullition : 61,2°C
Acétone	CH ₃ COCH ₃	Masse molaire : 58,08g/mol Point de fusion : -94,6°C Point d'ébullition : 56,05°C

II.5. Préparation des membranes

Pour élaborer les membranes polymères à inclusion, nous avons utilisé la méthode d'évaporation du solvant [80].

Dans notre travail nous avons préparé quatre membranes à différentes quantités de polymère.

En citant successivement les solutions indiquées dans le (tableau II-3). Notre polymère va dissoudre dans le chloroforme à température ambiante. La solution est maintenue sous agitation magnétique pendant 24 heures pour une dissolution complète du polymère.

Chapitre II :

Tableau II.3 : Composition de polymère avec le solvant (chloroforme)

Notation des membranes	1(polymère vierge)	15%	20%	30%
Polymère (g)	1	0,85	0,8	0,7
Chloroforme (ml)	10	8,5	8	7
Aliquat 336(g)	/	0.15	0,2	0.3
Chloroforme (ml)	5	5	5	5

Ensuite le polymère vierge (1), déposée directement sur une plaque de verre du diamètre de (9 cm).

Concernant les trois autres solutions, nous avons préparé les solutions avec l'extractant (aliquat 336) qui homogénéise avec le solvant (chloroforme) dans une agitation magnétique pendant 30 min à une température ambiante.

On ajoute l'extractant aux solutions solvants polymères, les mélanges sont agités pour l'homogénéisation pendant 2h.

Et ensuite les mélanges sont versés dans les boîtes de pétri de 9 cm de diamètre qu'on couvre avec un couvercle en verre pour permettre une évaporation lente du solvant. Les boîtes de pétri sont déposées sur une surface parfaitement horizontale pour avoir la même épaisseur sur toute la surface de chaque membrane, les solutions sont laissées pour une évaporation lente de solvant pendant 72 heures à température ambiante (23-26°C).

Après l'évaporation totale du solvant, les membranes sont décollées de ses supports. Finalement les membranes obtenues sont enlevées délicatement.

Chapitre II :

II.6. Tests d'extraction

a. Dispositifs de transport et d'extraction

Pour tester l'efficacité des membranes élaborées dans cette étude, nous avons utilisé un dispositif d'extraction en système batch et un autre dispositif de régénération en même temps [79].

b. Les composés chimiques

Nous avons utilisé l'espèce toxique Cr(VI) pour les tests d'extraction et de transport à travers des PIMs. Les composés ont été également utilisés pour la préparation des solutions sources et réceptrices pour le procédé de transport et pour le dosage du Cr(VI),

L'ensemble des composés inorganiques utilisés ainsi que leurs caractéristiques sont mentionnées dans le tableau II.5 [79].

Tableau II. 4 : Les composés chimiques utilisés [79].

Composé	Formule Chimique	Masse molaire (g /mol)	Densité (g/cm ³)	Pureté (%)	Fournisseur
Chromate de potassium	K ₂ CrO ₄	191,1896	2,73	99,9	Honeywell chemicals
Hydroxyde de Sodium	NaOH	40	2,13	99	Merck
Acide Chlorhydrique	HCL	36,46	1,49	35,5-38	Sigma-Aldrich
1,5-Diphenylcarbazine	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O	242,28	/	97	Flukachemika

Chapitre II :

II.6.1. Test de stabilité des membranes

Les propriétés de la stabilité et l'extraction des PIMs préparées ont été comparées à l'aide des segments des membranes rectangulaires de surface de 20 cm² et des masses différentes coupées du centre de chaque membrane.

Nous avons préparé deux solutions aqueuses de différentes concentrations pour la phase réceptrice et la phase source, comme c'est indiqué dans le tableau suivant :

Tableau II.5 : Test de stabilité

Produit de la phase	Concentration de produit	Vitesse d'agitation (tr/min)	Durée de l'expérience	Température
HCL	0.1M	140	72h	T _{ambiante} =25°C
NaOH	0.05M			
	0.1M			
	1M			
	2M			

II.6.2. Protocole de réalisation des expériences d'extraction

Dans cette expérience on a suivi le même protocole utilisé pour la stabilité des membranes. Sachant que les expériences d'extraction ont été réalisées en double pour vérifier la reproductibilité des résultats par immersion d'un segment de membrane, on prépare également une solution aqueuse pour la phase source d'une concentration [HCL] = 0.1M [79], dans des Erlenmeyers de 100 ml, et on met à l'intérieur de ce dernier des membranes rectangulaires d'une surface de 20 cm², qui sont déjà coupées du centre de chaque membrane.

L'Erlenmeyer est placé ensuite sur un agitateur orbital de Stuart shaking water bath (SBS40) à une température ambiante, et la solution est agitée à une vitesse de (140tour/min).

Dans une série des tubes des prélèvements des échantillons de 0.5ml qui ont été pris dans des intervalles de temps déterminés jusqu'à 10h d'extraction, on introduit successivement les

Chapitre II :

solutions indiquées en utilisant une micropipette, ces échantillons ont été dilués avec des volumes de 1 ml d'une solution de DPC et de 3.5ml de l'eau distillé, afin d'être analysé par le spectrophotomètre UV-Visible

Le passage de l'absorbance à la concentration de la solution analysée est réalisé à l'aide de la courbe d'étalonnage construit à partir d'étalons des concentrations fixés dans le domaine d'application de la loi de Beer-lamber [79].

II.6.3. Protocole de réalisation des expériences de récupération (régénération)

Nous avons préparé une solution aqueuse pour la phase réceptrice de $[\text{NaOH}] = 1\text{M}$, dans des Erlenmeyers lesquels on immerge des segments des membranes rectangulaires d'une surface de 20 cm^2 , puis L'Erlenmeyer est placé sur un agitateur orbital d'une marque de Stuart shaking water bath (SBS40) à une température ambiante, et la solution est agitée à une vitesse de (140tour/min).

Ensuite, des prélèvements des échantillons de 0.5ml ont été effectués dans des intervalles de temps déterminés jusqu'à 10h de récupération (régénération).

II.6.4. Calcul des facteurs de modèle

Les facteurs d'élimination et la récupération, la concentration corrigé et $\ln(C/C^0)$, $\ln((1 - (C/C_{M, PIM})))$ ont été calculés pour décrire l'efficacité du l'extraction et de transport de Cr (VI) selon les lois suivantes :

- **La concentration corrigée = $C \cdot F$ (Eq II. 1) [79].3**
- **Facteur d'élimination = $((C_0 - C) / C_0) \cdot 100\%$ (Eq II. 2) [79].**
- **$\ln(C/C^0) = -K_{\text{ext}} \cdot t$ (Eq II. 3) [81]**
- **$\ln((1 - (C/C_{M, PIM}))) = -K_{\text{reg}} \cdot t$ (Eq II.3) [81]**
- **Facteur de récupération = $(C_{\text{réc}}/C^0) \cdot 100$ [81]**

Où C et la concentration en Cr(VI) dans la phase de réception et dans la phase source et $C_{M, PIM}$, $C_{M, PIM}$ est la concentration rester dans la membrane après l'extraction. Où k est la pente de la courbe $\ln(C/C^0) = f(t)$, $\ln((1 - (C/C_{M, PIM})))$ et correspond à la constante de vitesse cinétique en h-1 cinétique de premier ordre), F : est le facteur d'diluer

Chapitre II :

II.7. Techniques d'analyses et de caractérisation des membranes

Pour mieux comprendre les caractéristiques physico-chimiques des PIMs élaborées, elles ont été caractérisées à l'aide de la Spectrophotométrie UV-Visible, de l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX) et de l'angle de contact à l'eau.

II.7.1. Spectrophotométrie UV-Visible

Les spectrophotomètres UV-visible comportent une source de lumière suivie d'un monochromateur, d'un compartiment pour placer les échantillons, puis d'un dispositif de réception associé à un dispositif de traitement des données permettant au final le tracé d'un spectre [82].

- **Principe**

C'est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée ou une région spectrale donnée, plus la solution est concentrée plus elle absorbe la lumière.

L'absorbance est liée à la concentration d'une solution (solution toujours transparente) et à son épaisseur. Cette relation est donnée par la loi de **Beer-Lambert** [83] :

$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot L \cdot C$, puis on détermine la concentration à partir de l'absorbance.

Source de lumière monochromatique variable

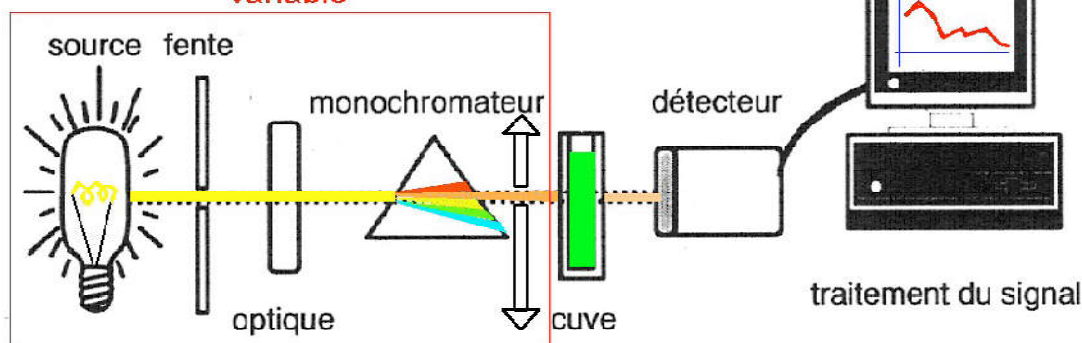


Figure II.3 : Principe de fonctionnement de l'appareillage UV-VISIBLE [82].

Chapitre II :

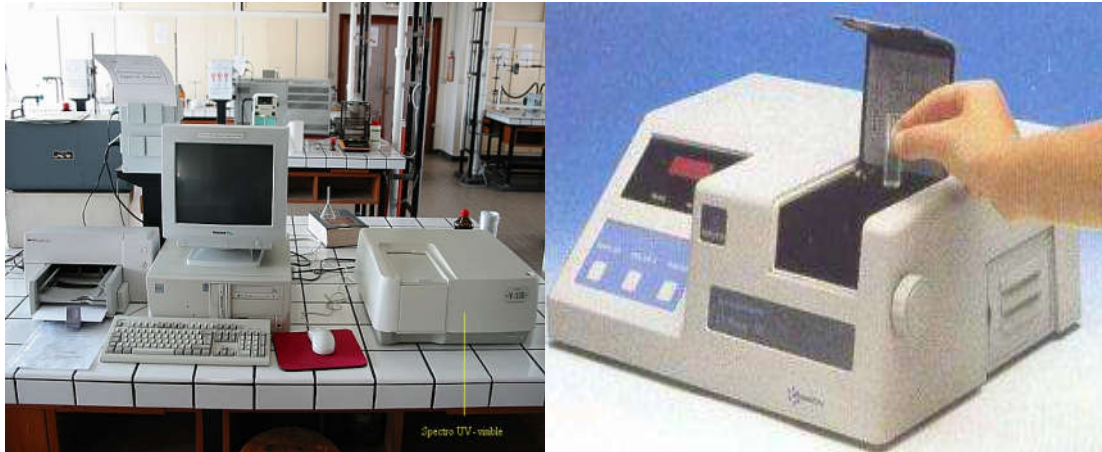


Figure II.4 : l'appareillage UV-VISIBLE [83].

II.7.2.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse rapide d'identifier rapidement les fonctions chimiques des molécules présentes dans les matériaux analysés (solides, liquides ou plus rarement gazeux). Cette technique repose sur l'absorption par l'échantillon de radiations électromagnétiques infrarouges comprises entre 1 et 50 μm (micromètre). Cette bande spectrale est divisée en proche infrarouge (de 1 à 2.5 μm) et en moyen infrarouge (de 2.5 à 50 μm) [84].

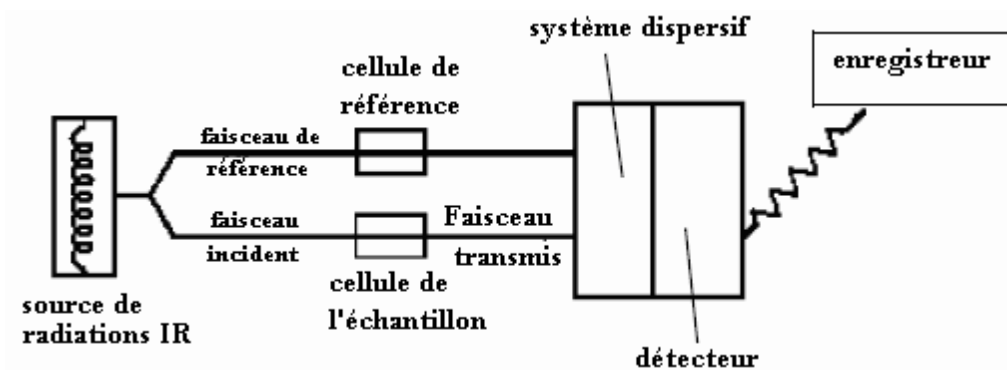


Figure II.5 : Principe de fonctionnement de FTIR



Figure II.6 : l'appareillage FTIR

II.7.3. La diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique fournit des informations sur la structure cristalline des matériaux et permet ainsi de caractériser. Par exemple, elle peut fournir des informations concernant leur texture et leur degré de cristallinité lorsqu'un matériau cristallin est irradié par un faisceau parallèle de rayons X monochromatiques, les plans atomiques qui le composent agissent comme un réseau à trois dimensions. Le faisceau de rayons X est alors diffracté suivant des angles spécifiques liés aux distances inter réticulaires [85].



