

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 des procédés des matériaux

Présenté par

BEZHOUH Nadjjet

IFERSEN Hanane

Thème

**Elaboration et caractérisation de membranes polymériques :
Application pour récupération des métaux lourds**

Soutenue le 06/07/2022

Devant le jury composé de :

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

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciement

Nous remercions avant tout Dieu tout-puissant pour nous avoir donné courage et persévérance tout le long de nos études et dans la vie de manière générale.

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 du jury.

Nous tenons ensuite à remercier chaleureusement monsieur Bouakaz boubkeur seddik, notre promoteur, qui était toujours à notre écoute, nous encourageait et sans qui ce travail n'aurait jamais pu voir le jour.

Une reconnaissance et une gratitude sans fin pour notre Copromotrice, Madame meriem houda, pour nous avoir guidés dans toutes les étapes et pour avoir toujours été là, disponible et prête à satisfaire notre curiosité et à répondre à nos demandes. Nous lui souhaitons beaucoup de succès dans ses recherches ainsi que du bonheur et une bonne santé. Que Dieu soit avec elle dans tout ce qu'elle fait.

Un remerciement au Centre De Recherches physico-chimiques (CRAPC) pour avoir accepté notre demande pour effectuer des analyses de caractérisations qui nous étaient précieuses.

Un remerciement à l'ensemble des techniciens et ingénieur de laboratoire des matériaux organique de l'université de Bejaia particulièrement laboratoire 6.

Nous remercions enfin, tous ceux qui, de près ou de loin, nous ont tendu la main et ont contribué à l'amélioration et à la mise terme de ce projet.

Dédicaces

Je dédie ce travail à tous ceux qui me sont très chers, A mes chers parents, qui m'ont éduqué de la meilleure façon qui soit et qui m'ont fait grandir. Je tiens à leur faire part de ma reconnaissance infinie pour tout ce qu'ils ont sacrifié pour faire de moi la personne que je suis. Longue vie à vous incha'allah.

A mes frères, Hacene et layachi, qui m'ont toujours soutenu, je leurs souhaite beaucoup de réussite, de bonheur et de bonne santé.

A mes sœurs loubna, meriem, fouzia et ma petite farah , pour toutes les épreuves que nous avons endurées et aussi pour toutes les joies que nous avons partagées.

A tous mes adorables amis souad, sarah, Sihem, sabrina , amel ,khadhija , Feriel, Amina qui eux aussi n'ont jamais cessés de m'apporter leur soutien.

À ma binôme, Hanane et sa famille, pour la complicité, le partage et tout le vécu que nous avons enduré et surmonté ensemble.

A l'ensemble de mes enseignants, du primaire jusqu'à ce jour et à tous ceux qui m'ont aidé de près et de loin.

Nadjet

Dédicaces

*Je dédie cet humble et modeste travail avec grand amour, sincérité et fierté à mes tantes, **Hakima** et **Hania**, qui m'ont accompagné par leur prière et leur amour inconditionnel, vous avez toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager vous êtes les rares personnes dans ma vie qui m'ont soutenu à devenir ce que je suis aujourd'hui j'espère qu'un jour je pourrais vous rembourser.*

*Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection envers vous mes tantes, **Farida**, **Djamila**, **Hayat** je vous souhaite tout le bonheur.*

*A mon oncle **Madjid** qui m'a supporté dans mes moments difficiles.*

A la mémoire de mes grands-parents, j'aurais souhaité votre présence en ce moment pour partager ma joie. Vous m'avez toujours fait preuve d'amour et d'affection vous êtes toujours présents dans mon esprit et dans mon cœur. Que vos âmes reposent en paix.

A mes très chers cousins et cousines, merci de m'avoir prêté main forte et me soutenir et me réconforté.

*A mes chères parents et ma petite sœur **Taous**.*

*Et pour mes meilleures copines qui ont rendu ma vie tellement meilleure grâce à leur amitié je ne vous remercie jamais assez ; **Sonia**, **Amel**, **Sabrina**, **Sara**, **Siham**, **Werdia**, **Karima**, **Samira**. **Célia**, **Donia**.*

*A ma très chère binôme **Nadjet**, plutôt une meilleure copine pour sa présence et son soutien moral on a vécu tellement d'aventure depuis tout notre parcours d'étude, tu étais toujours là pour moi que cela soit dans les moments de joie ou de désespoir, merci d'être une amie si merveilleuse pour moi.*

Hanane

LISTE DES ABRÉVIATIONS

PE : polythylène

PA : polyamide

PS: polysulfone

Aliquat 336: Tricaprylmethylammonium chloride (A336)

BBPA : Adipate de bis (1-butylpentyle)

Cr: Chrome

CrO₄²⁻ : Chromate

Cr₂O₇²⁻: Dichromate

CTA: Cellulose triacétate

D2EHPA: Acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique

DPC: Diphenylcarbazine

ELM: Emulsion liquid membrane

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

IR : Infra Rouge

DRX : Diffraction des rayons X

HCrO₄: Hydrogénochromate

NPOE: Nitrophényloctyl ether

NPPE: Nitrophenylpentylether

PIM : Polymer inclusion membrane

PH : Potentiel hydrogène

PVC: Poly (chlorure de vinyle)

MLV : membrane liquide épaisses ou volumique.

PVDF: Polyvinylidene fluoride

SLM: Supported liquid membrane

TAC: 2-(2-thiazolylazo)-p-crésol

TOA: Tri-n-octylamine

Liste des Figures

Chapitre I : synthèse bibliographique

Figure I.1.1 : un schéma simplifié de la filtration sur membrane.	04
Figure I.1.2 : Structure d'une membrane composite.....	06
Figure I.1.3 : schéma d'une membrane liquide supporté MLS(a) et une membrane liquide émulsionnée MLE(b)	06
Figure I.1.4 : configuration générale du module plan.....	08
Figure I.1.5 : module à membrane tubulaire.....	08
Figure I.1.6 : configuration générale du module spirale.....	09
Figure I.1.7 : représentation d'un module membranaire de type fibres creuses.....	09
Figure I.1.8 : exemple d'une membrane liquide épaisse. (a). Pont de Schulmann (tube en U) ; b) cellule avec une cloche tournante	11
Figure I.1.9 : membrane liquide a émulsion.....	11
Figure I.1.10 : exemple de membrane liquide supportée.	12
Figure I.1.11 : évolution des articles publiés sur les membranes polymère a inclusion (y compris revus) du 1967 jusqu'à 208 selon ISIWEB of Knowledge	13
Figure I.1.12 : description schématique du transport facilité à travers une membrane polymère a inclusion.	17

Chapitre II : matériels et méthodes

Figure II.1 : le N-méthyle-N, N-dioctyloctane-l-chlorure d'ammonium.....	27
Figure II.2 : photo d'un appareil d'infrarouge.....	32
Figure II.3 : Forces appliquées sur une goutte de liquide posée sur un solide.....	33
Figure II.3 : Principe de la mesure d'angle de contact.	34
Figure II.4 . Analyses de matériaux par diffraction des Rayon X.	35

Chapitre III : résultats et discussion

Figure III.1 : La figure montre le spectre ATR du polymère synthétisé par la méthode d'échantillonnage.....	37
Figure III.2 : spectre IR des PIMs.....	38
Figure III.3 : schéma de diffractions des rayons X pour la membrane A.....	39
Figure III.4 : diagramme DRX pour les PIMs.....	40
Figure III.5 : angle de contacte d'une gouttelette d'eau sur la membrane A.....	41
Figure III.6 : angle de contacte d'une gouttelette d'eau sur la membrane E.....	42
Figure III.7 : Les membranes utilisées à différentes concentrations.	43
Figure III.10 : Variation de concentration de Cr(VI) en fonction de temps	46
Figure III.13 : variation la concentration de la régénération du Cr(VI) en fonction de temps.....	47
Figure III.10 :Evolution des concentrations du Cr(VI) dans les phases sources et réceptrices pour la membrane D.....	49
Figure III.11 : Evolution des concentrations du Cr(VI) dans les phases sources et réceptrices pour la membrane E.	50
Figure III.12 : La concentration normalisée du Chrome VI dans la solution d'alimentation	

pendant l'extraction.	52
Figure III.13: Tracés cinétiques de l'extraction du Chrome VI.	53
Figure III.14: Tracés cinétiques de l'extraction du Chrome VI après régénération de la membrane.	54

Liste des tableaux

Chapitre I : synthèse bibliographique

Tableau I.1.1: Différents transporteurs utilisés dans l'élaboration des PIMs	15
---	----

Chapitre II : matériels et méthodes

Tableau II.1 : mode opératoire du dosage par DPC.....	25
Tableau II.2 : Caractéristiques des solvants organiques utilisés.	28
Tableau II.3 : Autres composés chimiques utilisés.	28
Tableau II.4 : les résultats de stabilité de la membrane.....	29

Chapitre III : résultats et discussion

Tableaux III.1 : Bandes IR caractéristiques des constituants membranaires caractéristiques des groupements fonctionnels du Polymère de base vierge	37
Tableau III.2 : les tests de stabilité	44
Tableau III.3 : facteur d'élimination et de la récupération de différentes membranes.....	48
Tableau III.4 : facteur d'élimination et de la récupération des membranes D et E.....	51
Tableau III.5 : Valeurs des coefficients d'extraction Kex pour les membranes C, D, E.....	53
Tableaux III.6 : Valeurs des coefficients de régénération Kex pour les membranes C, D.....	54



SOMMAIRE

Sommaire

Remerciement	
Dédicaces	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Lista des tableaux	
Introduction Générale	