Figure II.7 : l'appareillage de DRX.

Chapitre II :

II.7.4. Mesures des angles de contact

La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. Elle permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide. La mesure de l'angle de contact permet d'accéder à l'énergie libre d'une surface. Elle permet aussi la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide-solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface [86].

- **Principe**

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente de la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact (θ).

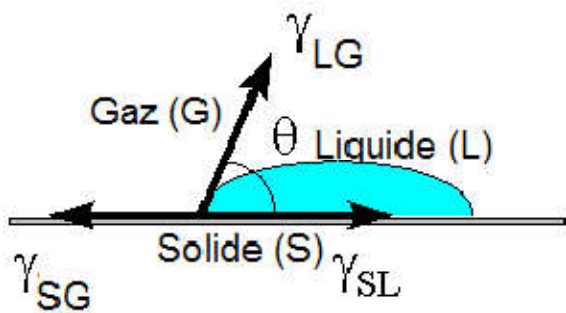


Figure II.8 : Forces appliquées sur une goutte de liquide posée sur un solide [79].

L'angle de contact entre l'eau distillée et la surface supérieure des membranes ont été mesurés à la température.

La mesure de cet angle nous donne un type d'information :

- Si on utilise l'eau comme liquide de mesure d'angle de contact, on peut déduire le caractère hydrophobe (grand angle entre 90° et 180° , faible énergie de surface) de la surface non mouillable ; ou hydrophile (petit angle entre 0° et 90° , grande énergie de surface) de la surface mouillable [79].

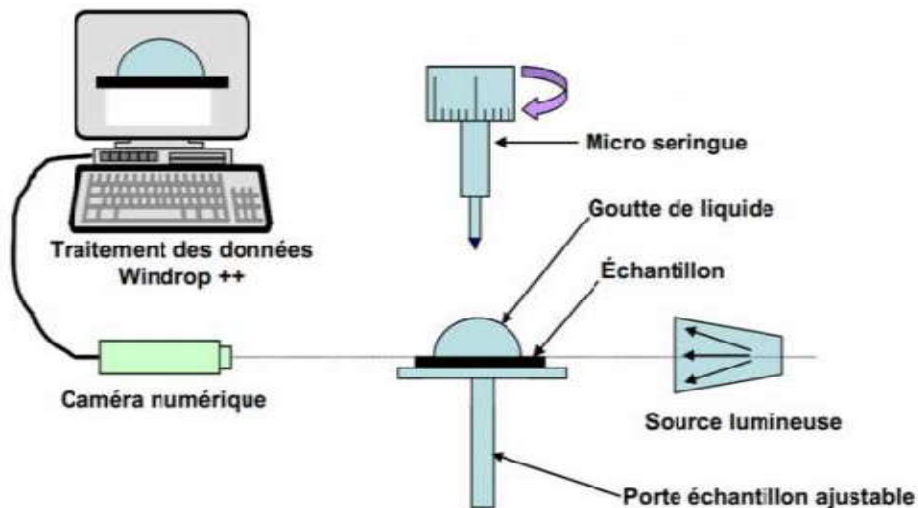


Figure II.9 : Schéma de principe de mesure de l'angle de contact [78].

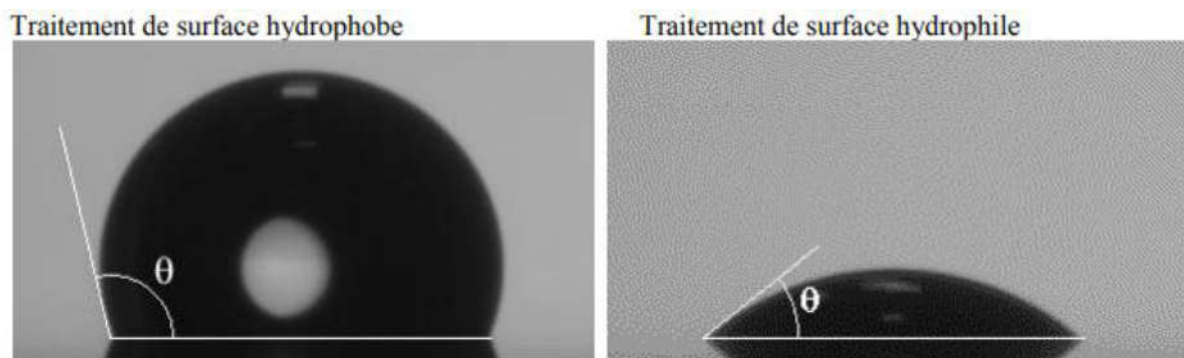


Figure II.10 : Principe de fonctionnement de l'angle de contact [86].

Cet appareil se compose principalement d'une seringue pour laisser tomber la goutte, d'une source lumineuse pour un éclairage constant de la goutte et d'une caméra dont le champ de vision est dirigé vers la porte de l'échantillon.

Les mesures de l'angle de contact ont été effectuées à température ambiante (24-1 °C).

La méthode de la goutte posée a été utilisée pour déposer une goutte de 6 μ de liquide sur la surface des membranes.

La moyenne des angles est calculée sur environ 10 gouttes posées à des endroits différents de la membrane [79].

Chapitre III: Résultats et discussions

L'objectif de cette étude est l'extraction du Chrome hexavalent (Cr(VI)) par les membranes polymères à inclusion en utilisant le système batch. Pour cela des membranes polymères à inclusions à base de polymère/Aliquat336 à différents rapports ont été Préparé par la méthode d'évaporation de solvant. Par la suite les membranes ont été caractérisées par différentes méthodes tel que : l'angle de contact afin d'évaluer la balance hydrophile/hydrophobe de nos membranes, l'infrarouge a transformé de Fourier (en mode ATR) (FTIR) ainsi que la diffraction des rayons X (DRX) et cela pour déterminer le comportement cristallin de nos membranes.

III.1. Caractérisation des membranes

Pour mieux comprendre les caractéristiques physico-chimiques des PIMs élaborées, elles ont été caractérisées à l'aide de l'angle de contact à l'eau, l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et de DRX. Ces techniques permettent respectivement, d'étudier la mouillabilité des membranes et de détecter les éventuelles interactions entre les constituants membranaires [81].

III.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Afin d'évaluer le comportement cristallin de la membrane ainsi de voir l'influence du liquide ionique sur la cristallinité de cette dernière et dans le but de comprendre d'avantage la manière de fixation d'extractant sur les Membranes élaborées, nous avons fait appel à la caractérisation DRX.

Le spectre de la membrane vierge (1) est illustré dans la figure III.1 ; La DRX révèle la présence d'un pic au voisinage de l'angle ($2\theta = 10$ degré) qui indique la présence de matériaux amorphe dans le polymère, comme on peut remarquer la présence d'un pic large au voisinage de l'angle ($2\theta = 19$ degré) indiquant la présence d'une phase cristalline dans le polymère. [87]

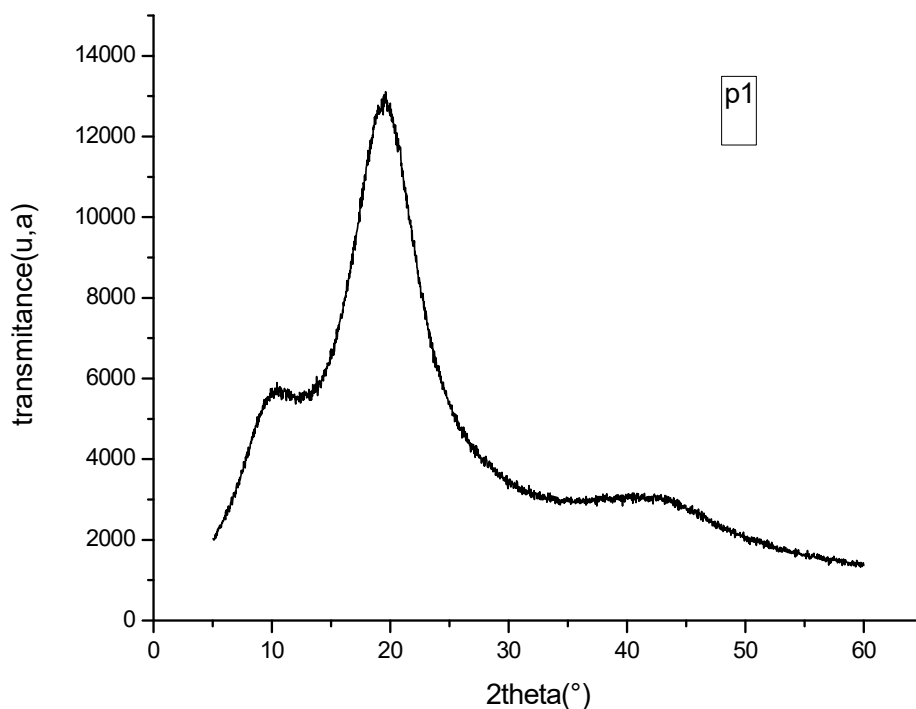


Figure III.1 : Spectre DRX de la matrice vierge (1).

La figure III.2 présente les spectres des membranes à différentes teneurs en extractant (15%, 20%, 30%) ; selon la DRX et après comparaison des différents spectres, on voit que les différents spectres ont la même allure d'où on remarque la présence de deux pics, un large aux alentours de ($2\theta = 10$ degré) indiquent la présence d'une phase amorphe, et un autre en environ de ($2\theta = 19$ degré) qui sont attribués à la phase cristalline, sauf que ces derniers se présentent à des intensités plus élevées dans le cas du polymère vierge, cela nous permet de conclure que l'addition de l'extractant (15%, 20%, 30%) conduit à la diminution de la cristallinité de nos membranes.[87]

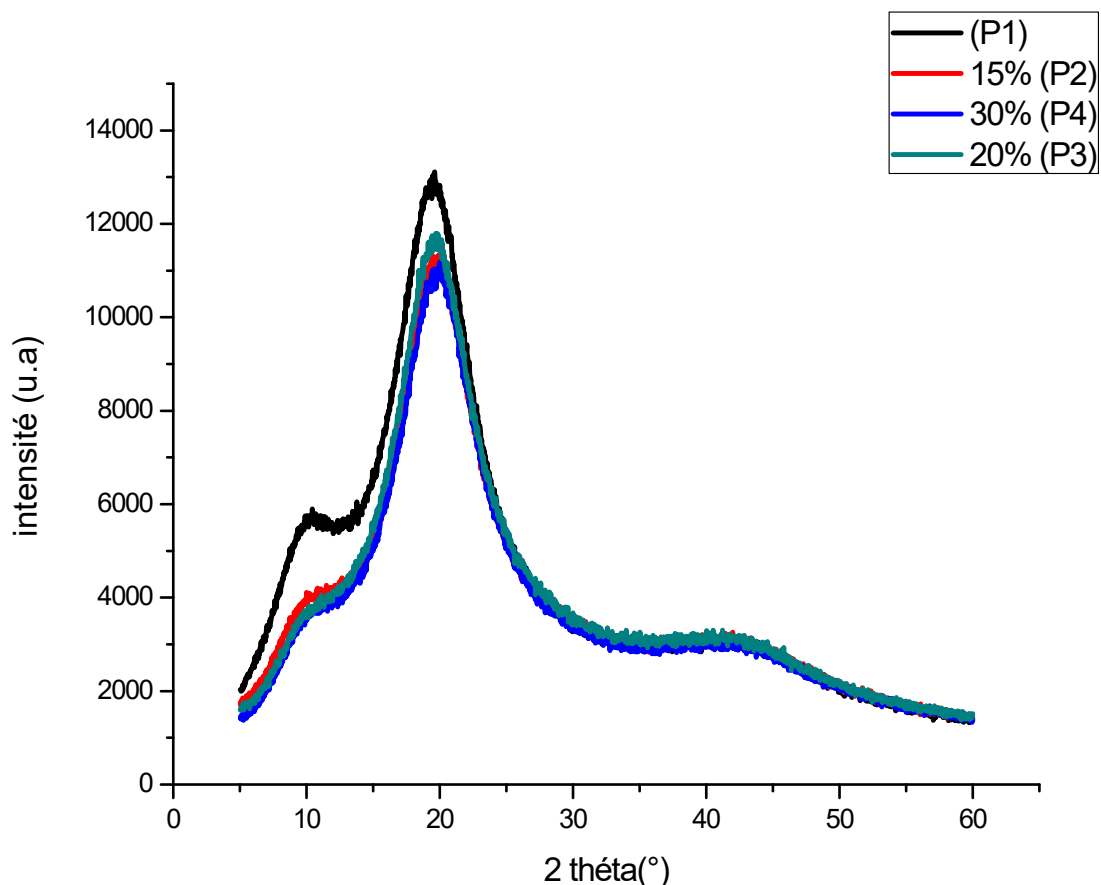


Figure III.2 : Spectres DRX de différentes membranes.

III.1.2. Spectroscopie Infra Rouge

L'analyse infra rouge est une technique qui nous permet de spécifier les groupements fonctionnels des films Polymériques élaborés et de comprendre éventuellement la nature des liaisons formées entre les deux constituants qui forme la membrane (le polymère - l'extractant).

Les spectres IR des films de polymère vierge et du polymère modifié par l'extractant (aliquate336) sont présentés dans la figure III.3.

On remarque que les spectres FTIR de film polymère vierge ainsi que les membranes à des teneurs en extractant ; ont une allure similaire et la seule différence observée consiste à la présence du pic caractéristique de l'aliquat336 au voisinage de 3391 cm^{-1} qui correspondent aux groupements OH. [88]

- 3020 cm^{-1} : Des vibrations d'étirement fonctionnelles caractéristique pour CH. [89]

- 2915-2853 cm^{-1} : ces longueurs d'ondes ont été attribués à la vibration d'étirement aliphatique $-\text{CH}_2$. [89]
- 1597 cm^{-1} : présence d'une bande d'absorption d'une moyenne intensité qui correspondant à COO^- . [88]
- 1493-1449 cm^{-1} attribué à $\text{C}=\text{C}$ de cycle benzénique. [89]
- 1028 cm^{-1} correspond à la liaison $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ [89]

Et on note aussi l'existence d'un pic aigu dans la région 911-960 cm^{-1} qui corresponde aux groupement $-\text{C}-\text{OH}$. [89]

- 744 cm^{-1} et à 688 cm^{-1} : Les pics correspondant liaison à $\text{C}-\text{H}$ aromatique trisubstitué vicinal D'après l'analyse FTIR, nous avons constaté individuelle de les membrane, cela signifier que les constituants des membranes ont de faible interaction de type Vander Waals. [89]

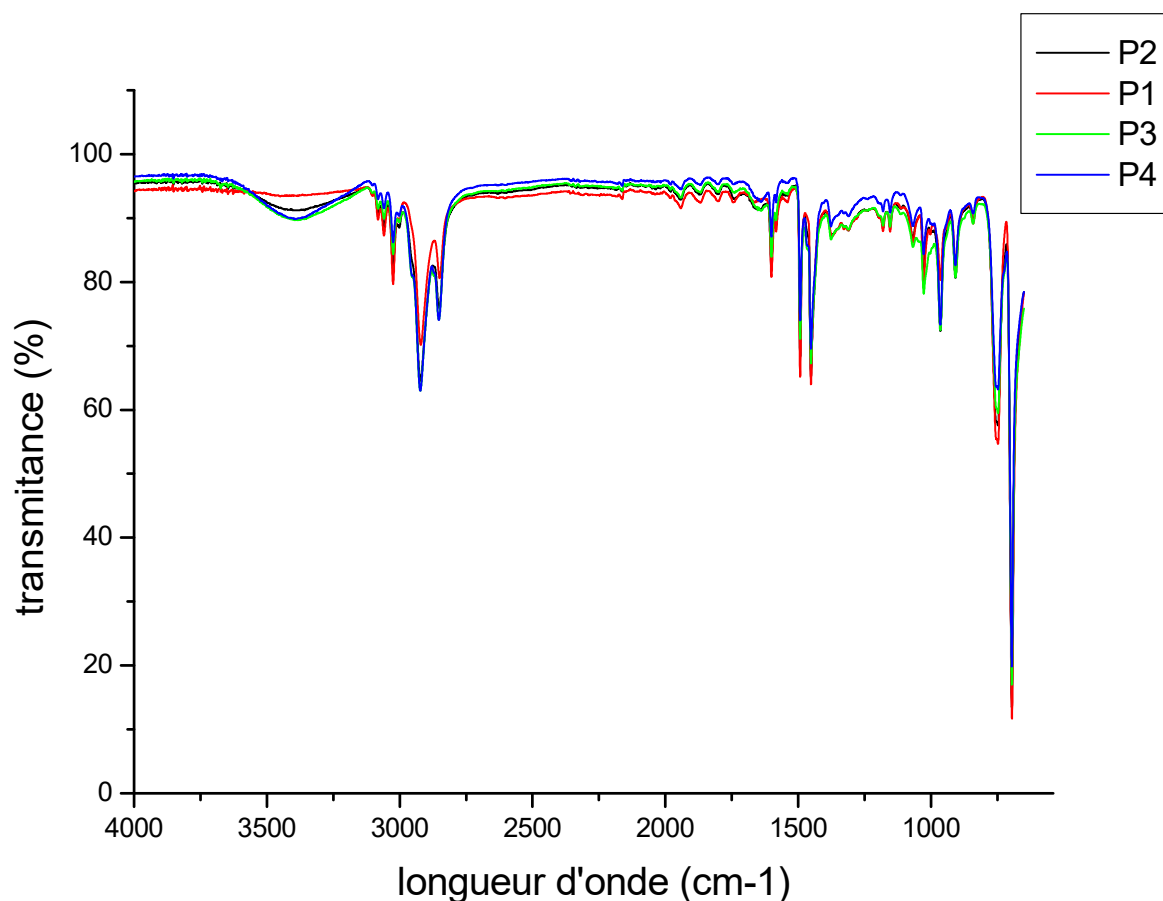
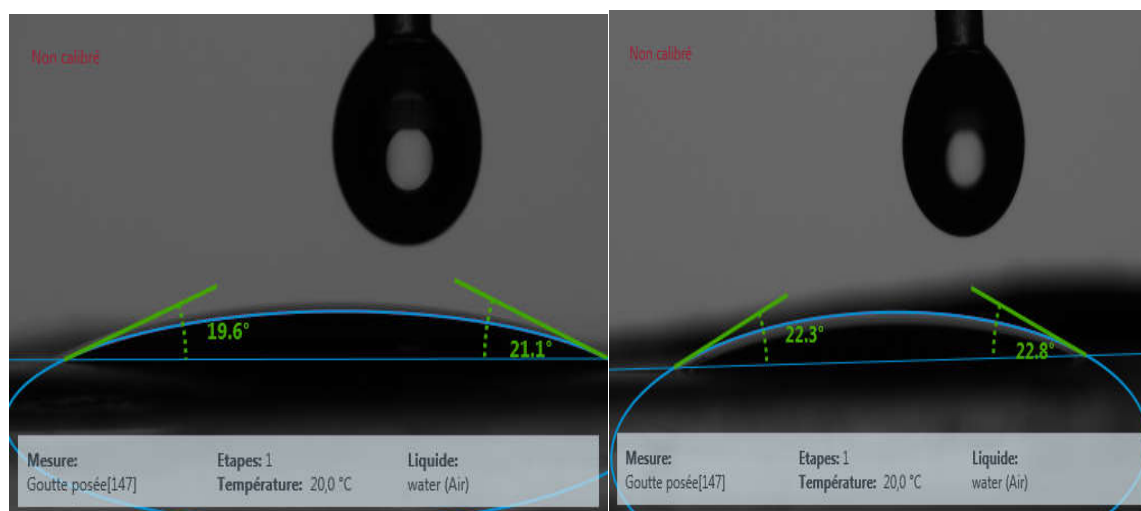


Figure III.3 : Spectre infrarouge du polymère seul avec différents teneurs d'aliquote 336.

Tableau III.1 : Bandes caractéristiques des membranes élaborées

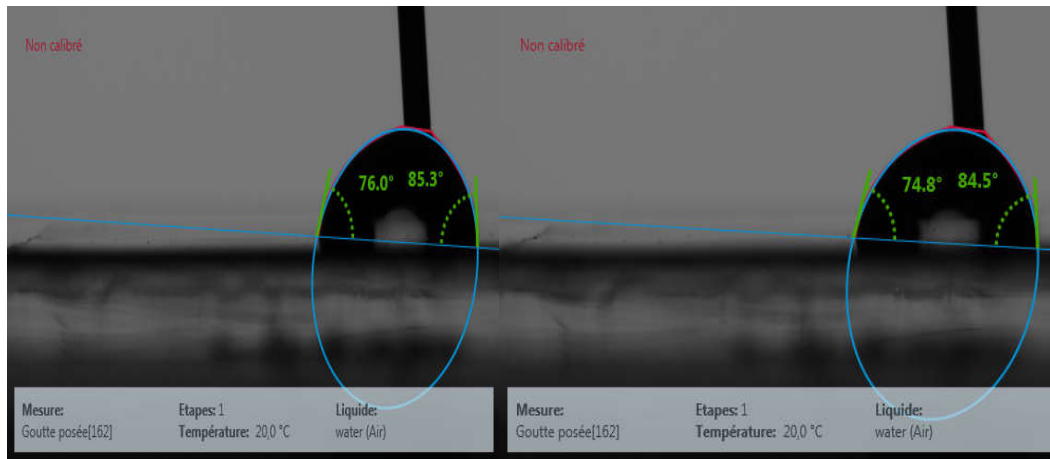
Polymère	Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Groupe chimique
	Mêmes groupements en plus de :	
P+LI	3391	O-H
<ul style="list-style-type: none"> • P(vierge) • P-LI 	3020	C-H
	2915	CH ₂
	2853	CH ₂
	1493	Cycle benzénique
	1449	Cycle benzénique
	911	-C-OH
	960	-C-OH
	744	liaison C-H aromatique trisubstitué vicinal
688	liaison C-H aromatique trisubstitué vicinal	

III.1.3. Angle de contact



t=30st=1min

Figure III.4: angle de contact de la membrane 4



$t=30s$ $t=1min$

Figure III.5: angle de contact de la membrane 1 (vierge).

L'angle de contact à l'eau permet d'identifier le caractère hydrophobe/hydrophile des matériaux. Plus la valeur est grande (en général $>90^\circ$), plus le matériau est hydrophobe et plus la valeur de l'angle de contact est petite ($<90^\circ$), plus le matériau est hydrophile [81].

Les membranes de polymère vierge et P4/30% aliquat 336 présente des angles de contact d'environ $79,5^\circ$, et $44,7^\circ$ respectivement ; ces résultats mettent en évidence le caractère pratiquement hydrophile des membranes, sachant qu'en présence de liquide ionique la membrane deviennent plus hydrophile car l'aliquat 336 il est de nature hydrophile, donc en constate quand en l'ajoute la membrane devienne plus hydrophile. [49]

III.2. Les applications des membranes

III.2.1. Les Membranes Polymères à Inclusions (MPI)

Après l'évaporation totale du solvant (chloroforme), les membranes obtenues ont été récupéré. Les images de ces dernières sont représentées dans la figure (III.6). Ces membranes sont homogènes, blanches et aussi flexibles et non rigides. Elles ont un caractère plastifié à cause du type de transporteur ajouté qui est l'Aliquat336.

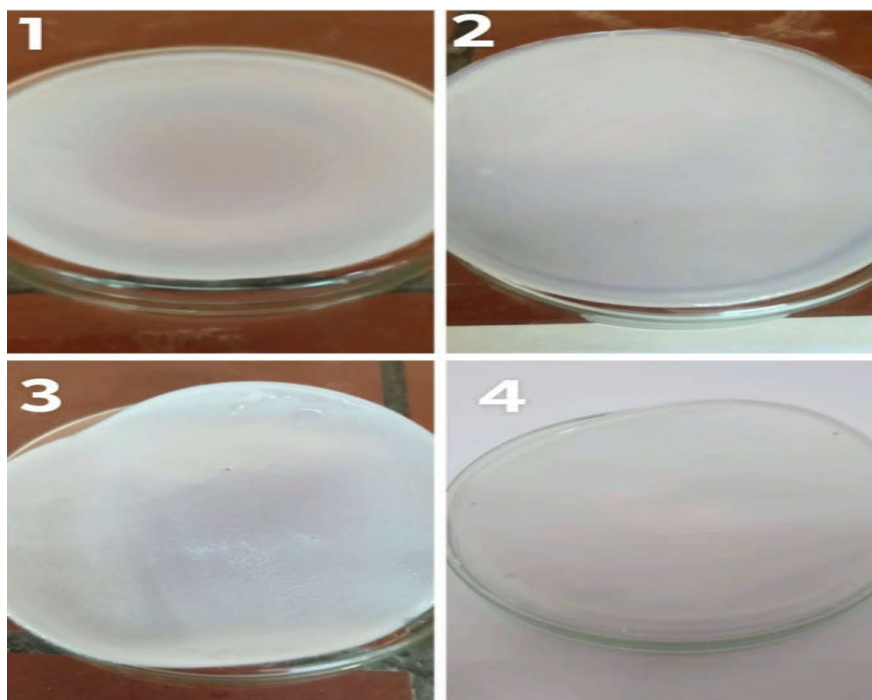


Figure III.6 : Les membranes élaborées à différents pourcentage d'aliquat336.

III.2.2. Le test de stabilité des membranes

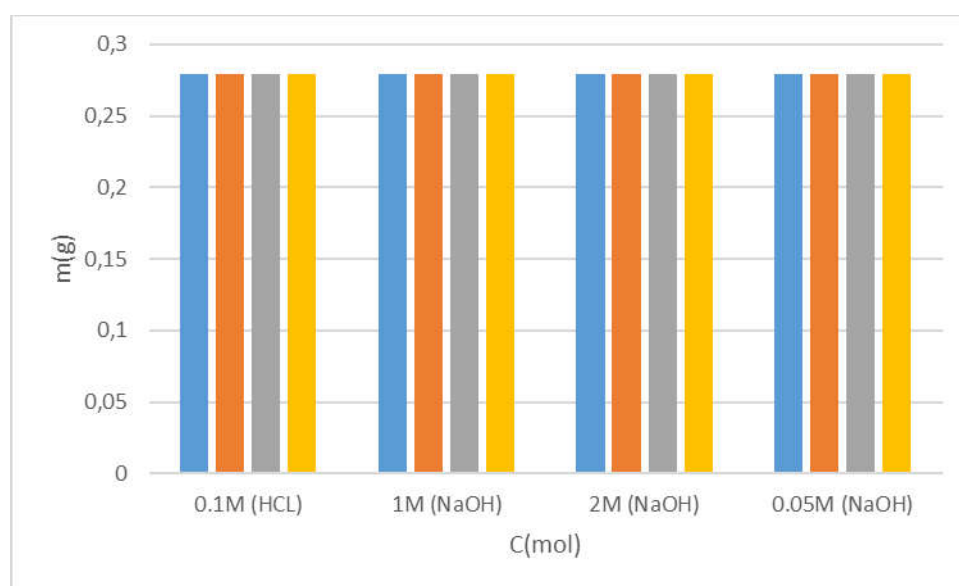


Figure III.7 : test de stabilité à différentes concentrations et à différents milieux aqueux pendant 72h.