Chapitre I : synthèse bibliographique

introduction générale.....	01
Partie 1.....	03
I.1 Généralité sur les membranes.....	03
I.1.1 Définition de la membrane.....	03
I.1.2 Classification des membranes.....	04
I.1.2.1 Selon la structure.....	04
I.1.2.2 Selon la nature.....	05
I.1.3 Caractéristiques et performances des membranes.....	06
I.1.3.1 La perméabilité.....	07
I.1.3.2 La sélectivité.....	07
I.1.3.3 Durée de vie.....	07
I.1.4 Modules supportant les membranes.....	07
I.1.4.1 Les modules plans.....	07
I.1.4.2 Les modules tubulaires.....	08
I.1.4.3 Les modules spiraux.....	08
I.1.4.4 Les module à fibres creuses.....	09
I.1.5 Choix des membranes liquides.....	10
I.1.6 Types des membranes liquides.....	10
I.1.6.1 Les membranes liquides épaisses ou volumiques (MLV)	10
I.1.6.2 Les membranes liquides à émulsions (MLE)	11
I.1.6.3 Les membranes liquides supportées (MLS)	11
I.1.7 Les membranes polymères à inclusion (MPI) ou plastifiées (MPI)	13
I.1.8 Composants d'une membrane d'inclusion en polymère.....	13
I.1.8.1 Le polymère de base.....	14
I.1.8.2 Le transporteur ou extractant.....	14
I.1.8.3 Le plastifiant et modificateur.....	16
I.1.9 Applications des membranes polymères à inclusion.....	16
I.1.9.1 Extraction de métaux lourds et de petites molécules organiques.....	16
I.1.9.2 Transport facilité à travers une membrane polymère à inclusion.....	17
I.1.9.3 Mécanismes de transports.....	17
I.1.9.4 Paramètres influençant le transport.....	18
I.1.10 La morphologie de la membrane.....	18
I.1.11 Composition de la phase de la source et du récepteur.....	19
Partie 2.....	20
I.2 Généralité sur les métaux lourds.....	20
I.2.1 Définitions.....	20
I.2.2 Impact de la pollution par les métaux lourds.....	21
I.2.2.1 L'origine des métaux lourds.....	21
I.2.2.2 Toxicité des métaux lourds.....	21

I.2.3Généralités sur le chrome (Cr)	22
I.2.3.1Propriétés physico-chimiques du chrome.....	22
I.2.3.2 Les composés du chrome.....	22
I.2.4Réduction du chrome (VI) en chrome (III) en solution aqueuse	23
I.2.4.1Toxicité du chrome.....	23
I.2.5Secteur d'utilisation.....	24

Chapitre II : matériels et méthodes

Matériel et méthodes.....	25
II.1Dosage de chrome.....	25
II.1.1Choix de la longueur d'onde.....	26
II.2Réactifs utilisés	26
II.2.1. Membrane polymère à inclusion.....	26
A.Transporteur.....	26
B. Le Polymère de base.....	27
C.Plastifiant.....	27
II.3 Préparation des membranes.....	27
II.3.1. Les solvants.....	27
II.3.2Autres composé chimique.....	28
II.3.3Les membranes.....	29
II.4 Les tests de stabilité de la membrane.....	29
II.5Procédure expérimentale.....	30
II.5.1Protocole de réalisation des expériences d'extraction.....	30
II.5.2Protocole de réalisation des expériences de régénération.....	30
II.6Techniques d'analyse des échantillons et de caractérisation des membranes.....	31
II.6.1Spectrophotométrie UV-Visible.....	31
II.6.2 La spectrophotométrie infrarouge (IR)	32
II.6.3Angle de contact.....	33
II.6.4 Caractérisation des réactifs pas DRX	34

Chapitre III : résultats et discussion

Résultats et discussion.....	36
III.1 Caractérisation des membranes	36
III.1.1 La spectrophotométrie infrarouge (IR)	36
III.1.2Le diagramme de la diffraction des rayons DRX.....	39
III.1.3Angle de contacte à l'eau.....	40
III.2 les applications des membranes.....	43
III.2.1Les Membranes Polymères à Inclusions (PIMs)	43
III.2.2Extraction du chrome hexa valent Cr(VI)	44
III.2.2.1 Extraction du Cr(VI)	44
a.Effet de la teneur en Aliquat 336.....	44
III.2.2.2 Réutilisation et la stabilité des PIMs pour transport de chrome (VI)	48
III.2.3Modélisation des isothermes d'adsorption.....	51

Conclusion Générale

Références Bibliographiques

Résumé



INTRODUCTION GENERAL

Introduction Générale

La protection de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique important.

Les défis qui se posent à l'industrie dans tous les secteurs sont d'accroître la production et de réduire la pollution. Des actions doivent être menées dans tous les domaines d'activité, notamment dans le secteur industriel, qui est la première source de pollution, afin de protéger l'environnement et notamment les ressources en eau de la pollution[1].

Les métaux lourds sont utilisés dans de nombreuses industries différentes en raison de leur conductivité électrique élevée, mais ils sont également assez dangereux pour l'homme, car ils ont des effets négatifs sur son système nerveux, sur ses tissus sanguins et osseux et sur ses organes reproducteurs. Compte tenu de ses nombreux avantages pour les tanneries, la fabrication de textiles, le traitement du bois et l'industrie alimentaire, le chrome est l'un des métaux lourds les plus utilisés dans l'industrie. Le type de chrome le plus problématique est le chrome VI, car il est à la fois très toxique et soluble dans l'eau sous cette forme. Cette solubilité lui confère une mobilité importante au sein des écosystèmes. Les méthodes actuellement utilisées pour traiter les rejets polluants de chrome (VI) visent généralement à récupérer ce métal afin de le réutiliser et de diminuer ainsi son impact écotoxicologique. Parallèlement, des techniques électrochimiques et physico-chimiques sont utilisées pour tenter de convertir le Cr (VI) en Cr (III) [2].

Les procédés membranaires ont suscité un grand intérêt en tant que technologies précieuses pour de nombreuses industries. La simplicité de leur fonctionnement et leur faible coût les rendent de plus en plus attractifs dans l'industrie agroalimentaire, le traitement de l'eau, l'industrie chimique et pharmaceutique, et ils jouent un rôle important dans les applications liées à l'énergie et à l'environnement[1].

La séparation par membrane liquide est une alternative intéressante à l'extraction conventionnelle par solvant, car elle utilise moins de solvants, diminue les coûts de séparation et réduit considérablement la quantité d'agents d'extraction nécessaire[3]. Les deux types de membranes liquides les plus fréquemment utilisés sont les membranes à inclusion et les membranes à support liquide (SLM) (PIM). Les MIP sont une classe de membranes liquides qui ressemblent esthétiquement aux SLM et combinent leurs avantages avec une meilleure stabilité à long terme[3,4]. Ces membranes sont constituées d'un extractant (également appelé transporteur), qui est chargé de former un complexe ou une paire d'ions avec le produit chimique cible, et d'un polymère qui maintient la phase liquide entre ses chaînes enroulées et

Introduction Générale

confère une résistance mécanique à la membrane. Parfois, un plastifiant ou un modificateur est également ajouté à la composition de la membrane pour en améliorer la fonctionnalité.

Dans ce travail, nous allons étudier l'extraction du chrome hexavalent en utilisant le développement de membranes polymères par la technique d'évaporation de solvants. L'objectif est d'identifier les variables qui ont la plus grande influence sur l'extraction du Cr(VI) et de les optimiser. Les paramètres examinés comprennent la température, la quantité d'extractant fixe Aliquat336 dans la membrane, la quantité de Cr (VI) dans la phase source et la quantité de NaOH dans la phase réceptrice[5].

Cet ouvrage est divisé en trois chapitres. Le premier chapitre, de style bibliographique, est divisé en trois parties. La première partie traitera des membranes polymères à inclusion. Un état de l'art sur ce type de membranes sera présenté, incluant une revue de tous les polymères de base, des extractants, des applications des PIM, et des facteurs affectant leur perméabilité, leur stabilité, et le mécanisme de transport à travers ce type de membrane. La 2^{ème} section traite la chimie du chrome choisi comme molécule cible, de son utilisation, des dommages environnementaux qu'il cause et de sa toxicité, notamment pour l'homme[1].

Nous présenterons les différents produits chimiques (organiques, polymères, extractants et plastifiants), les méthodes de création des MIP, les montages expérimentaux de transport et d'extraction, ainsi que les méthodes d'analyse et de caractérisation physico-chimiques utilisées dans ce travail dans le chapitre II, consacré à la description des outils et des procédures[1].

Les résultats de la conceptualisation à la caractérisation des membranes pour l'extraction du Cr(VI) sont au centre du troisième chapitre. L'évaluation de la compatibilité de ce polymère avec l'extractant de base qu'est le chlorure de tricaprilméthylammonium (Aliquat 336) et la stabilité de leur réutilisabilité se feront à partir de la recherche de leurs caractéristiques physico-chimiques. Il s'agit de la création de nouvelles membranes[1].

Enfin, nous arriverons à une conclusion générale où nous ferons une évaluation objective des principaux résultats obtenus.



CHAPITRE I
synthèse bibliographique

Partie1

Cette partie constitue une étude bibliographique sur les membranes d'affinité, leur classification, propriétés et utilisation pour l'extraction des métaux lourds, et sur les membranes polymères à inclusion en particulier, dont on a présenté les composants, tels que les polymères de base, les transporteurs et les plastifiants, et enfin on a discuté les mécanismes de transport à travers ce type de membrane. Ainsi que des généralités sur les métaux lourds.

I.1 Généralité sur les membranes

I.1.1 Définition de la membrane

Une membrane est un matériau permselectif qui contrôle le transfert d'espèces chimiques entre les deux milieux qu'elle sépare, sous l'influence d'une force agissante qui peut être un gradient de concentration, de pression ou d'activité qui combine la pression, la concentration et le gradient électrique potentiel, permettant de faciliter ou de réduire le passage des particules[6].

On peut également la définir comme une fine couche semi-perméable qui agit comme une barrière sélective, séparant les substances dissoutes des substances non dissoutes sous l'influence d'une force chimique (concentration...) ou physique (pression...)[7].

La structure d'une membrane peut être homogène ou hétérogène, symétrique ou asymétrique. Elle est soit solide ou liquide, organique ou inorganique[8].L'opération de séparation des solutions à travers une membrane est représentée sur la (figure I.1.1).

Le résultat du passage d'une solution et/ou d'un soluté entre l'entrée et la sortie d'une membrane sous l'influence d'une force motrice est le suivant :

Le fluide contenant les solutions retenues par la membrane est appelé le retentât.

Le perméat est le fluide qui contient les solutions qui ont traversé la membrane[1].

Les membranes utilisées dans les procédés de filtration membranaire sont définies par le diamètre des particules ou la masse molaire d'une molécule qui est retenue par la membrane[9].

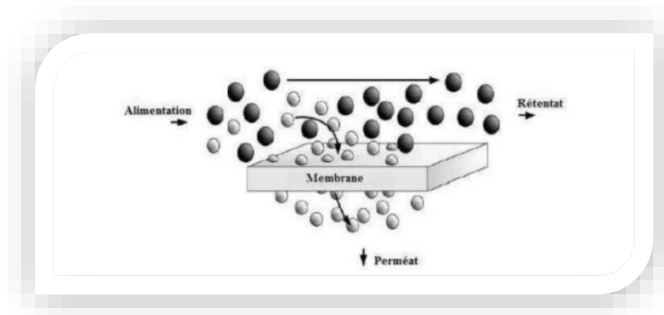


Figure I.1.1 : schéma simplifié de la filtration sur membrane [9].