Tableau III.2 : La stabilité des membranes à différentes concentrations

Produit de la phase	Concentration de produit	Vitesse d'agitation (tr/min)	Durée de l'expérience	Température	Remarque et observation
HCL	0.1M	140	72h	T ambiante=25°C	Stable 72h m= 0.2796g
NaOH	0.05M				Stable pas perte de masse m=0.2796g
	1M				Stable pas perte de masse a m =0.2796g
	2M				Stable pas perte de masse m= 0.2796g.

III.2.3. Optimisation de la composition de la membrane

Afin d'optimiser la composition de la membrane et choisir la composition optimale, nous avons élaboré différentes membranes à inclusion avec différents teneurs en extractant (15, 20, 30 et 40%) et nous avons éliminé la membrane à 40% car elle était déchirée (non utilisable) pour cela nous avons adopté les autres membranes (15, 20 et 30%) pour le test d'extraction.

III.2.4. Extraction du Cr(VI)

L'extraction du Cr(VI) a été réalisée avec différentes membranes préparées d'Aliquat336 en pourcentage différents d'extractant. L'extraction de Cr(VI) d'un milieu aqueux HCl 0,1 M à pH=1 s'est avérée influencée par les facteurs suivants.

III.2.4.1. Effet de la teneur en Aliquat 336

L'évolution des concentrations du Cr(VI) en fonction du temps avec des membranes polymères à inclusion PIMs contenant différentes teneurs en Aliquat336.

La réalisation de l'expérience d'extraction a été effectuée en testant plusieurs membranes à des teneurs différentes d'extractant (Aliquat336) de 15, 20 et 30% en poids, et nous les avons utilisés pour extraire le Cr(VI) (10mg/L) en milieu acide pH=1. Les résultats obtenus sont montrés dans la figure III.8.

On observe que la teneur en Aliquat336 a un effet sur l'extraction du Cr(VI), l'efficacité d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration d'Aliquat336 dans les membranes, pour un cycle d'extraction de 10h la PIM contenant 30% d'Aliquat336 extrait plus de Cr(VI) que celles avec 15% et 20%. La teneur en Aliquat336 optimale est de ce fait de 30%.

De (15% à 30%) on observe une diminution progressive de la concentration en Cr(VI), elle atteint 2.5 mg/L à un rendement (70%), 0.30 mg/L (96%) et (0.013 mg/l) à (99%) ; avec les membranes (P2/15% d'Aliquat336, P3/20% d'Aliquat336 et P4/30% d'Aliquat336) respectivement.

En effet, en augmentant la concentration en extractant, les sites actifs complexant augmentent dans la membrane induisant une plus grande extraction du Cr(VI). Des résultats similaires ont été rapportés dans littérature [101], où les membranes contenant des concentrations élevées en extractant assurent une meilleure extraction des espèces cibles. La complexation et l'extraction du Cr(VI) par l'Aliquat336 se fait selon la réaction suivante [90] :



Avec $R_3CH_3N^+Cl^-$ est l'Aliquat336.

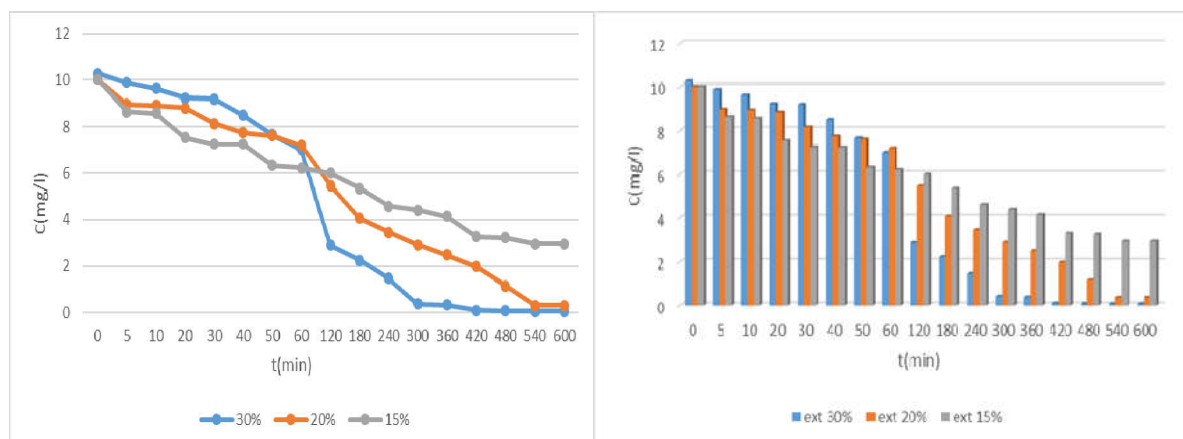


Figure III. 8. Variation d'extraction de concentration de Cr(VI) en fonction du temps des différentes membranes.

Conditions expérimentales : masse des membranes : 1500 mg ; Volume et composition de la solution : 100ml Hcl a 0,1M ph=1, 10mg/L Cr(VI) ; vitesse d'agitation : 140tr/min ; température $25\pm 1^\circ\text{C}$.

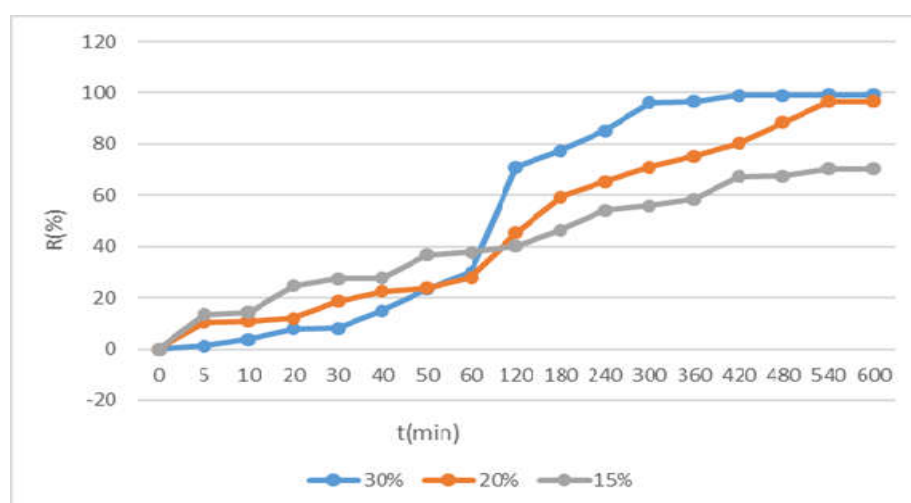


Figure III.9 : Les rendements d'extraction du Cr (VI) en fonction du temps pour les différentes membranes

III.2.5. Régénération du Cr(VI)

Nous avons exploré dans la section précédente (III.8) l'extraction du Cr(VI) par des membranes de différents pourcentages d'aliquat336.

Investiguer la perméation de molécules cibles à travers la membrane d'une phase source dans laquelle le Cr(VI) est extrait à une autre phase réceptrice de 1M NaOH, qui permet de ré-extraire (régénérer) le Cr(VI).

III.2.5.1. Effet de la teneur en régénération (Aliquat336)

Pour un cycle de régénération de 10h ; la PIM contenant 30% d'Aliquat336 régénérer plus de Cr(VI) que celles avec 15% et 20%.

De (15% à 30%) on observe une augmentation progressive de la concentration en Cr(VI) dans la phase réceptrice, elle atteint 2.20 mg/L a un rendement (22%), 3.20 mg/L a (33%) et 4.98 mg/l (48%) ; avec les membranes (P2/15% d'aliquat336, P3/20%, P4/30% d'aliquat336) respectivement.

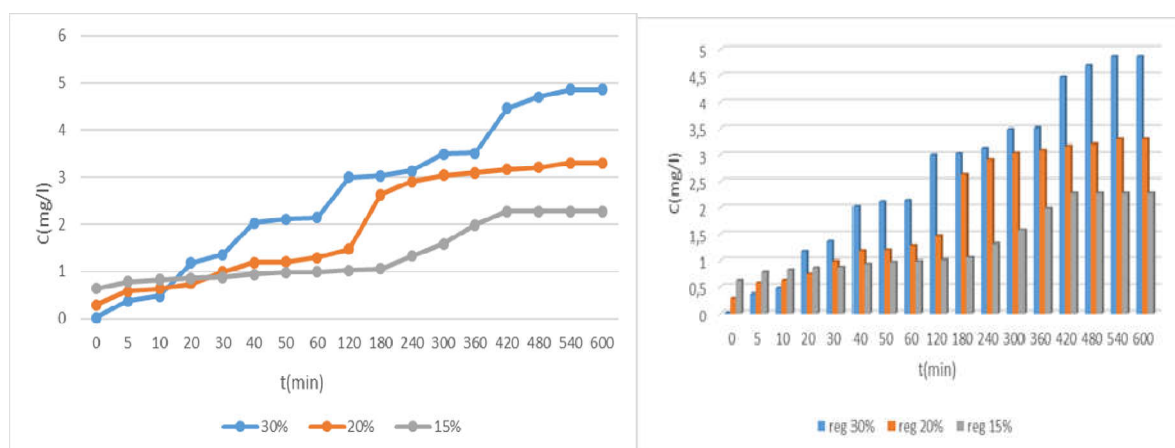


Figure III. 10. Variation de la régénération de concentration Cr(VI) en fonction du temps de différentes membranes.

Conditions expérimentales : épaisseur des membranes : phase source : 10mg/L

Cr(VI) dans 0.1M HCl (Ph=1) ; phase réceptrice 1M NaOH. Vitesse d'agitation : 140tr/min température $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

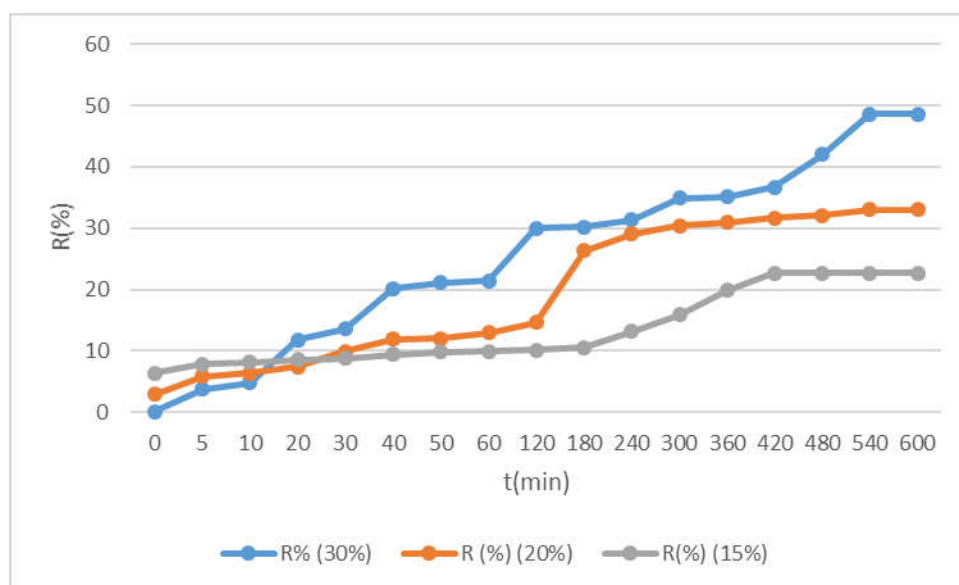


Figure III.11: rendement de la régénération de Cr(VI) de différentes membranes.

III.2.6. Étude de stabilité des PIMs (répétition de cycles)

Dans le présent travail, la stabilité des membranes est analysée sur la base de la réutilisation de la membrane a différent cycle de 10h d'extraction-régénération.

Des expériences d'extraction et de régénérations répétées ont été réalisées avec la même membrane en remplaçant les solutions d'alimentation et de récupération à la fin de Chaque cycle. L'évolution des concentrations du Cr(VI) dans la phase source pendant deux cycles pour les membranes P2/15Aliquat336, P3/20Aliquat336 et P4/30aliquat336 sont illustrées à la figure III.12.

On remarque la fragmentation des trois membranes qui signifie la perdent dans leur efficacité, Cependant, en analyse les courbes : la membrane P2/15%aliquat336 est la moins efficace étant donné qu'au deuxième cycle, la concentration du Cr(VI) n'est réduite qu'à environ 2,2mg/L a (70%) , contre environ 0,5mg/l a un rendement de (96%) et 0,3mg/L ce qui donne un rendement de (98%) dans le cas des membranes P3/20%Aliquat 336 et P4/30Aliquat336% respectivement, par contre dans la phase de régénération on remarque que la membrane 2 a une très faible de régénérer Cr(VI) a 0.45 mg/l de (4%) contre une faible de régénération environ (0.49 mg/L a 26%, 3.70 mg/l qui donne un rendement de37%) dans le cas des membranes, P3/20Aliquat 336 et P4/30%aliquat336 par rapport au premier cycle.

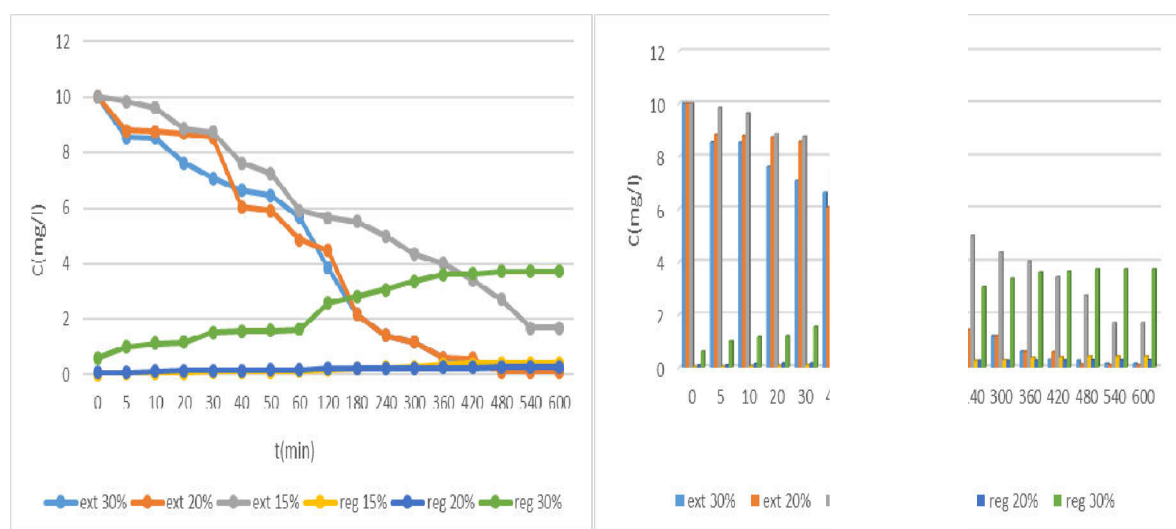


Figure III.12. Variation de l'extraction et de régénération (deuxième cycle) (concentration du Cr(VI)) en fonction du temps pour les différentes membranes.

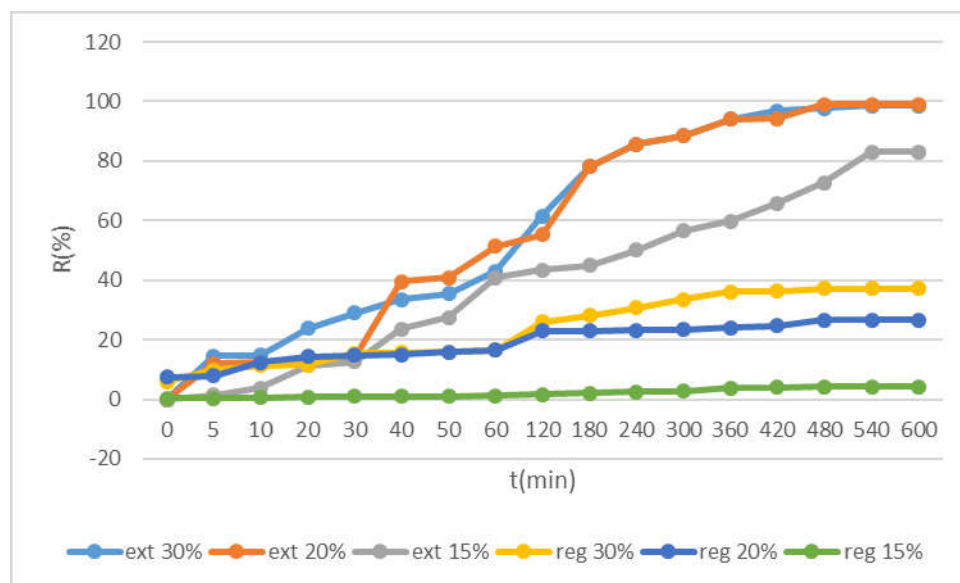


Figure III.13 : rendement d'extraction et de régénération du deuxième cycle.

III.2.7. Extraction et rétro-extraction de Cr(VI)

En traçant $\ln(C_{t=h}/C_{t=0})$ et $\ln(1-C_{M,t}^f/C_{M,PIM})$ en fonction du temps.

D'après le tracé $\ln(C_{t=h}/C_{t=0})$ en fonction du temps La figure III.14 montre les résultats de **1er** cycle (10 h chacun) d'extraction et de régénération, la performance d'extraction du MIP contenant aliquat336 (15%, 20%, 30%) a diminué de manière significative, dans l'analyse les courbes de $(C/C^0) = f(t)$ est plus prononcée dans la membrane 30% d'aliquat 336 par rapport aux autres membranes d'où on constate que la courbe de $\ln(C/C^0)$ c'est des droites linéaires, on observe une diminution de la membrane 30% et plus remarquable.

Pour la solution d'alimentation (Fig. III.14), Ces résultats démontrent le potentiel de la PIM à base d'aliquat336 développé dans cette étude pour la séparation sélective de Cr(VI) à partir d'une solution aqueuse acide.

Dans l'expérience de régénération à l'interface PIM (solution réceptrice) pour permettre la réextraction de Cr(VI), en traçant $(1-(C_{t=h}/C_{t=0})) = f(t)$ et $\ln(1-C_{M,t}^f/C_{M,PIM})$ en fonction du temps la figure III.15 montre les résultats on constate que la membrane 2 qui contient 15% d'aliquat 336 a une faible diminution que le teneur d'aliquat336 (20% et 30%)

Sur cette base on peut conclure que la PIM contenant du P4/30% d'aliquat336 en raison de la forte affinité pour le chrome(VI), en conséquent, le complexe Cr(VI) P4/aliquat336 sera plus hydrophile et donc facile à dissocier au niveau de PIM. [82]

Les attractants type aliquat336 étudiés qui permettent l'extraction et la rétro-extraction de Cr(VI) dans les conditions modérées, devraient convenir comme porteur de régénération PIM du Cr(VI). [82]

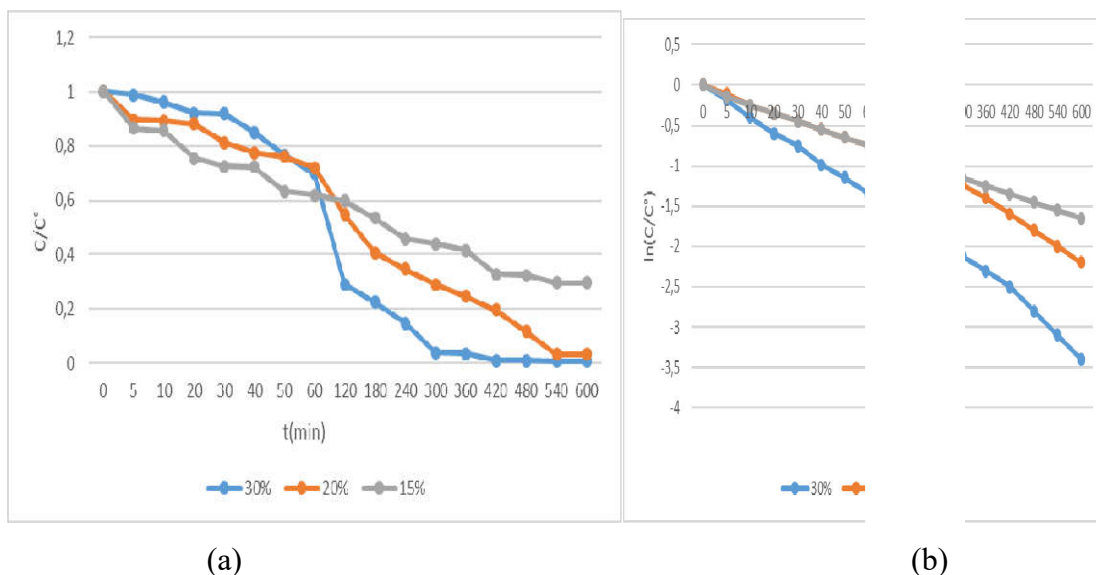


Figure III.14 : (a) Concentrations transitoires normalisées de Cr(VI) dans la solution d'alimentation pendant l'expérience d'extraction par MIP, (b) Graphiques cinétiques de l'extraction PIM de Cr (VI).

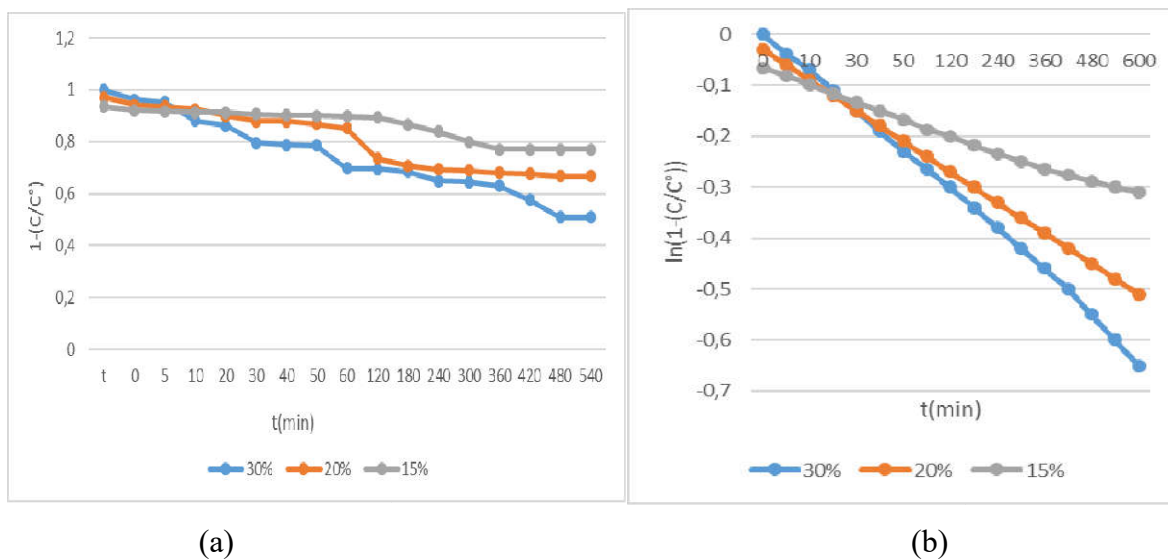


Figure III.15 : (a) Concentrations transitoires normalisées de Cr(VI) dans la phase réceptrice pendant l'expérience de régénération par MIP, (b) Graphiques cinétiques de régénération PIM de Cr (VI).

Conditions expérimentales : Composition des MIPs à base de polymère - 15 % en poids d'aliquat 336, 20 % en poids de P3 et 30 % en poids de P4, surface : 20cm^2 , concentration initiale en Cr(VI) est 10mg/l .

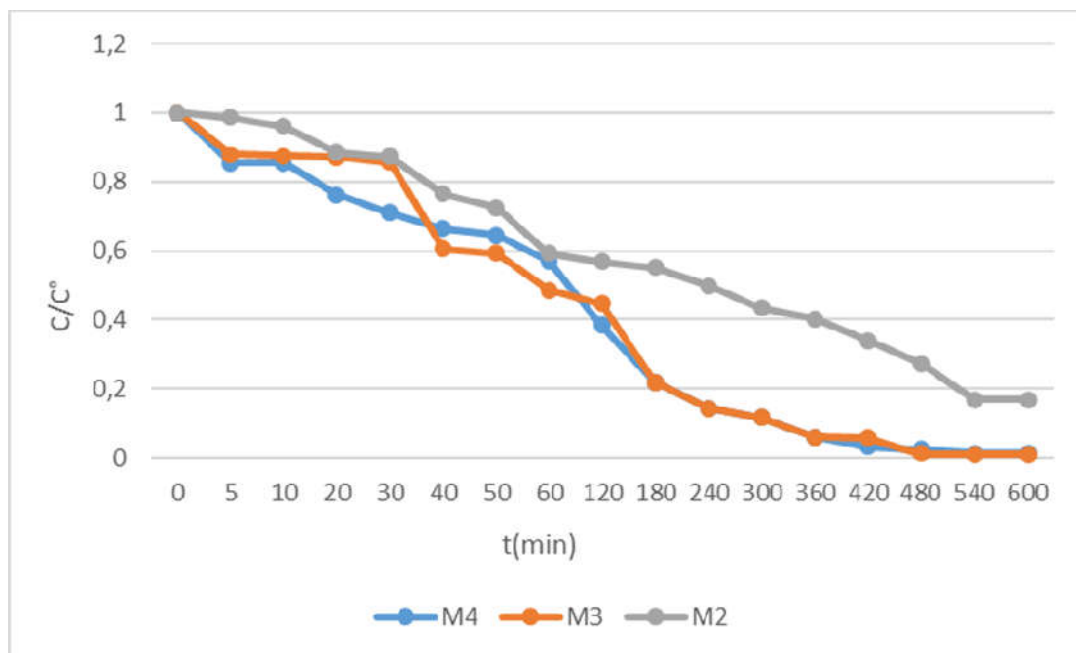
III.2.8. Stabilité membranaire

L'effet de stabilité de la structure moléculaire du support [91]. Ainsi, dans cette étude, la stabilité des PIM contenant d'aliquat336 a été examinée sur la base d'expériences de réutilisation des membranes afin de clarifier l'influence de la structure moléculaire du support.