I.1.2 Classification des membranes

La classification des membranes peut se faire de différentes manières, en fonction de leurs compositions et de leurs architectures. On distingue les membranes denses et poreuses, les membranes organiques et inorganiques, et les membranes solides et liquides en fonction de leur nature.

I.1.2.1 Selon la structure

- **Membranes poreuses**

Ces membranes se distinguent par leur structure, qui est similaire à celle d'un filtre classique, et par la taille de leurs pores, qui varie de 0,01 à 1 micro. Les particules plus grandes que les pores sont toutes retenues, tandis que les particules plus petites que les pores passent en entier. Par conséquent, la séparation de la solution avec ces procédés est basée principalement sur la taille des pores[10].

- **Membranes denses**

Elles sont constituées d'un film qui transporte le soluté par diffusion sous l'effet d'une différence de pression, de concentration ou de potentiel électrique. La diffusion du soluté est donc déterminée par sa diffusivité et sa solubilité sur la membrane. Par conséquent, si les solubilités des constituants sont différentes, une membrane épaisse peut être utilisée pour les séparer. L'application d'un gradient de concentration, de pression ou de potentiel électrique peut entraîner ces trois étapes dans l'ordre[11].

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

I.1.2.2 Selon la nature

Les membranes sont divisées en deux groupes : les membranes solides et les membranes liquides.

- **Les membranes solides :**

Ils sont principalement constitués de deux types de matériaux : organiques et minéraux.

- **Membranes minérales (ou inorganiques)**

Pour les membranes minérales, le support macroporeux qui assure la résistance mécanique est constitué de carbone, d'aluminium, de métal, de silico-aluminate ou de carbure de silicium, tandis que la couche active est constituée d'oxydes métalliques, de carbone ou de verre. La grande majorité des membranes inorganiques sont récupérées par des membranes céramiques (poreuses).

Ces membranes sont beaucoup plus résistantes aux attaques chimiques, à la chaleur, aux pH extrêmes et aux pressions élevées, puisqu'elles ont une durée de vie bien supérieure à trois ans. Cependant, ces membranes présentent un certain nombre d'inconvénients, notamment leur porosité et leur coût élevé, ce qui limite leur utilisation. Grâce à leur résistance mécanique, chimique et thermique (jusqu'à $P=40$ pression, $T=120^{\circ}\text{C}$, et $\text{pH}=1-14$), ces membranes peuvent fonctionner dans des conditions plus difficiles que les membranes organiques[12].

- **Membranes organiques (cellulosiques et polymériques)**

Les membranes organiques sont fabriquées à partir de polymères tels que la cellulose, l'acétate de cellulose, le polyamide et le polysulfone (PS). Elles sont de plus en plus populaires car elles sont plus résistantes à l'oxydation, au pH et à la température.

Elle se présente sous différentes formes, notamment des films planaires pour la microfiltration et l'ultrafiltration, ainsi que des fibres ondulées[13]. En raison de leur coût modéré et de leur large éventail de catégories et de configurations, ces membranes sont parmi les plus souvent utilisées dans les systèmes de dessalement de l'eau.

- **Membranes composites**

Les membranes composites sont des membranes asymétriques qui se distinguent des membranes précédentes par le fait qu'elles sont créées par le dépôt d'une peau sélective sur un support asymétrique préexistant[14]. Elles peuvent être :

Les organiques sont constitués d'une variété de polymères organiques.

Chapitre I : synthèse bibliographique

Les matériaux organominéraux comprennent le carbone ou l'aluminium comme support, ainsi que des métaux tels que le zirconium, l'aluminium et le titane.

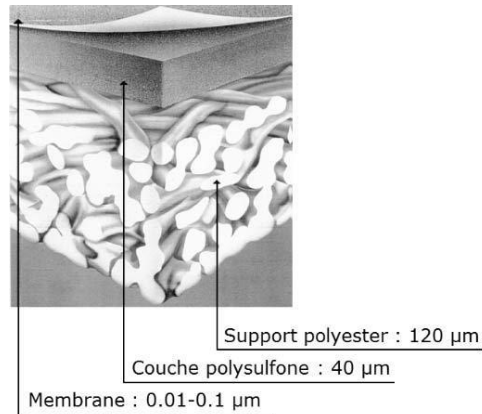


Figure I.1.2. : Structure d'une membrane composite

- **Les membranes liquides**

Les membranes liquides sont définies comme une phase organique non miscible à l'eau qui sépare deux milieux aqueux et permet à des espèces chimiques spécifiques de passer d'une phase à l'autre. Il existe quatre types différents de membranes liquides : les membranes volumiques, les membranes d'émulsion, les membranes de support et les membranes d'inclusion[15].

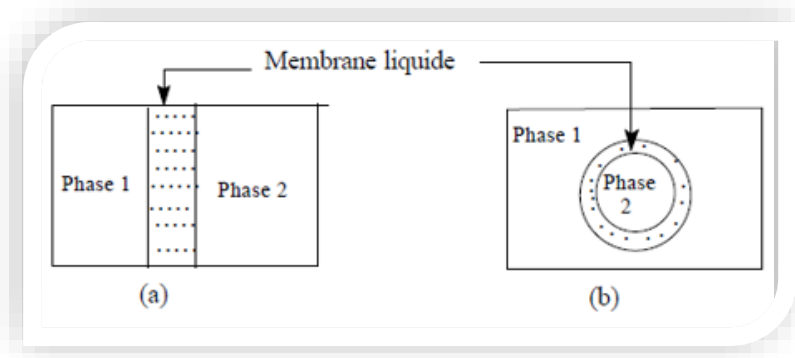


Figure I.1.3 : schéma d'une membrane liquide supporté MLS(a) et une membrane liquide émulsionnée MLE(b).

I.1.3 Caractéristiques et performances des membranes

Les membranes sont principalement définies par la taille de leurs pores, leur perméabilité, leur sélectivité et leur durée de vie.

I.2.3.1 La perméabilité

La perméabilité est un critère crucial pour la performance d'une membrane car elle détermine sa productivité. Dans le cas de la filtration membranaire, la perméabilité est définie comme le volume de liquide traversant une unité de surface de la membrane pour une pression transmembranaire unique[11].

I.2.3.2 La sélectivité

La sélectivité d'une membrane est souvent définie par le taux de rejet (rétention) de l'espèce (sel, macromolécule, particule) que la membrane est censée retenir [11]. Par ailleurs, la sélectivité fait référence au transfert compétitif de deux ou plusieurs espèces. Une membrane est dite sélective si elle peut interagir avec une seule espèce Cible incluse dans un mélange de plusieurs autres espèces.

I.2.3.3 Durée de vie

Chaque membrane a une durée de vie au-delà de laquelle elle ne fonctionnera plus (diminution du rendement et des performances, dégradation de l'état, usure)[11].

I.1.4 Modules supportant les membranes

Pour être mises en service, les membranes doivent être montées en modules. Actuellement, quatre types de modules sont disponibles à l'achat : les modules plans, les modules en spirale, les modules tubulaires et les modules croisés.

I.1.4.1 Les modules plans

Les modules plans sont des embasements de compartiments (figure I.2.4) composés de plaques rainurées avec une membrane de chaque côté, séparées par des joints, le tout pris en sandwich entre deux plaques de support.

- Ils peuvent être démontés pour faciliter le nettoyage et le changement de membranes ; ils sont également modulables, avec peu de volume mort ; l'épaisseur des veines liquides peut être ajustée grâce à des joints ; et les plaques de plastique peuvent être réutilisées.
- Ils sont difficiles à nettoyer sans démontage et ne sont pas disponibles dans les membranes minérales[16].

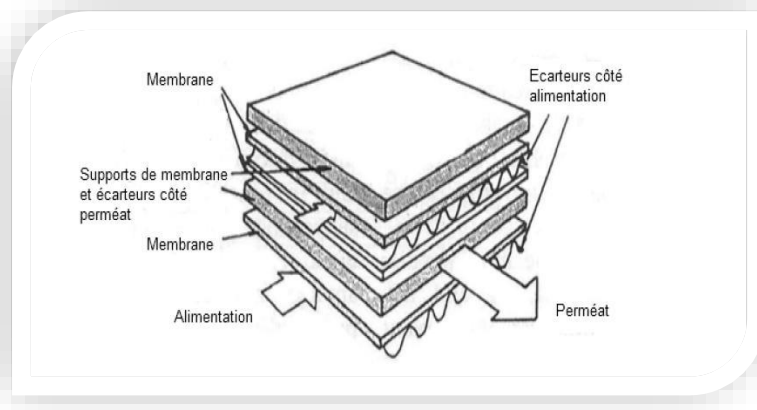


Figure I.1.4 : configuration générale du module plan [5].

I.1.4.2 Les modules tubulaires

Les modules tubulaires, constitués d'une ou plusieurs membranes en forme de tubes pouvant être connectés en série ou en parallèle et ayant un diamètre interne de 4 à 25 mm, génèrent des canaux d'évaporation tangentiels, ce qui entraîne une dépense énergétique plus importante que les autres configurations [17].

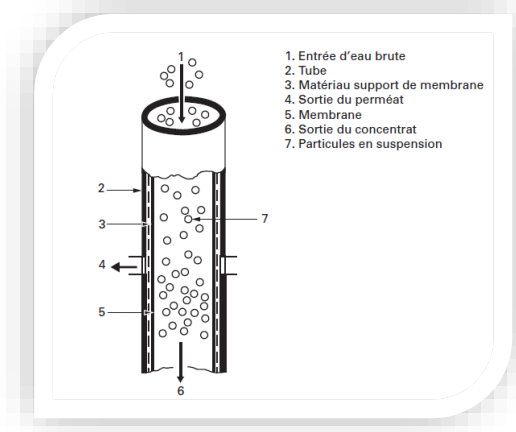


Figure I.1.5 : module à membrane tubulaire

I.1.4.3 Les modules spiraux

Un module spiralé peut être défini comme une enveloppe cylindrique contenant des membranes planes enroulées sur elles-mêmes ainsi qu'un axe perméable, séparés par un espaceur [17]. Permettant la circulation du fluide et la promotion de la turbulence, d'un

Chapitre I : synthèse bibliographique

diamètre de 0,2 m à 1 m [18]. Le nombre de membranes contenues dans cette enveloppe variant en fonction de la taille du module.