L'influence de la structure moléculaire des transporteurs. Bonggotgetsakul et al. ont réalisé 5 cycles d'extraction et de réextraction pour étudier la stabilité des MIP en supposant que la détérioration de la performance de la membrane était une indication de l'instabilité [92] ; Nous avons donc adopté la même approche pour étudier la stabilité de la PIM.

La figure III.16 montre les résultats de 2 cycles (10 h chacun), la performance d'extraction des PIMs contenant (P3/20%aliquat336) et (P4/30%aliquat336) en le même profil presque de décroissance, en ce que concerne (P2/15%aliquat336) a diminué de manière significative.

Après le 2ème cycle alors que la diminution de l'efficacité de la rétro-extraction du PIM à base d'aliquat336 était insignifiante (Fig. III.17).



30 20 15 (a)

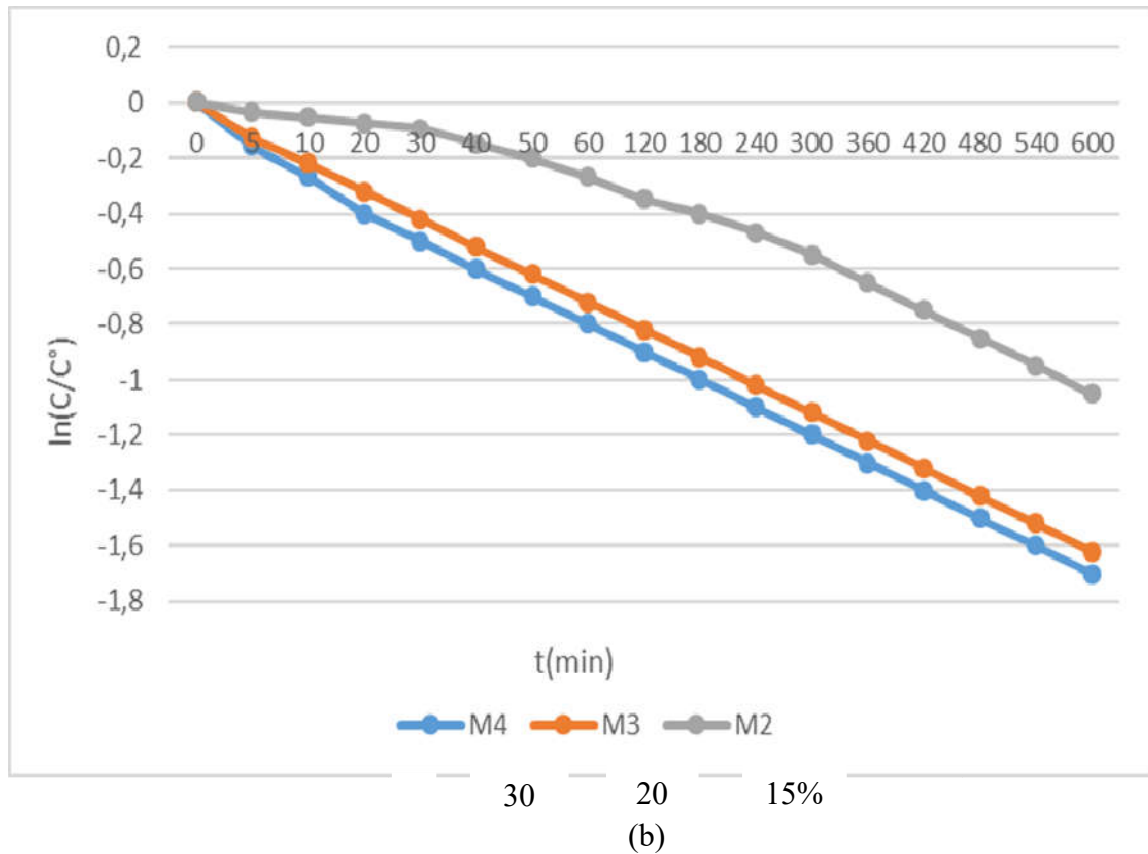
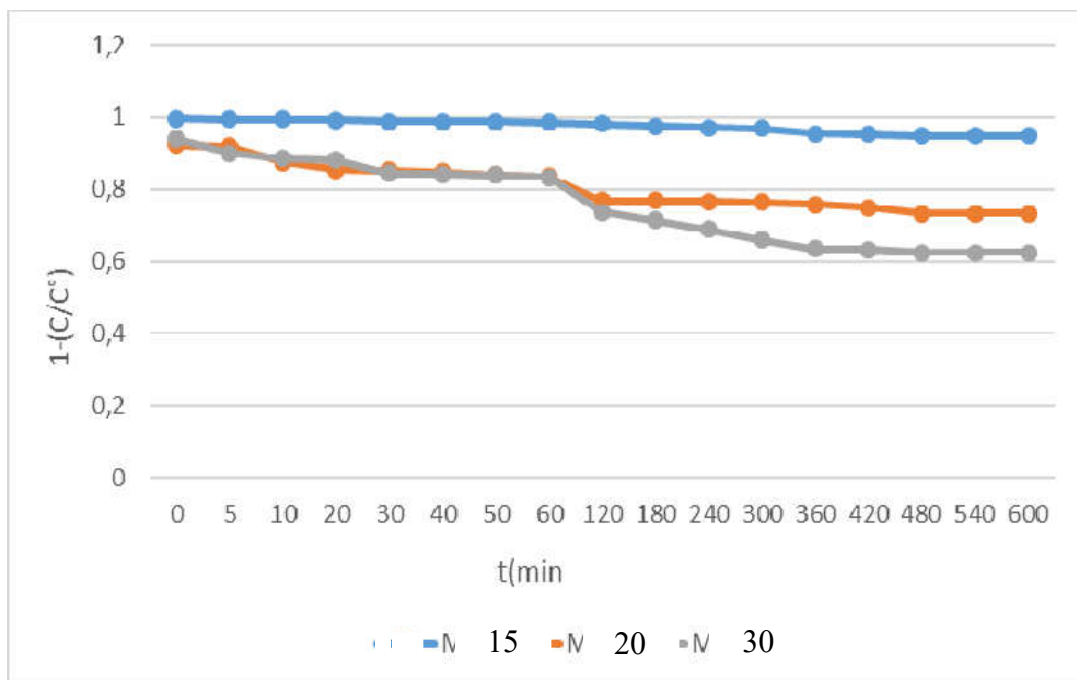
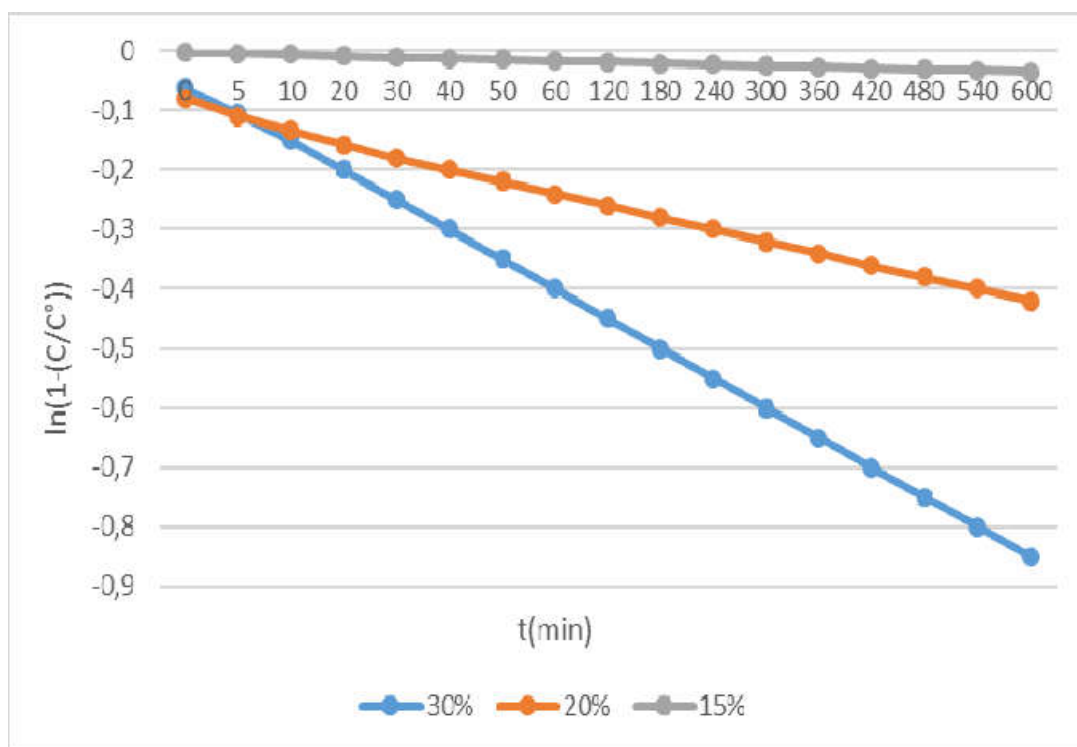


Figure III.16 : (a) Concentrations transitoires normalisées de Cr(VI) dans la solution d'alimentation de deuxième cycle pendant l'expérience d'extraction par MIP, (b) Graphiques cinétiques de l'extraction PIM de Cr (VI).



(a)



(b)

Figure III.17 : (a) Concentrations transitoires normalisées de Cr(VI) dans la phase réceptrice de deuxième cycle pendant l’expérience de régénération par MIP, (b) Graphiques cinétiques de régénération PIM de Cr (VI).

III.2.9. Constante de vitesse d’extraction $K(h^{-1})$:

Les valeurs des constantes de vitesse d'extraction de premier ordre des deux cycles (k_{ex}) ont été calculées, énumérées dans le tableau 3.

Tableau III. 3 : Constante de vitesse pour le premier cycle d’extraction de Cr(VI) par

PIM composition	$K_{ext}(h^{-1})$
P2/15aliquat336	0.000045
P3/20aliquat336	0.00005
P4/30aliquat336	0.0001

l’aliquat 336 dans les différents teneurs

Tableau III.4 : constante de vitesse pour le deuxième cycle d'extraction de Cr(VI) par l'aliquat 336 dans les différents teneurs

PIM composition	$K_{\text{ext}}(h-1)$
P2/15aliquat336	0.000028
P3/20aliquat336	0.000045
P4/30aliquat336	0.000048

En remarquant que la constant d'extraction augment dans l'ordre :

$$P2/\text{aliquat336} < P3/\text{aliquat336} < P4/\text{aliquat336}$$

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est l'étude d'extraction et de réextraction du Cr(VI) par les membranes polymères à inclusion pour but de la stabilité et la résistance de notre membrane ; Une optimisation des différents paramètres pouvant influencer sur les performances de l'extraction et la réextraction du Cr(VI) par la méthodologie des plans d'expériences a été réalisée.

Les membranes utilisées ont été élaborées par la méthode d'évaporation de solvant (chloroforme) ; Le transporteur Aliquat336 a été ajouté comme additif et piégé dans la membrane à différentes teneurs selon les rapports (P/Aliquat336) suivants : P1 (10g) ; P2 (0.85g/15%) ; P3 (0.8g/20%) ; P4 (0.7g/30%).

Les membranes élaborées ont été caractérisées par quelques techniques d'analyse, à

Savoir : l'angle de contact, spectrophotométrie infrarouge, DRX. Les résultats obtenus par la DRX nous permettent de conclure que l'addition de l'extractant (15%, 20%, 30%) induit à la diminution de la cristallinité de nos membranes.

- Les résultats donnés par les analyses l'infrarouge révèlent la présence liaison O-H à une bande d'élongation située à 3391 cm^{-1} dans les membranes dopées du liquide ionique témoignant la présence d'une certaine quantité de molécules d'eau piégés dans l'Aliquat 336.

Par contre après l'ajout nous avons remarqué que on a les mêmes pics avant et après l'ajout d'aliquat336 l'apparition de la première pic aux alentours de 3020 cm^{-1} permettant de repérer le groupement C-H ; des groupements chimique caractéristiques de la liaison CH_2 à une bande d'absorption située à 2853-2915 cm^{-1} et des groupements chimiques caractéristiques de la liaison cycle benzénique à une bande d'absorption situé entre 1449 à 1493 cm^{-1} et présente une bande vers 688 cm^{-1} ..etc. et ce que concerne l'angle de contact en constate que la présence de liquide ionique la membrane deviennent plus hydrophile.

L'étude des différents paramètres influents l'extraction et réextraction du Cr(VI) dans la phase source et réceptrice respectivement a était faite ; les facteurs ont été choisi pour chaque cycle telle que : la concentration, le rendement, $\ln(C/C^\circ)$, $\ln(1-(C/C^\circ))$.

Pour la phase source

- Les résultats montrent quand on a un pourcentage important de teneur d'Aliquat336 signifié une bonne extraction et de réextraction de chrome (VI) et un excellent rendement.

-La concentration du Cr(VI) et un important de teneur d'Aliquat336 ont des effets positifs sur le rendement d'extraction du Cr(VI) dans la phase source.

- Pour la phase réceptrice

Pour l'étude de l'efficacité de réextraction du Cr(VI) dans la phase réceptrice nous avons

Choisit trois facteurs : la concentration, le rendement, $\ln(1-(C/C^0))$.