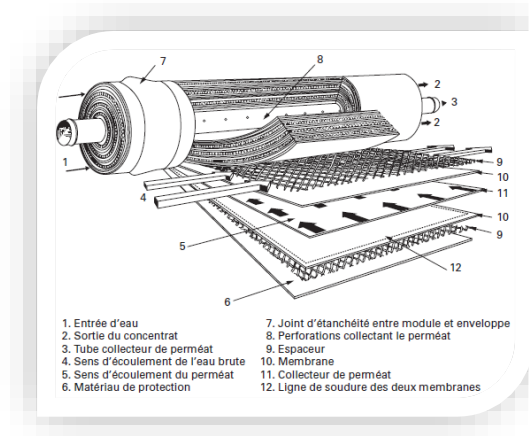


Figure I.1.6 : configuration générale du module spirale

I.1.4.4 Les module à fibres creuses

Les modules de fibres-creuses comprennent des milliers de fibres de 1 mm de diamètre, le fluide filtrant circulant soit à l'intérieur (interne-externe) soit à l'extérieur (externe-interne) selon la peau active. L'évaporation interne des fibres-creuses est généralement laminaire ; cette forme de module est compacte et souvent moins coûteuse [19].

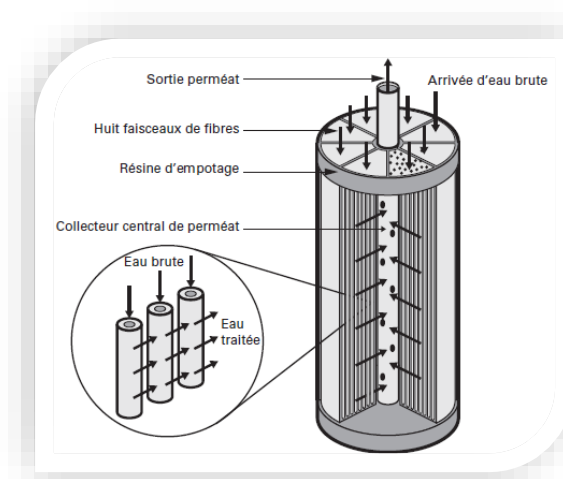


Figure I.1.7 : représentation d'un module membranaire de type fibres creuses [9].

I.1.5 Choix des membranes liquides

- La membrane est utilisée pour isoler ou extraire un composant ou un groupe de substances d'un mélange. Elle est le facteur le plus important qui influence l'efficacité de l'extraction.
- Pour éviter la perte de la membrane dans la phase aqueuse, elle doit être insoluble (ou peu soluble) dans l'eau.
- Avoir une bonne stabilité chimique (être chimiquement inerte et thermiquement stable).
- Pour ne pas limiter le transfert de matière, la viscosité doit être relativement faible.
- Pour assurer un bon contact entre les phases, avoir une faible tension interfaciale.
- Avoir une faible pression de vapeur saturante.
- N'être ni toxique ni inflammable.
- Avoir une densité différente de celle de l'eau, permettant de séparer les phases aqueuse et organique par décantation facile [20].

I.1.6 Types des membranes liquides

Ce procédé d'extraction par membrane liquide est une approche relativement nouvelle. L'avantage des membranes liquides est la possibilité d'utiliser des extractants et des transporteurs spécifiques, permettant une sélectivité importante même pour des espèces de taille et de charge similaires. Il faut distinguer trois grands types de membranes liquides[21].

I.1.6.1 Les membranes liquides épaisses ou volumiques (BLM) (Bulk Liquid Membrane)

Cette forme de membrane liquide est la plus utilisée à l'échelle du laboratoire car elle est facile à mettre en place. C'est un outil essentiel pour théoriser le phénomène de transport. L'idée de base est de mettre en contact deux solutions aqueuses avec une solution organique.

L'étude du transport est réalisée à l'aide du dispositif du pont de Schulmann (tube en U) (Figure I.1.8.a). Burgard et son équipe ont modifié le système en incorporant un cylindre rotatif. (Figure I.1.8.b).

Dans ce type de système, le volume de la phase membranaire est important par rapport aux phases d'alimentation et de réception, ce qui nécessite l'utilisation d'une quantité importante d'agent de transport [21].

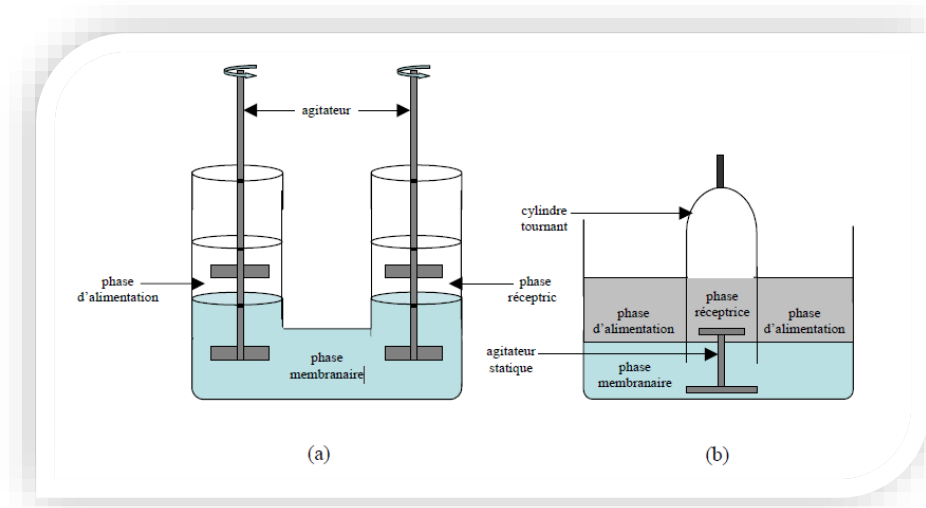


Figure I.1.8 : exemple d'une membrane liquide épaisse. (a). Pont de Schulmann (tube en U) ; b) cellule avec une cloche tournante[21].

I.1.6.2 Les membranes liquides à émulsions (EML)

Ces membranes (également appelées ELM ou Emulsion Liquid Membranes) sont fabriquées à partir d'une émulsion liquide. En dispersant une phase aqueuse (phase réceptrice) avec un solvant organique contenant un tensioactif et un extractant (transporteur). Le tensioactif a été utilisé afin d'obtenir une émulsion d'eau dans le produit final. Ce type de membrane a une grande surface par unité de volume et une faible épaisseur, ce qui rend les processus de séparation et d'accumulation à l'intérieur de l'émulsion très rapides[1].

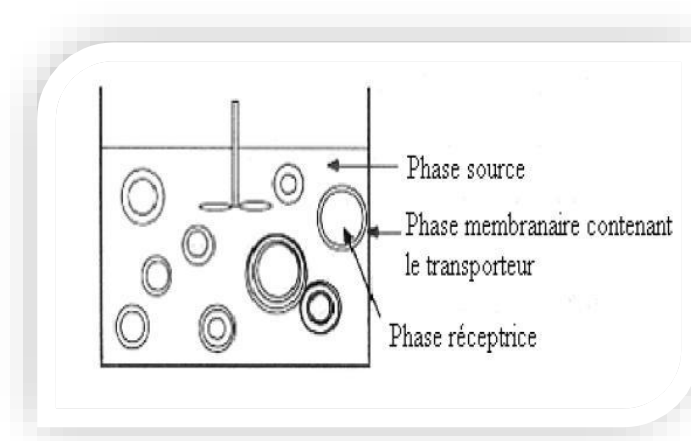


Figure I.1.9 : membrane liquide a émulsion [22].

Chapitre I : synthèse bibliographique

Les membranes liquides émulsionnées présentent plusieurs avantages, notamment :

- Une viscosité de transit élevée via la couche organique (membrane).
- Une grande surface de contact.
- Des flux élevés (la diffusivité des liquides est supérieure à celle des polymères)[23].

I.1.6.3 Les membranes liquides supportées (SLM)

Dans ce type de membrane, la phase organique est introduite dans différentes formes de support poreux. L'expression "membrane à support liquide" désigne les membranes poreuses solides dont les pores contiennent une phase organique. (Figure I.1.10.a). Ce mot désigne également les membranes liquides qui sont soutenues des deux côtés par des supports solides poreux. (Figure I.1.10.b). Pour résister aux liquides organiques, le support doit être constitué d'un matériau inerte chimiquement stable[21].

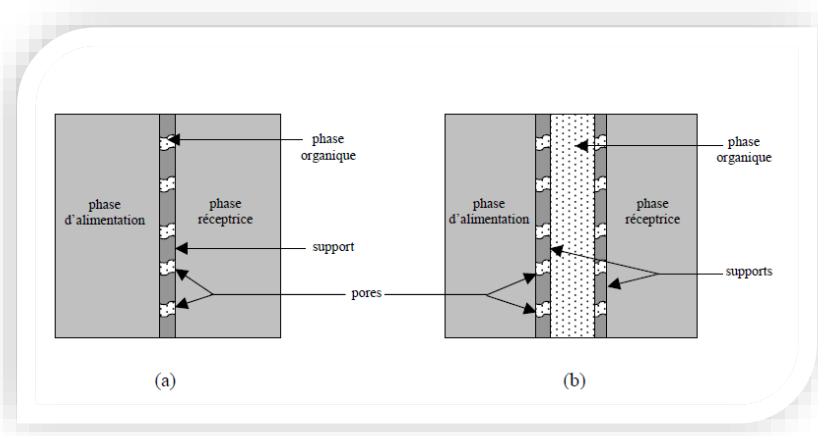


Figure I.1.10 : exemple de membrane liquide supportée [24].

- a) Une phase organique est introduite dans les pores d'un support solide.
- b) La phase organique est constituée de deux supports solides poreux.

Les MLS présentent un certain nombre d'avantages, notamment une faible consommation de solvants organiques et d'agents d'extraction, ainsi qu'une régénération facile de ces derniers.

- Un haut niveau de sélectivité
- Une faible consommation d'énergie.
- Traitement de solutions diluées[25].

I.1.7 Les membranes polymères à inclusion (PIM) ou plastifiées (MPI)

Les membranes liquides supportées (MLS) sont actuellement peu utilisées à l'échelle industrielle, en raison de leur manque de stabilité mécanique et chimique. Par conséquent, leur durée de vie est incertaine. Les efforts se concentrent sur le développement de membranes plus stables et à durée de vie plus longue. Les membranes polymères à inclusion (MPI) ont été développées pour résoudre les problèmes d'instabilité des MLS. En plus de la majorité des avantages des MLS, les MPI ont une meilleure stabilité, ce qui se traduit par une durée de vie plus longue. Elles assurent la fixation de la phase organique (extractant) dans la membrane tout en empêchant l'extraction du lessivage dans les phases aqueuses pendant l'utilisation.

L'intérêt pour les PIMS s'est considérablement accru ces dernières années, entraînant une augmentation importante du nombre de projets de recherche, comme le montre la figure I.1.11.

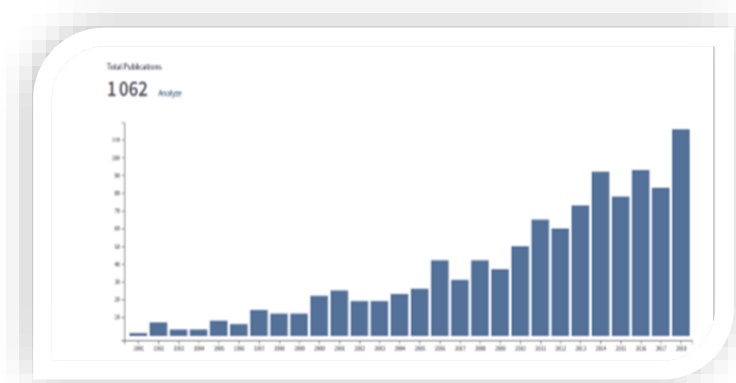


Figure I.1.11 : évolution des articles publiés sur les membranes polymère a inclusion (y compris revus) du 1967 jusqu'à 208 selon ISIWEB of Knowledge [9].

Une membrane polymère à inclusion est une forme de membrane liquide composée d'un film constitué d'un support polymère avec un transporteur et un plastifiant incorporés dans sa matrice[26]. Les PIMS sont plus stables que les membranes à support liquide, avec une durée de vie plus longue.

I.1.8 Composants d'une membrane d'inclusion en polymère

Un PIMS est généralement constitué de trois composants : le polymère de base, l'extracteur ou le transporteur, et le plastifiant. Nghiem et al [27], Almeida et al [28,29]. et

plus récemment Jha et al [30].et Keskin et al [31].Ont passé en revue les nombreux composants utilisés dans le développement des PIMS jusqu'en 2021.

I.1.8.1 Le polymère de base

Il sert de matériau de base au transporteur et de source de soutien. Il assure la résistance mécanique des PIMS et permet de retenir l'extraction dans les chaînes de polymère.

Le polymère de base joue un rôle essentiel pour assurer la résistance mécanique des membranes. Bien qu'une variété de polymères soit actuellement utilisée, le polychlorure de vinyle (PVC), le triacétate de cellulose (TAC) et le PVDF sont les plus couramment utilisés pour la préparation des PIMS car ils offrent une résistance adéquate et ont une meilleure compatibilité avec les agents d'extraction que les autres polymères [32].

I.1.8.2 Le transporteur ou extractant

Le transporteur, également appelé agent d'extraction, est un produit chimique actif complexant les métaux, qui est responsable du transfert des ions métalliques de la phase organique à la phase inorganique.

En général, il s'agit d'un produit visqueux, voire solide, qui est dissous dans un diluant comme le chloroforme ou le kérosène pour assurer un bon contact entre les deux phases [33]. Pour éviter de migrer vers les phases aqueuses, le transporteur doit être hydrophobe [34]. Il peut être neutre ou chargé [35], acide ou basique [36], et il doit produire des complexes très stables et des coefficients de distribution très faibles avec l'ion à transporter [37].

La fonction principale de l'agent d'extraction dans les PIMS est de fonctionner comme un échangeur d'ions. Il possède également un haut niveau de sélectivité membranaire pour l'extraction des ions métalliques cibles.

Il existe plusieurs types d'agents d'extraction utilisés dans les études sur l'extraction des ions métalliques ou des petites molécules organiques : les transporteurs basiques, les acides et les chélatants, les neutres et les solvants, et les macrocycliques et les macromoléculaires [1].

- **Extractants basiques**

L'agent d'extraction de base est principalement constitué de composés à base d'amines de masse moléculaire élevée, tels que les composés d'ammonium quaternaire comme le chlorure de tricaprylylméthylammonium (Aliquat336/capriquat) et les amines tertiaires comme la trioctylamine (TOA). En raison de ses propriétés plastifiantes, l'Aliquat336, un

Chapitre I : synthèse bibliographique

réactif d'extraction par solvant disponible dans le commerce, a été largement utilisé comme agent d'extraction dans la récupération des ions métalliques à l'aide de PIMS. En plus d'agir comme agent d'extraction, l'Aliquat336 agit également comme plastifiant, et aucun plastifiant supplémentaire n'est nécessaire lorsque l'Aliquat336 est présent dans la membrane [1].

- **Extractants acides**

En outre, des extractants acides et chélateurs sont utilisés dans les PIMS pour extraire les ions métalliques. L'ion métallique est échangé avec l'ion hydrogène dans ce type d'extracteur [1].

- **Extractants neutres ou solvants**

Les agents d'extraction neutres et solvants sont des réactifs à base de phosphore avec une grande sélectivité pour les actinides et les lanthanides. Ce type d'agent d'extraction est utilisé pour récupérer les métaux lourds [1].

- **Extractants macrocycliques et macromoléculaires**

Les transporteurs macrocycliques et macromoléculaires ont une grande sélectivité et forment des complexes stables avec plusieurs types de molécules (cations, anions et neutres) [1]

Tableau I.1.1: Différents transporteurs utilisés dans l'élaboration des PIMs [11].

Type de transporteur	Transporteur	Structure chimique
Basique	Aliquat 336	
Neutre ou solvant	TBP	
Acide	D2EHPA	

I.1.8.3 Le plastifiant et modificateur

Le plastifiant a pour but d'encapsuler la membrane, de la rendre élastique et de prolonger la durée de vie du polymère. Il permet également d'empêcher la diffusion de la phase organique dans les phases aqueuses, ou de minimiser la perte de masse du transporteur membranaire afin d'assurer une longue durée de vie [38].

Les plastifiants les plus couramment utilisés sont le dibutylsébacate (DBS), l'adipate debis (1-butylpentyle) (BBPA), le nitrophenyloctylether (NPOE) et le nitrophenylpentylether (NPPE).

Les PIMS contiennent fréquemment un plastifiant supplémentaire, bien qu'il soit possible de les préparer sans eux, mais cela entraîne une perte de leurs propriétés d'extraction et de transport. Il convient de noter que plusieurs agents d'extraction, tels que les sels d'ammonium quaternaire (Aliquat 336) et les esters d'acide phosphorique, peuvent également servir de plastifiants. Par conséquent, aucun autre plastifiant ne peut être considéré comme nécessaire dans cette situation [1].

I.1.9 Applications des membranes polymères à inclusion

Les membranes polymères à inclusion sont des membranes d'affinité qui incluent certains complexant. Elles peuvent être utilisées dans le traitement des effluents et déchets industriels, où les ions métalliques sont les plus toxiques. Les PIMS ont été largement étudiés pour l'extraction d'éléments traces (métaux lourds), de petites molécules organiques, et ont également été utilisés dans les domaines de la détection et de l'analyse chimique. Compte tenu des performances exceptionnelles des PIMS par rapport aux autres formes de membranes liquides, notamment en termes de longévité, on s'attend à ce que des applications industrielles de ce type de membrane soient mises en œuvre dans un avenir proche. Dans les sections suivantes, nous développerons de nombreuses applications potentielles des PIMS [9].

I.1.9.1 Extraction de métaux lourds et de petites molécules organiques

La plus grande stabilité des membranes polymères par rapport à d'autres membranes liquides a permis de les utiliser pour la récupération d'ions métalliques et d'une variété de composés organiques.

Plusieurs études ont rapporté l'extraction d'ions métalliques par les PIMS [39] mais la recherche scientifique sur l'extraction et le transport de ces composés est encore limité. Les mécanismes de transport des petits composés organiques sont moins bien compris et

probablement plus compliqués que ceux observés dans le transport des ions métalliques [29,39].

I.1.9.2 Transport facilité à travers une membrane polymère à inclusion

Malgré les progrès réalisés avec les PIMS, les conséquences de leur structure sur le transport n'ont été étudiées que de manière limitée, et il reste difficile de comprendre les éléments clés qui déterminent le comportement de la membrane dans un problème de séparation spécifique. De plus, de nombreux mécanismes de transport (diffusion du transporteur, migration en site fixe et en site mobile) ont été associés à ces membranes, mais peu d'études ont tenté d'expliquer les différences observées sur la base de la structure de la membrane [40].

I.1.9.3 Mécanismes de transports

En général, le transport d'une solution source à une solution réceptrice via un PIM est similaire à celui du SLM. Il se distingue par les trois grandes étapes énumérées ci-dessous (Figure I.1.12).

- Réaction du corps disséqué au transport avec le transporteur à l'interface alimentation/membrane pour générer 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.

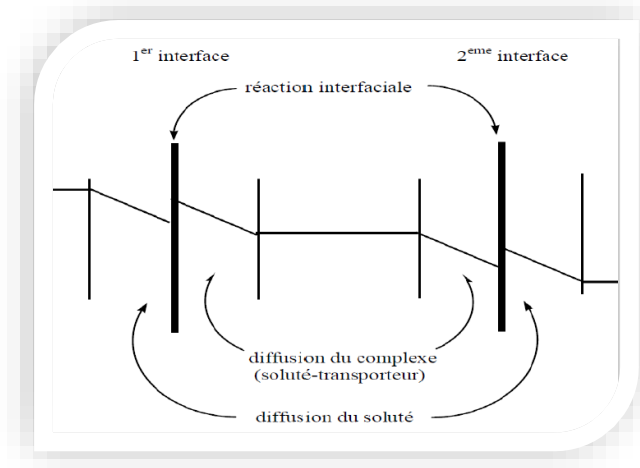


Figure I.1.12: description schématique du transport facilité à travers une membrane polymère à inclusion.

I.1.9.4 Paramètres influençant le transport

L'étude des facteurs qui influencent l'efficacité et les mécanismes de transport dans les PIMS est cruciale [40]. La composition et la morphologie de la membrane, les propriétés de ses constituants (polymère de base, transporteur et plastifiant), la chimie des solutions aqueuses constituant les deux phases, source et récepteur, et la température sont les facteurs qui contrôlent la vitesse de transport, la sélectivité et la stabilité des PIMS, et donc leurs performances.