-les facteurs de teneur d'aliquat336 et [NaOH] a un effet positif sur le rendement de

Réextraction du Cr(IV) dans la phase réceptrice.

- Le rendement de réextraction du Cr(VI) dans la phase réceptrice est maximal pour une

Valeur de 99% quand le teneur d'aliquat336 a 30%.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] J.HADDAOUI, Propriétés complexantes, extractantes et de transport des calix[4]arènes couronnes diamides en conformation cône vis-à-vis des cations alcalins, Thèse du doctorat en chimie, Université Louis Pasteur de Strasbourg,(2014)
- [2] M. Ater, A. Hakmaoui, N. Ait ali, Evaluation du potentiel en phytoremédiation demacrophytes utilisés en épuration des eaux usées. Université Abdelmalek Essaâdi, Maroc, (2009).
- [3]O.KebicheSenhadji, S. Sahi, N. Kahloul, S. Tingry, M. Benamor, P. Seta, (2008), Journal of Sciences &Technologie, 27, 43-50.
- [4]Dj.Begrache, Elaboration de membranes d'affinité pour la récupération du Chrome hexavalent, mémoire de magister en chimie de l'environnement, Université Mouloud Mammeri,Tizi-Ouzou, (2011).
- [5] X.J. Yang, A.G. Fane, S. Mac-Naughton, Removal and recovery of heavy metals from Wastewaters by supported liquid membranes, Water science and technology. 43 (2001) 341-348.
- [6] Technologies organisationnelles et d'accompagnement, Procédés de séparation membranaire, Fiche Technologie-clé n 133 Version 3, consultable via <http://www.evariste.org/100tc/1996/f133.html>.
- [7] H. Strathmann, L. Giorno, E. Diorlo, An Introduction to membrane science and Technology, Institute on membrane technology, Roma (2006).
- [8] A. Arzate, Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire, centre de recherche, de développement et de transfert technologique (Qebec), (2008).
- [9] M. Metaiche, Technologie Membranaire, Université de Bouira. Algérie (2014).
- [10] BRAHMI Wissam, HACHEMI Samira. Extraction de Cr(VI) par des membranes polymériques à inclusion à base de PVC/Aliquat336. Université A. MIRA – BEJAIA,2018.
- [11] Technologies organisationnelles et d'accompagnement, Procédés de séparation membranaire, Fiche Technologie-clé n 133 Version 3, consultable via <http://www.evariste.org/100tc/1996/f133.html>.

- [12] J.P.Brun, Procédés de séparation par membrane édition Masson (1998) 88 – 136.
- [13] C.J. Brinker, R. Schgal, S.L. Hietala, R. Deshpande, D.M. Smith, D. Loy, C.S. Ashley, Sol-gel strategies for controlled porosity inorganic materials. *Journal of Membrane Science*, (1994) 85-102.
- [14] L. Cot, C. Diawara, Les cahiers de l'école STM « sciences et technologies à membranes, « Membrane et Santé ; Membrane et Eau ; Membrane et Industrie » Alger, Algérie, Novembre (2006) 18-20.
- [15] E. Moamer, Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur à disques tournants. Thèse doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rouen, 2011.
- [16] M. Metaiche, Technologie Membranaire, Université de Bouira. Algérie (2014).
- [17] N.Boucif, Modélisation et simulation de contacteurs membranaires pour les procédés d'absorption de gaz acides par solvant chimique, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, France, 2012.
- [18] J.M.Berland, C.Juery, Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Office International de l'eau(SNIDE), France, 2002.
- [19] Alain MAUREL, Techniques séparatives à membranes : Considérations théoriques, Techniques de l'ingénieurs, J2 790, p.1-23, 1988.
- [20] J.M.Berland, C.Juery, Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Office International de l'eau(SNIDE), France, 2002.
- [21] L. Cot, C. Diawara, Les cahiers de l'école STM « sciences et technologies à membranes, « Membrane et Santé ; Membrane et Eau ; Membrane et Industrie » Alger, Algérie, Novembre (2006) 18-20.
- [22] E. Moamer, Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur à disques tournants, Thèse de doctorat, INSA de Rouen, (2011).

- [23] I. Ait Khaldoun, Optimisation du transport des cations Cu(II), Zn(II) et Cd(II) par le Tri-n-Butyle phosphate (TBP) à travers les membranes d'affinité, Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 29 décembre (2011).
- [24] J. Draxler, R. Marr, Phenomenon and Industrial Application, Part I, Chem, Eng. Process, 20 (1986) 319-329.
- [25] Z. Ykene. Transport facilité des cations Zn⁺² et Cd⁺² à travers une membrane liquide Supportées (MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP). Thèse de magister. Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2011.
- [26] N. Taoualit, Contribution à l'étude de l'extraction liquide gel de l'agent, Mémoire de Magister, Université de Blida (1999).
- [27] M.I.G.S. Almeida, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs), Journal of Membrane Science. 415–416 (2012) 9–23.
- [28] L.D. Nghiem, P. Mornane, I.D. Potter, J.M. Perera, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion Membranes (PIMs), Journal of Membrane Science. 281 (2006) 7–41.
- [29] M.I.G.S. Almeida, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Polymer inclusion membranes (PIMs) In chemical analysis - A review, Analytica Chimica Acta. 987 (2017) 1–14.
- [30] R. Jha, M.D. Rao, A. Meshram, H.R. Verma, K.K. Singh, Potential of polymer Inclusion membrane process for selective recovery of metal values from waste printed circuit boards: A review, Journal of Cleaner Production. 265 (2020) 121621.
- [31] B. Keskin, B. Zeytuncu-Gökoğlu, I. Koyuncu, Polymer inclusion membrane Applications for transport of metal ions: A critical review, Chemosphere. 279 (2021) 130604.
- [32] BELLOUL Ilham, GARAOUN Yousra. Extraction des ions Cr(VI) et Cadmium(II) par des membranes polymère à inclusion. Université A. MIRA – BEJAIA, 2021.

- [33] O. Kebiche-Senhadji, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor, Selective extraction of Cr(VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat 336) as carrier, *Desalination*. 258 (2010) 59–65.
- [34] F. Sellami, O. Kebiche-Senhadji, S. Marais, N. Couvrat, K. Fatyeyeva, Polymer inclusion membranes based on CTA/PBAT blend containing Aliquat 336 as extractant for removal of Cr(VI): Efficiency, stability and selectivity, *Reactive and Functional Polymers*, 139 (2019) 120-132
- [35] Y. O'Bryan, R.W. Cattrall, Y.B. Truong, I.L. Kyrtziz, S.D. Kolev, The use of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) for the preparation of polymer inclusion membranes. Application to the extraction of thiocyanate, *Journal of Membrane Science*. 510 (2016) 481–488.
- [36] A. Salima, K.-S. Ounissa, M. Lynda, B. Mohamed, Cationic dye (MB) removal using polymer inclusion membrane (PIMs), *Procedia Engineering*. 33 (2012) 38–46.
- [37] M. Matsumoto, Y. Murakami, K. Kondo, Separation of 1-butanol by pervaporation using polymer inclusion membranes containing ionic liquids, *Solvent Extr. Res. Dev. - Jpn* 18 (2011) 75–83, (n.d.).
- [38] A.J. Mwakalesi, I.D. Potter, Targeting of cationic organic pesticide residues using polymer inclusion membranes containing anacardic acid from cashew nut shell liquid as a green carrier, *Journal of Water Process Engineering*. 43 (2021) 102222.
- [39] A.J. Mwakalesi, I.D. Potter, Removal of picloram herbicide from an aqueous environment using polymer inclusion membranes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8 (2020) 103936.
- [40] A. Olasupo, F.B.M. Suah, Recent advances in the removal of pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds in the aquatic system: A case of polymer inclusion membranes, *Journal of Hazardous Materials*. 406 (2021) 124317.
- [41] M.I.G.S. Almeida, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Polymer inclusion membranes (PIMs) in chemical analysis - A review, *Analytica Chimica Acta*. 987 (2017) 1–14.
- [42] B. Kuswandi, F. Nitti, M.I.G.S. Almeida, S.D. Kolev, Water monitoring using polymer inclusion membranes: a review, *Environ Chem Lett*. 18 (2020) 129–150.

- [43] M.I.G.S. Almeida, C. Chan, V.J. Pettigrove, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Development of a passive sampler for Zinc(II) in urban pond waters using a polymer inclusion membrane, *environmental Pollution*. 193 (2014) 233–239.
- [44] M.I.G.S. Almeida, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Polymer inclusion membranes (PIMs) in chemical analysis - A review, *Analytica Chimica Acta*. 987 (2017) 1–14.
- [45] Saad saoud Fairouz, Nouvelles membranes polymères à inclusion ; application au transport facilité de l'uranium et du molybdène, Mémoire de magister, Université d'Alger, 2009., (n.d.).
- [46] I. Ait Khaldoun, Optimisation du transport des cations Cu(II), Zn(II) et Cd(II) par le Tri-n-Butyle phosphate (TBP) à travers les membranes d'affinité, Mémoire de magister, Université de Tizi-Ouzou, 2011., (n.d.).
- [47] C. Fontàs, R. Tayeb, M. Dhahbi, E. Gaudichet, F. Thominet, P. Roy, K. Steenkeste, M. P. Fontaine-Aupart, S. Tingry, E. Tronel-Peyroz, P. Seta, Polymer inclusion membranes : The concept of fixed sites membrane revised, *J. Membr. Sci.* 290 (2007) 62–72.
- [48] E.R. de San Miguel, M. Monroy-Barreto, J.C. Aguilar, A.L. Ocampo, J. de Gyves, Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: Dependence of membrane properties and transport profiles on the weight and volume fractions of the components, *Journal of Membrane Science* 379 (2011) 416–425.
- [49] Ferhat SELLAMI. Thèse doctorat : Elaboration et caractérisation de nouvelles membranes réactives destinées à la récupération et à la séparation d'ions métalliques toxiques - cas du Cr(VI). Université A. MIRA – BEJAIA, 2018/2019.
- [50] J.S. Gardner, J.O. Walker, J.D. Lamb, Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes, *J. Membr. Sci.* 229 (2004) 87-93.
- [51] C.A. Kozłowski, W. Walkowiak, Transport of Cr(VI), Zn(II), and Cd(II) ions across polymer inclusion membranes with tridecyl(pyridine) oxide and tri-n-octylamine, *Sep. Sci. Technol.* 39 (2004) 3127-3141.
- [52] Y.M. Scindia, A.K. Pandey, A.V.R. Reddy, S.B. Manohar, Selective preconcentration and determination of chromium(VI) using a flat sheet polymer inclusion sorbent:

Potential Application for Cr(VI) Determination in Real Samples, *Anal.Chem.* 74 (2002) 4204-4212.

[53] Y. O'Bryan, Y.B. Truong, R.W. Cattrall, I.L. Kyrtzis, S.D. Kolev, a new generation of highly stable and permeable polymer inclusion membranes (PIMs) with their carrier immobilized in a crosslinked semi-interpenetrating polymer network. Application to the transport of thiocyanate, *J.Membr. Sci.* 529 (2017) 55-62.

[54] L.L. Zhang, R.W. Cattrall, M. Ashokkumar, S.D. Kolev, On-line extractive separation in flow injection analysis based on polymer inclusion membranes: A study on membrane stability and approaches for improving membrane permeability, *Talanta.* 97 (2012) 382-387.

[55] G. Salazar-Alvarez, A.N. Bautista-florer, E.R. de San Miguel, M. Muhamed, J. de Gyves, Transport characterisation of a PIM system used for the extraction of Pb(II) using d2ehpa as carrier, *J. Membr. Sci.* 250 (2005) 247-257.

[56] H. Matsuoka, M. Aizawa, S. Suzuki, Uphill transport of uranium across a liquid membrane, *J. Membr. Sci.* 7 (1980) 11-19.

[57] M. O'Rourke, N. Duffy, R.D. Marco, I. Potter, Electrochemical Impedance Spectroscopy - A simple Method for the characterization of polymer inclusion Membranes Containing Aliquat 336, *Membranes.* 1 (2011) 132-148.

[58] M.I. Vázquez, V. Romero, C. Fontàs, E. Antico, J. Benavente, Polymer inclusion membranes (PIMs) with the ionic liquid (IL) Aliquat 336 as extractant: effect of base polymer and IL concentration on their physical-chemical and elastic characteristics, *J. membr. Sci.* 445 (2014) 312-319.

[59] A. Kaya, C. Onac, H.K. Alpoguz, S. Agarwal, V.K. Gupta, N. Atar, A. Yilmaz, Reduced graphene oxide based a novel polymer inclusion membrane: Transport studies of Cr(VI), *J.Mol.liq.* 219 (2016) 1124-1130.

[60] W. Yoshiada, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, M. Goto, Selective transport of scandium(III) across polymer inclusion membranes with improved stability which contain an amidic acid carrier, *J. Membr. Sci.* 572 (2019) 291-299.