- **La concentration du transporteur dans la membrane**

Différentes études ont montré que l'efficacité de la facilité de transport augmente linéairement avec la concentration du transporteur jusqu'à atteindre une valeur maximale. En effet, l'augmentation de la concentration du transporteur dans la membrane permet d'augmenter le nombre de sites de complexation, ce qui conduit à une augmentation du flux de transport. Cependant, l'utilisation de concentrations extrêmement élevées dans un transporteur entraîne généralement une diminution du flux de transport [17]. Ce phénomène a été expliqué en corrélant la viscosité de la phase organique avec la concentration du transporteur ; une concentration élevée du transporteur augmente la viscosité de la phase organique, ce qui ralentit la diffusion du complexe dans la membrane [41].

- **La température**

La température a un impact significatif sur la facilité de transport en raison de l'augmentation de l'agitation moléculaire qui se produit lorsque la température augmente, ce qui entraîne une augmentation de la mobilité et donc une augmentation du flux de perméation. Kaya et al [42] ont étudié l'effet de la température sur le transport du Cr(VI) à travers un CTA, un NPOE (plastifiant) et une membrane de calixarène (transporteur). Ils ont découvert que le flux augmentait avec l'augmentation de la température et selon l'équation d'Arrhenius.

I.1.10 La morphologie de la membrane

La morphologie des membranes PIMS a un impact significatif sur le transport et l'extraction des molécules cibles. Dans certains cas, comme lors de l'extraction d'éthers, une concentration élevée d'extractant peut donner lieu à un film cristallin mince avec des couches distinctes. En raison de sa densité élevée, on pense que cette structure cristalline n'est pas adaptée au transport dans les PIMS en raison du faible flux de solutions [17]. La rugosité de la surface de la membrane est un autre paramètre morphologique essentiel. Chen et Chen [43] ont constaté que lorsque le côté rugueux d'une PIMS était exposé à la source de solution, la

performance de transport des ions métalliques augmentait quelque peu. Ceci est cohérent avec les résultats d'une autre étude [44], qui a trouvé une corrélation positive entre la perméabilité de la membrane et la rugosité de la surface.

I.1.11 Composition de la phase source et du récepteur

Le pH des deux phases aqueuses a un impact direct sur l'efficacité du transport de la solution à travers les PIMS. Dans ce cas, l'augmentation du gradient de pH et de la concentration de la solution améliore le flux jusqu'à saturation des sites de complexation [45].

Kebiche-Senhadji et al [49]. Ont étudié l'effet du pH de la phase source sur la perméabilité du Cr(VI) via une membrane composée de CTA comme polymère de base, d'Aliquat 336 comme extractant et de 2NPOE comme plastifiant. L'efficacité de l'extraction diminue lorsque le pH passe de 1 à 2 en raison d'une diminution de la proportion des espèces HCrO_4^- . Cependant, lorsque le pH s'élève à 8, la quantité de chromates transportés vers la phase réceptive augmente à nouveau, ce qui coïncide avec le changement de spéciation du chrome (de HCrO_4^- en CrO_4^{2-}). Dans cette gamme de pH, ce sont les espèces CrO_4^{2-} qui deviennent les plus prévalentes.

Partie 2

Dans la partie précédente, une recherche bibliographique a été effectuée sur les membranes liquides, en particulier les membranes à inclusion de polymère. La préparation et l'application de ce type de membranes liquides ont été discutées, avec un accent particulier sur l'utilisation des membranes liquides dans l'extraction des métaux lourds. Dans cette partie, nous présenterons des données sur les métaux lourds en général, ainsi que sur les propriétés physiques et l'effet sur l'environnement du chrome (Cr), qui est considéré comme un produit chimique très toxique sous sa forme Cr (VI) [9].

I.2 Généralité sur les métaux lourds

Les éléments métalliques sont toujours présents dans l'environnement, sous différentes formes. Ils sont nécessaires à voir comme vitaux pour les êtres vivants à l'état de traces.

Ils ont une toxicité plus faible à des concentrations élevées, mais une toxicité plus élevée à de faibles concentrations.

La présence de métaux lourds dans l'environnement est due à des sources tant naturelles qu'humaines. Elle pose un problème unique puisque les métaux lourds s'accumulent et ne sont pas biodégradables dans l'environnement.

En raison de leurs effets sur les organismes, de leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques, ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques.

Leur toxicité est très variable, tout comme leur influence sur l'environnement [47].

I.2.1 Définitions

Les métaux lourds sont définis comme des éléments métalliques naturels dont la densité est supérieure à 5 g/cm³ et tout métal dont le numéro atomique est élevé, souvent supérieur à celui du sodium (Z=11). On les trouve dans toutes les parties de l'environnement, bien qu'en petites quantités sous forme de traces. Il désigne tous les métaux de transition dont l'orbitale est insaturée, y compris les lanthanides et les actinides (blocs d et f de Mendeleïev), à l'exception du scandium, du titane et de l'yttrium. De même, les éléments intermédiaires les moins électro-négatifs du bloc p, comme le plomb et l'étain, sont classés parmi les métaux lourds [48].

I.2.2 Impact de la pollution par les métaux lourds

I.2.2.1 L'origine des métaux lourds

Il existe plusieurs sources de métaux lourds de différents types, comme les produits agricoles, les déchets municipaux et industriels, les retombées atmosphériques, etc.

Les métaux et leur provenance :

Chrome Cr : Tannerie, fabrication d'alliages spéciaux, industries de traitements de surface.

Cadmium Cd : Industrie de traitement de surface des métaux et de la stabilisation des matières plastiques, fabrication de caoutchouc et colorants.

Cuivre Cu : Canalisation d'eau, fabrication de fils électriques, radiateurs automobiles.

Nickel Ni : Fabrication d'aciers et d'alliages spéciaux pour le recouvrement des surfaces métalliques par électrolyse, fabrication des peintures.

Mercure Hg : Produits pharmaceutiques ou domestiques, fabrication d'appareils électriques, fabrication de chlorure de vinyle.

Plomb Pb : Canalisation d'eau, fabrication de bacs de batteries, peintures, additifs pour essence, stabilisants des chlorures de polyvinyle(PVC) [49].

I.2.2.2 Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. La plupart du temps, leurs effets toxiques se situent au niveau du système nerveux, du sang ou des tissus osseux. Ils sont généralement cancérigènes. Par conséquent, la nécessité d'éliminer ou de récupérer ces métaux lourds polluants pour l'environnement n'est plus à démontrer, et les méthodes les plus simples ne sont plus disponibles [50].

- **Effet sur l'environnement**

Les métaux présents dans l'eau et l'environnement sont indispensables au bon fonctionnement des plantes et des animaux. Ils ont un rôle essentiel dans les transformations de la matière, notamment dans les mécanismes enzymatiques. Une faible concentration de ces éléments dans l'environnement a un effet généralement positif et stimule l'activité des organismes vivants. En revanche, si elles dépassent une certaine limite, elles étouffent la croissance et le développement et peuvent même être toxiques [51].

- **Effet sur l'homme**

En résumé, tous les métaux lourds sont toxiques au même niveau, et les différents risques de ces métaux sont énumérés comme suit :[52]

- Ils remplacent ou substituent les minéraux essentiels ;
- Ils ont un effet antibactérien ;
- Augmentant la résistance bactérienne ;
- Ils altèrent le code génétique.

I.2.3 Généralités sur le chrome (Cr)

I.2.3.1 Propriétés physico-chimiques du chrome

Le chrome est un élément chimique de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse 51 996 u.m.a. Il appartient au groupe VI b du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et de couleur gris-acier-argenté. Il est résistant à la corrosion et au ternissement. Il est fréquemment utilisé comme substitut du fer (rayons ioniques Fe (III) = 0,067 nm, Cr (III) = 0,061 nm, Cr (VI) = 0,044 nm). Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont fréquemment responsables de leurs couleurs, comme le vert émeraude ou le rouge rubis. Il ne forme que des liaisons covalentes, et bien qu'étant classé comme un métal, il a la physiologie d'un élément de transition. Sa température de fusion est de 1875 degrés Celsius [53].

I.2.3.2 Les composés du chrome

Il existe plusieurs combinaisons de chrome, ces composés ayant un large éventail d'utilisations dans les secteurs les plus divers. Les composés du chrome sont divisés en deux groupes : les composés du chrome trivalent, tels que le chlorure de chrome, le nitrate de chrome et l'acétate de chrome, et les composés du chrome hexavalent, qui comprennent les chromates de baryum, de zinc et de phosphore, ainsi que les bichromates d'ammonium et de potassium [54].

- **Le chrome hexavalent**

Contrairement au chrome (III), les complexes de chrome sous la forme hexavalente Cr(VI) sont peu absorbés par les surfaces inorganiques, ce qui en fait la forme la plus mobile du chrome. Cet élément est abondant et se trouve principalement sous la forme de Cr(III) dans les roches ultramafiques et les sols de serpentine. Il a été démontré que l'oxydation du chrome(III) impliquant la chromite (FeCr_2O_4) via des interactions avec la birnessite est une

source majeure de Cr(VI) dans les sols de serpentine. En revanche, les silicates contenant du Cr(III) peuvent produire des taux de synthèse de Cr(VI) plus élevés que le chromate, qui est moins insoluble [55].

Le sixième état d'oxydation du chrome est connu sous le nom de chrome hexavalent ou chrome(VI). Il contient généralement des produits extrêmement toxiques.

De nombreux composés, dont le trioxyde de chrome (anhydride chromique), le dichromate de sodium, le dichromate de potassium et le chromate de strontium, contiennent du chrome dans ce degré d'oxydation. Ces composés sont utilisés dans des procédés industriels tels que le tannage du cuir, la préparation des surfaces avant peinture, le chromage dur, la décoration, etc. Ces procédés font appel à la propriété de cation hautement oxydant du chrome VI, ce qui met également en danger la santé humaine et l'environnement [56].

I.2.4 Réduction du chrome (VI) en chrome (III) en solution aqueuse :

Le chrome VI, sous forme de HCrO_4^- , peut oxyder la forme réduite de tout couple dont le potentiel standard est inférieur à 1,35 V. Par conséquent, comme le potentiel standard des paires fers (III)/fer (II) est de 0,77 V, la réduction du chrome VI peut s'être produite dans des conditions standard en présence de fer (II). La présence de composés réducteurs ou de matières organiques tels que les acides fulviques et humiques accélère la réduction du chrome (VI), en particulier lorsque les niveaux d'oxygène sont faibles. La réduction du chrome (VI) peut être photochimique ou biologique [57].

I.2.4.1 Toxicité du chrome

En raison de sa solubilité et de sa mobilité, le chrome hexavalent a été trouvé en contact avec un large éventail d'organismes aquatiques et terrestres, y compris les humains. En raison de sa toxicité 300 fois plus élevée que celle du chrome trivalent le chrome hexavalent attire davantage l'attention. Les limites d'exposition au chrome hexavalent ont été fixées à $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ dans l'environnement professionnel [9]

- **Chez l'homme**

L'homme peut absorber des composés contenant du chrome par inhalation, contact avec la peau et ingestion. Les autres effets du chrome (VI) sont les suivants :

Éruptions cutanées ; estomac irrité et ulcéré ; problèmes respiratoires ; affaiblissement du système immunitaire ; dommages au cœur et aux poumons ; altération du matériel génétique ; cancer du porc ; et mort.

- **Chez les végétaux**

Les plantes n'absorbent que le chrome (III) puisqu'il s'agit d'un élément nécessaire à leur croissance, mais lorsque les concentrations dépassent un certain seuil, des conséquences négatives peuvent se produire [58].

- **Chez les animaux**

Chez les animaux, le chrome peut provoquer des problèmes respiratoires, une capacité réduite à combattre les maladies, des malformations congénitales et la stérilité, ou la création de tumeurs [58].

I.2.5 Secteur d'utilisation

En raison de ses propriétés acides et oxydantes, ainsi que de sa capacité à produire des sels très colorés et insolubles, le Cr (VI) est utilisé dans une variété d'applications industrielles. Les diverses applications du chrome peuvent être résumées comme suit :

- **Usages industriels**

Fabrication de pigments monochromatiques et bichromatiques ; Industrie textile ; Impression ; Tannerie ; Teinture ; Photographie ; Industrie du ciment, de la peinture, du cuir, de l'automobile ; Industrie de la chimie industrielle ; Soudage des alliages à base de chrome.

- **Usages Médicales**

L'utilisation du bichromate de potassium ou de l'acide chromique comme caustique dans le traitement des verrues par voie externe ; En biologie, le Cr51 (isotope du Cr) est utilisé pour mesurer le volume sanguin.



CHAPITRE II
matériels et méthodes

Matériel et méthodes

Les équipements et produits chimiques utilisés dans cette étude sont décrits dans ce chapitre. Nous passerons également en revue les méthodologies expérimentales utilisées, telles que dosage de chrome VI pour la courbe d'étalonnage la préparation des membranes, le protocole de transport et les méthodes d'analyse et de caractérisation [5].

II.1 Dosage de chrome

Selon la plage de mesure et la précision souhaitées, le chrome peut être dosé à l'aide de diverses méthodes[59].

- **Matériel utilisée**

Barreaux magnétique, Erlens Meyer, tube à essai, fiole, bécher, les éprouvettes, la plaque chauffante, agitateur, spatule, la balance, la pipette

- **Courbe d'étalonnage**

Pour préparer la solution mère nous avons préparé une solution mère de 100ppm de K_2CrO_4 ensuite des étalons à des concentrations comprises entre [1-2mg/l] ont été préparés afin de tracer la courbe d'étalonnage.

- **Préparation des étalons**

$$C_{SI} V_{a \text{ prélever}} = C_E V_E$$

$$V_{a \text{ prélever}} = C_E V_E / C_{SI}$$

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

Numéro des fioles	1	2	3	4	5	6	7
Correspondance en mg/l 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 diphénylacarbazide (ml)	1	1	1	1	1	1	1
Eau distillée (ml)	Jusqu'à trait de jauge (dans une fiole de 100ml)						

Chapitre II : matériels et méthodes

Par cela, on observe une formation d'une couleur qui s'appelle magenta du complexe [2], elle est dû à la réaction de chrome (VI) avec le DPC implique deux étape :

- Réduction de chrome (VI) vers chrome (III).
- Oxydation de DPC (carbazide) vers DPCO (carbazone)

On homogénéise puis on laisse au repos pendant 30 minutes pour permettre un développement complet de la coloration rouge-violet. Cette couleur est largement utilisée pour la détermination de chrome (VI) dans les échantillons aqueux par la méthode de l'analyse de l'eau et la spectrophotométrie.

A la fin on mesure les échantillons dans l'UV pour tracer la courbe d'étalonnage.

II.1.1 Choix de la longueur d'onde

Pour déterminer la longueur maximale de l'onde d'absorption, nous avons mesuré l'absorbance d'une solution intermédiaire de chrome tout en faisant varier la longueur de l'onde dans le domaine visible. Les résultats montrent que l'absorption maximale se produit à une longueur d'onde de 540 nanomètres. Cette valeur est la même que celle découverte par Rodier (1997)[59].

II.2 Réactifs utilisés [5]

II.2.1. Membrane polymère à inclusion

Les membranes utilisées dans cette étude ont été créées en laboratoire et sont composées des ingrédients suivants :

A. Transporteur

Nous avons utilisé le chlorure de méthyltrioctylammonium, également connu sous le nom d'Aliquat336, comme agent d'extraction. L'Aliquat336 est un liquide clair et visqueux contenant :

- La masse moléculaire est de 404,16 g/mol.
- La densité est de 0,884.
- Le point d'ébullition est de 225°C

L'aliquat336 est insoluble dans l'eau mais est soluble dans les solvants organiques. Il est constitué d'un cation organique lié à un chlorure, comme le montre la figure (II.2)[60].

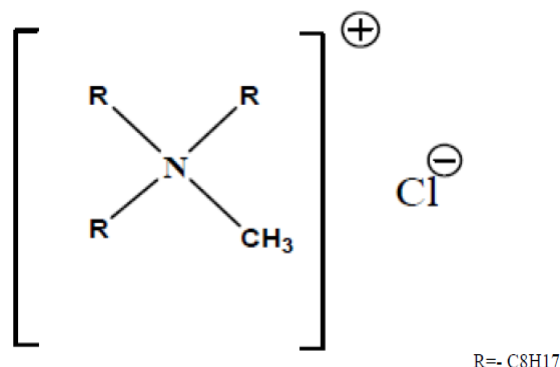


Figure.II.2 : le N-méthyle-N, N-dioctyloctane-1-chlorure d'ammonium [60].

A. Le Polymère de base

Le polymère de base assure la résistance mécanique des PIMs et permet de retenir l'extraction dans les chaînes complètes du polymère. Cependant, dans certains cas, le polymère de base peut avoir un impact sur la perméabilité et la stabilité des PIMs [9].

Kozłowski et al.[61] ont étudié l'effet d'une matrice polymère sur les propriétés de transport du Cr(VI). Qui ont découvert que l'impact de la matrice sur les PIMs contenant l'aliquat 336 comme transporteur dépend également de la concentration du transporteur [9].

B. Plastifiant

Le plastifiant (chlorure de méthyltrioctylammonium 'Aliquat336') et le transporteur (chlorure de méthyltrioctylammonium 'Aliquat336') sont les mêmes. Dans ce travail, l'Aliquat336 joue deux rôles en même temps [5].

II.3 Préparation des membranes

II.3.1. Les solvants

Les différents solvants utilisés dans ce travail ainsi que leurs propriétés physico-chimiques sont donnés dans le (tableau II.3.2) [1]

Chapitre II : matériels et méthodes

Tableau II.2 : Caractéristiques des solvants organiques utilisés.

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

II.3.2 composé chimique utilisés

Pour les essais d'extraction et de transport par les PIM, nous avons utilisé des espèces toxiques de Cr(VI). D'autres composés ont également été utilisés dans la préparation des solutions sources et réceptrices pour le processus de transport ainsi que pour le dosage du Cr (VI). Le tableau II.3 énumère tous les composés inorganiques qui ont été utilisés ainsi que leurs caractéristiques.

Tableau II.3 : différents composés chimiques utilisés.

Composé	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)	Pureté (%)	Fournisseur
Chromate de potassium	K ₂ Cr ₂ O ₄	194,1896	2,73	99,9	Sigma-Aldrich
Hydroxyde desodium	NaOH	40	2,13	99	Merck
Acide chlorhydrique	HCL	36,46	1,49	35,5-38	Sigma-Aldrich
1,5-Diphenylcarbazide	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O	242,28	/	97	Fluka chemika
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98,07	1,83	>95	Ficher Scintific

Chapitre II : matériels et méthodes

II.3.3 Les membranes

Les membranes (polymère/aliquate) sont préparées suivant une procédure rapportée de sugiura, décrit par white et coll [61,62].

- Dissoudre une masse de polymère dans un volume de chloroforme (1g, 0.85g, 0.8g, 0.7g, 0.6g dans 25 ml) respectivement et laisser bien mélanger sous agitation jusqu'à la dissolution totale du polymère.
- Une certaine quantité d'aliquat 336 (15%, 20%, 30%, 40%) respectivement dissoute dans 5 ml de chloroforme et laisser bien mélanger sous agitation pendant 30 min. a été ajoutée à la solution de polymères mélangé pendant 2h pour obtenir une solution homogène.
- Après la dissolution totale de mélange la solution finale a été versée dans une boîte de pétri en verre de 9 diamètre et déposée sur une surface parfaitement horizontale pour avoir la même épaisseur sur toute la surface de la membrane ; et le solvant a été lentement évaporé pendant 72h à température ambiante ($24 \pm 1^\circ\text{C}$).

II.4 Les tests de stabilité de la membrane

Outre une efficacité de transmission élevée, l'un des paramètres les plus importants pour un déploiement à grande échelle des PIM est leur capacité à être réutilisés pour de multiples cycles sans perte de performance. La stabilité des PIM est déterminée par leur composition et l'environnement dans lequel ils sont utilisés [9].

Pour réaliser les tests de stabilité sur les membranes, on a utilisé une variété de solvants couramment utilisés dans les récepteurs de phase et sources, qui sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.4 : les résultats de stabilité de la membrane.

Produits de la phase source et réceptrice.	Concentration du produit.	Vitesse d'agitation (tr/min).	Durée de l'expérience.	Température
HCL	0.1M	100	48h	T ambiante (25°C)
NaOH	0.1M			
NaOH	0.05M			
NaOH	1M			
NaOH	2M			

II.5 Procédure expérimentale

La solution d'alimentation (source) est une solution contenant du K_2CrO_4 à des concentrations prédéterminées, tandis que la solution de réception est une solution aqueuse de NaOH (1M). Les expériences de transport ont été réalisées à température ambiante (23-25°C) [5].

II.5.1 Protocole de réalisation des expériences d'extraction

Les propriétés d'extraction des PIMs préparés ont été comparées en utilisant des segments de membrane rectangulaires d'une surface de 20cm^2 et d'une masse différente qui ont été coupés au centre de chaque membrane [1]. Avant de commencer l'expérience, une électrode de pH-mètre est placée dans la phase source pour mesurer le pH. Les expériences d'extraction ont été réalisées pour assurer la reproductibilité des résultats en immergeant un segment de membrane dans un Erlenmeyer contenant 100 ml de solution de Cr(VI) 10mg/L dans du HCl 0,1M. Après la sortie de la phase source, la première mesure est effectuée à $t=0$, L'Erlenmeyer est ensuite placé sur un agitateur orbital (shaking water bath [SBS40]), et la solution est agitée (140tour/min) suivie de mesures à différents intervalles de temps jusqu'à 10 heures d'extraction [1].