- [61] P.I.U.M.I.P. PIM, I. ALAMINA, Z.Lo , E.K.I.V. RAZTOPIN, Preparation and application of polymer inclusion membranes (PIMs) including alamine 336 for the extraction of metals from an aqueous solution, *Mater. Tehnol.* 48 (2014) 791-796.
- [62] R. Guell, E. Antico, S.D. Kolev, J. Benavente, V. Salvado, C. Fontas, Development and characterization of polymer inclusion membranes for the separation and speciation of inorganic As species, *J. Membr. Sci.* 383 (2011) 88-95.
- [63] B. Emilie. Gestion des chlorures de métaux lourds : stabilisation d'un phosphate d'étain dans un vitrifié silicaté, thèse de doctorat, université des sciences et technologies de Lille, 2004.
- [64] H. Boukrah. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, mémoire de magister, université 20 août 1955 Skikda, 2008.
- [65] H. Saouli. Etude de l'influence des paramètres opératoires sur le rendement de rétention de métaux lourds sur des phosphates de calcium, mémoire de magister, université Mouloud Mammeri- Tizi-Ouzou.
- [66] F. Ramade. *Ecotoxicologie*, 2^{ème} Edition, Paris, Masson, 1979.
- [67] I. Marzouk Trifi. Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, thèse de doctorat, Tunis, 2012.
- [68] S.I. Shupak, *Environment, health perspective*, (1991) 92.
- [69] A. Leonard, R.M. Lauwerys. Carcinogenicity and mutagenicity of chromium, *Mutation Research*, 76 (1980) 227–239.
- [70] T. Norseth. The carcinogenicity of chromium, *Environmental Health Perspectives*, 40 (1981) 121- 130.
- [71] I.Y.R. ADAMSON and D.H. BOWDEN. *The type II cell as progenitor of alveolar epithelial regeneration. Cytodynamic study in mice after exposure to oxygen*, *Lab. Invest.* 30(1974) 35–42.
- [72] E. Vaiopoulou , P. Gikas. Effects of chromium on activated sludge and on the performance of wastewater treatment plants, A review, *Water Research*, 46 (2012) 549 -570.

- [73] IKhlass Marzouk Trifi, thèse « étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée », université Paris-Est, décembre 2012.
- [74] F. Sellami, O. Kebiche-Senhadji, S. Marais, L. Colasse, K. Fatyeyeva, Enhanced removal of Cr(VI) by polymer inclusion membrane based on poly(vinylidene fluoride) and Aliquat 336, *Separation and Purification Technology*. 248 (2020) 117038.
- [75] G. Charlot. *Chimie analytique Quantitative*, Tomel, Ed Masson, (1974).
- [76] O. HEITZSCH. K. Gloe. H.Stephane et E. weber, *solv ,Extr .Ion. Exch.* 12, p475-496, (3) (1994).
- [77] O. Arous, thèse de Magister, USTHB, (2000).
- [78] A. Gherrou, thèse de Magister, USTHB. (1997).
- [79] J-P.Brun, *Procédés de séparation par membrane*, 1989.
- [80] BELLOUL Ilham, GARAOUN Yousra, mémoire fin d'étude « extraction des ions chrome (VI) et cadmium (II) par des membranes polymères à inclusion », Université A. MIRA – BEJAIA, october 2021.
- [81] F. Sellami, O. Kebiche-Senhadji, S. Marais, N. Couvrat, K. Fatyeyeva, Polymer inclusion membranes based on CTA/PBAT blend containing Aliquat 336 as extractant for removal of Cr(VI): Efficiency, stability and selectivity, *Reactive and Functional Polymers*. 139 (2019) 120–132.
- [82] Wataru Yoshidaa, Yuzo Babaa, Fukiko Kubotaa, Spas D. Kolevb, Masahiro Goto, article Selective transport of scandium(III) across polymer inclusion membranes with improved stability which contain an amic acid carrier », école supérieure d'ingénierie, université de Kyushu, 2019.
- [83] Pr Jean-François Nicoud, Licence MPC L3 S5 « PRINCIPES De SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE », Université de Strasbourg.
- [84] CHAPITRE 1 « Spectrophotomètre UV-visible », SORDALAB| PARC SUDESSOR - 15 Avenue des Grenots - 91150 ETAMPES – France.

[85] site LPC, « spectromètre infrarouge à transformée de fourier ».

[86] site SCRIBD, « angle de contact ».

[87] Wankasiet al. Article dans asian journal de chimiste « Comparative study of polystyrene and polymethylmethacrylate waste as adsorbents for sorption of Pb²⁺ from aqueous solution ». Janvier 2014.

[88] LIMAM Louiza, SALHI Kamilia, « Fonctionnalisation du polystyrène par l'acide oléique et application dans l'extraction de la fuchsine basique en solution aqueuse, Université A. M. OULHADJ – Bouira, 2018.

[89] Bassidi Diawara, Propriétés barrières de films de polycarbonate modifiés par plasma froid, par dispersion de charges et par mélanges de polymères, thèse de doctorat, université de Rouen Normandie, 2019.,.

[90] C.-V. Gherasim, G. Bourceanu, R.-I. Olariu, C. Arsene, A novel polymer inclusion membrane applied in chromium (VI) separation from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials. 197 (2011) 244–253.

[91] F. Tomás-Alonso, A.M. Rubio, M. Giménez, A.P. de los Ríos, M.J. Salar-García, V.M. Ortiz-Martínez, F.J. Hernández-Fernández, Influence of ionic liquid composition on the stability of polyvinylchloride-based ionic liquid inclusion membranes in aqueous solution, AIChE J. 63 (2017) 770–780.

[92] Y.Y.N. Bonggotgetsakul, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Recovery of gold from aqua regia digested electronics scrap using a poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene) (PVDF-HFP) based polymer inclusion membrane (PIM) containing Cyphos® IL 104, J. Membr. Sci. 514 (2016) 274–281.

Table des matières

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Sommaire	
Introduction générale.....	1
Chapitre I: Partie bibliographique	
I. Généralités sur les membranes.....	4
I.1. Définition d'une membrane	4
I.2. Classification des membranes.....	4
I.2.1. Selon la structure.....	5
a) Membranes poreuses	5
b) Membranes denses	5
I.2.2. Selon la nature.....	6
a) Les membranes solides	6
b) Les membranes liquides.....	7
I.3. Choix de la membrane liquide	8
I.4. Caractéristiques et performances des membranes	8
I.4.1. La perméabilité	8
I.4.2. La sélectivité	8
I.4.3. Durée de vie	9
I.5. Modules supportant les membranes.....	9
I.5.1. Les modules plans.....	9
I.5.2. Les modules tubulaires	10
I.5.3. Les modules spiraux	10

I.5.4. Les modules à fibres creuses.....	11
I.6. Choix d'un module	11
I.7. Classification des techniques membranaires (condition isothermes)	12
I.7.1. Osmose Inverse (OI)	12
I.7.2. Nano filtration (NF)	12
I.7.3. Ultrafiltration (UF).....	12
I.7.4. Microfiltration (MF)	13
I.8-Comparaison entre les techniques membranaires [9]	14
I.9. Les avantages membranaires	15
II. Les membranes liquides	15
II.1. Définition.....	15
II.2. Les différents types des membranes liquides	15
II.2.1. Membranes liquides volumiques (MLV)	15
II.2.2. Membranes liquides à émulsion	16
II.2.3. Membranes liquides supportées (MLS).....	17
II.2.4. Les membranes polymères à inclusion ou plastifiées (MPI).....	17
II.2.4.1. Constituants d'une membrane polymère à inclusion.....	18
II.3. Applications des membranes polymères à inclusion.....	21
II.3.1. Extraction d'ions métalliques	21
II.3.2. Extraction de petites molécules organiques.....	22
II.3.3. Analyses et détection	22
II.4. Mécanisme de Transport à travers une membrane polymère à inclusion.....	23
II.5. Paramètres influençant le transport	25
II.6. Les caractéristique physico-chimique des membranes polymère à inclusion	25
II.7. La stabilité des PIMs	26
II.7.1. Nature du support polymère	26
II.7.2. Nature des phases aqueuses sources et réceptrices.....	27

II.7. 3. La miscibilité des composants liquides de la membrane avec la matrice de polymère et leur solubilité dans l'eau	27
II.7.4. Balance hydrophile/hydrophobe de la membrane et la nature chimique du transporteur.....	27
II. Généralités sur les métaux lourds	28
II.1. Définition.....	28
II.2. Toxicité des métaux lourds.....	28
III. Généralités sur le chrome	29
III.1 Historique	29
III.2. Applications industrielles du chrome	29
III.3. Toxicité du chrome.....	30
III.4. Propriétés physico-chimiques du chrome	30

Chapitre II: Matériel et méthodes

II. Matériels et méthodes	33
II-1. Dosage du chrome	33
II-1-1. Les méthodes d'analyses.....	34
II-1-2. Choix de la longueur d'onde.....	35
II-1-3. Etablissement de la courbe d'étalonnage	35
II. 2. Extraction et transport du Cr(VI).....	36
II.2.1. Réactifs utilisés.....	36
II.2.2. Membrane polymère à inclusion	36
II.2.2.1. L'extractants (Transporteur).....	36
II.2.2.2. Support polymère	37
II.3. Les paramètres d'aliquat 336.....	37
II.4. Les solvants	38
II.5. Préparation des membranes	38
II.6. Tests d'extraction	40
II.6.1. Test de stabilité des membranes	41

II.6.2. Protocole de réalisation des expériences d'extraction.....	41
II.6.3. Protocole de réalisation des expériences de récupération (régénération).....	42
II.6.4. Calcul des facteurs de modèle	42
II.7. Techniques d'analyses et de caractérisation des membranes	43
II.7.1. Spectrophotométrie UV-Visible	43
II.7.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	44
II.7.3. La diffraction des rayons X (DRX)	45
II.7.4. Mesures des angles de contact.....	46
Chapitre III: Résultats et discussions	
III.1. Caractérisation des membranes	49
III.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)	49
III.1.2. Spectroscopie Infra Rouge	51
III.2. Les applications des membranes	54
III.2.1. Les Membranes Polymères à Inclusions (MPI)	54
III.2.2. Le test de stabilité des membranes	55
III.2.3. Optimisation de la composition de la membrane	56
III.2.4. Extraction du Cr(VI)	57
III.2.4.1. Effet de la teneur en Aliquat 336	57
III.2.5. Régénération du Cr(VI).....	58
III.2.5.1. Effet de la teneur en régénération (Aliquat336).....	59
III.2.6. Étude de stabilité des PIMs (répétition de cycles)	60
III.2.7. Extraction et rétro-extraction de Cr(VI).....	61
III.2.8. Stabilité membranaire	63
III.2.9. Constante de vitesse d'extraction $K(h^{-1})$:	65
Conclusion générale	68
Références bibliographiques	71
Table des matières	

Résumé

Le Chrome est un métal qui peut exister dans différents états d'oxydation. Le Cr(VI) La forme hexavalente, que l'on retrouve dans les rejets industriels, est très toxique et très soluble dans l'eau, qui se trouve rarement de façon naturelle dans l'environnement. Ce travail s'inscrit dans l'objectif d'étudier l'élaboration et la caractérisation de membranes réactives dites membranes polymères à inclusion (PIMs) pour l'extraction et réextraction du Cr(VI) à base de polymère/Aliquat336 à différents teneurs en milieux aqueux. En raison de leur haute perméabilité, sélectivité et durée de vie améliorée.

Dans un premier temps, nous avons élaborés plusieurs membranes et les a caractérisées par : la DRX, angle de contact et l'IR.

Dans un second temps, nous avons étudié des différents paramètres à savoir la concentration corrigée de Cr(VI) et la cinétique d'extraction et de réextraction ainsi que leurs interactions sur le rendement du Cr(VI).

Mots clés : membrane polymère à inclusion (PIMs), polymère de base, l'extractant (aliquat336), Cr(VI), extraction et réextraction.

Abstract

Chromium is a metal that can exist in different oxidation states. Cr(VI) The hexavalent form, found in industrial waste, is very toxic and very soluble in water, which is rarely found naturally in the environment. The objective of this work is to study the development and characterization of reactive membranes called Polymeric inclusion membranes (PIMs) for the extraction and re-extraction of Cr (VI) based on polymer/Aliquat336 at different contents in aqueous media. Due to their high permeability, selectivity and improved lifetime. In a first step, we elaborated several membranes and characterized them by : DRX, contact angle and IR. In a second step, we studied the different parameters, namely the corrected concentration of Cr(VI) and the extraction and re-extraction kinetics as well as their interactions on the yield of Cr(VI).

KeyWords: inclusion polymer membrane (MIPs), base polymer, the extractant (aliquat336), Cr(VI), extraction and re-extraction.

ملخص

الكروم معدن يمكن أن يوجد في حالات أكسدة مختلفة. Cr (VI) شكل سداسي التكافؤ ، الموجود في النفايات الصناعية ، شديد السمية وقابل للذوبان في الماء ، ونادرًا ما يحدث بشكل طبيعي في البيئة. هذا العمل جزء من هدف دراسة تطور وتوصيف الأغشية التفاعلية المسماة إدراج أغشية البوليمر (PIMs) لاستخراج وإعادة استخلاص Cr (VI) بناءً على البوليمر / Aliquat336 في محتويات مختلفة في الوسط المائي. بسبب النفاذية العالية والانتقائية وتحسين العمالاتقاضي.

أولاً، قمنا بتطوير العديد من الأغشية وميزتها ب: XRD وزاوية التلامس والأشعة تحت الحمراء. في الخطوة الثانية، درسنا متغيرات مختلفة، وهي التركيز المصحح لـ Cr (VI) وحركية الاستخلاص وإعادة الاستخلاص بالإضافة إلى تفاعلاتها على محصول Cr (VI) الكلمات المفتاحية: غشاء البوليمر المتضمن (PIMs)، البوليمر الأساسي، المستخلص (aliquat336)، Cr (VI)، الاستخلاص وإعادة الاستخلاص.