Ces échantillons pré-collectés sont ensuite complexés avec du diphénylcarbazide et analysés avec un spectrophotomètre UV-Visible réglé sur l'absorption maximale du complexe (max = 540 nm). Il convient de noter que le 1,5-diphénylcarbazide (DPC) est largement utilisé comme agent de dosage spectrophotométrique du chrome (VI) en raison de sa grande sensibilité et de sa sélectivité [5].

Le passage de l'absorbance à la concentration de la solution étudiée se fait à l'aide d'une courbe d'étalonnage construite à partir d'étalons de concentration fixés dans le domaine d'application de Beer-Lambert [63,64].

II.5.2 Protocole de réalisation des expériences de régénération

La phase réceptive est une solution aqueuse alcaline qui permet la réextraction des ions Cr(VI) par échange d'ions et régénération de la membrane [65, 66, 67].

Dans cette partie nous avons procéder à la récupération de chrome hexavalent en utilisant le même segment qu'on a déjà utilisé dans la partie précédente, en l'immergeant dans

Chapitre II : matériels et méthodes

la phase réceptrice (phase de régénération) contenant du NaOH (1M). Puis on effectue des prélèvements 0.5ml de t=0 jusqu'à 10h de régénération.

II.6 Techniques d'analyse des échantillons et de caractérisation des membranes

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour mesurer les concentrations des espèces métalliques étudiées et pour étudier les propriétés physico-chimiques des membranes développées afin de mieux comprendre les mécanismes de transport. Les principes de fonctionnement de ces dernières sont discutés dans les sections suivantes.

II.6.1 Spectrophotométrie UV-Visible

Lorsque des molécules en solution sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde comprise entre 200 et 800 nm, la spectrophotométrie UV-visible permet de les doser. Un faisceau de lumière d'une longueur d'onde déterminée traverse la solution à examiner. La concentration de l'ingrédient absorbant est calculée en utilisant la proportion de l'intensité lumineuse absorbée par la solution.

La loi générale d'adsorption de Beer- Lambert est définie par la relation suivante :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon L$$

Avec :

A : Absorbance.

C : Concentration du corps absorbant (mol/L) ou (mg/L).

L : Epaisseur de la cuve (elle représente le trajet optique) en (cm).

ϵ : Coefficient d'adsorption molaire ou spécifique en (L.mol⁻¹.cm⁻¹) ou (L.g⁻¹.cm⁻¹).

I₀ : Intensité du faisceau lumineux incident.

I : Intensité du faisceau transmis.

La loi de Beer-Lambert n'est testée que dans les conditions suivantes :

- La lumière utilisée doit être suffisamment monochromatique.
- La concentration de la solution à tester ne doit pas être trop élevée (10⁻² M).
- La loi n'est pas suivie dans le cas de solutions fluorescentes ou en suspension [68,69].

Les concentrations de Cr(VI) ont été déterminées par spectrophotométrie à la longueur d'onde d'absorption maximale du complexe Cr(VI)-DPC (max=540 nm). Toutes les mesures d'absorption colorimétrique ont été effectuées avec un spectrophotomètre Thermo Scientific EVOLUTION 220 contrôlé par un ordinateur [1].

II.6.2 La spectrophotométrie infrarouge (IR)

Il s'agit d'une méthode d'absorption qualitative non destructive qui est l'une des plus efficaces (et largement utilisée) pour identifier les molécules organiques et inorganiques sur la base de leurs propriétés vibratoires et pour identifier les groupes caractéristiques d'une substance.

La spectrométrie infrarouge est la mesure de la longueur d'onde et de l'intensité moyenne de la lumière infrarouge pour un certain échantillon, car c'est un domaine spectral. L'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques est due à l'absorption de la lumière par la matière.

Le domaine infrarouge est divisé en trois régions :

- ✓ L'infrarouge proche (IRP) : 13333-4000 cm^{-1} ou 0,8-2,5 μm .
- ✓ Le domaine infrarouge moyen (IRM) est de 4000-700 cm^{-1} ou 2,5-15 μm .
- ✓ L'infrarouge lointain (IRL) : 700-10 cm^{-1} ou 15-1000 μm [5].

Les bandes d'absorption ou de réflexion dans le domaine de l'infrarouge moyen (IRM) sont dues à divers groupements atomiques. Les spectres dans l'IRM d'un composé fournissent des informations essentielles sur les groupements fonctionnels qui le composent. La majorité des bandes d'identification d'un composé se trouvent dans la zone médiane du spectre infrarouge [70,71].

Des analyses IR des différentes membranes étudiées dans ce travail et de leurs constituants purs ont été réalisées dans le but de détecter les groupements fonctionnels dans chaque membrane [1].



Figure II.3 : photo d'un appareil d'infra rouge

II.6.3 Angle de contact

La mesure de l'angle de contact est une technique permettant d'obtenir des informations sur les propriétés de mouillabilité de la surface d'un matériau par rapport à un certain liquide, ainsi que de déterminer l'énergie de surface du matériau en utilisant des liquides de polarité différente. Trois scénarios sont possibles lorsqu'une goutte de liquide L est déposée sur une surface solide S dans une atmosphère gazeuse G. Que la goutte macule la surface et se dépose, l'angle de contact entre le solide et le liquide tend vers zéro. La deuxième possibilité est que le liquide laisse une trace moins importante qu'auparavant sur la surface, ce qui donne un angle de contact compris entre 0 et 90 degrés. Le dernier scénario possible est que le liquide n'encombre pas la surface et souhaite s'en séparer ; c'est le cas lorsque l'angle de contact est supérieur à 90 degrés. En général, lorsque les trois phases (solide, liquide et gaz) sont en équilibre, l'équation de Young permet d'ajuster l'angle de contact aux tensions interfaciales entre le liquide et l'atmosphère gazeuse LG (ou L), le solide et l'atmosphère gazeuse SG (ou S), et le solide et le liquide SL [72].

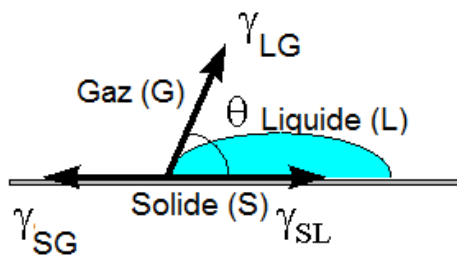


Figure II.4 :Forces appliquées sur une goutte de liquide posée sur un solide [1].

Dans le cas de l'eau :

- Angle entre 0° et 90° = surface mouillable, hydrophile.
- Angle entre 90° et 180° = surface non mouillable, hydrophobe.
- L'angle est proche de 180° = surface ultra hydrophobe.

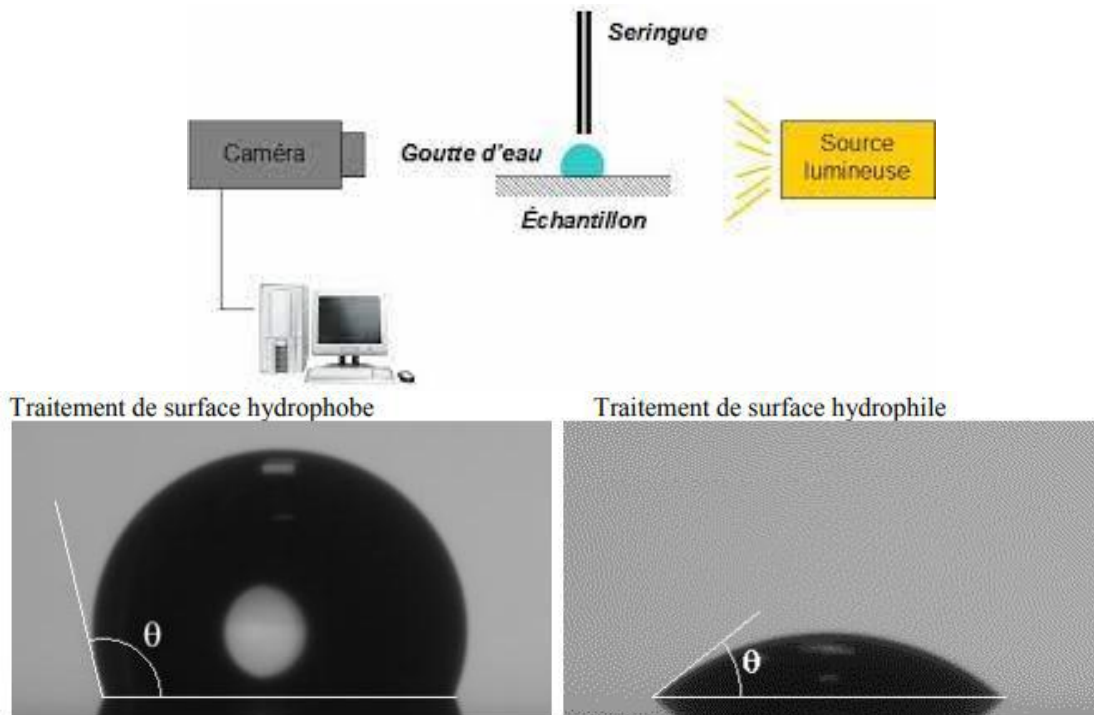


Figure II.5 : Principe de la mesure d'angle de contact [5].

Les composants de base de cet appareil sont une seringue pour injecter la goutte, une source lumineuse pour éclairer la goutte en continu, et 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 entre 24 et 1 degré Celsius.

La surface de la membrane a été recouverte d'une goutte de liquide mesurant 6 μ , et l'angle moyen entre la goutte et la membrane a été calculée à partir des données d'environ 10 gouttes placées à différents endroits [60].

II.6.4 Caractérisation des réactifs pas DRX

C'est une technique de spectroscopie permettant de déterminer les différentes formes cristallines d'un échantillon. Son principe est de faire entrer en collision un faisceau de rayons X de longueur d'onde comprise entre 0.1 et 10nm avec une famille de cristallins définis par leur distance interarticulaire, diffractée selon la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

λ : Longueur d'onde.

d_{hkl} : La distance entre les plans.

Chapitre II : matériels et méthodes

Θ : L'angle incident du faisceau et le plan.

n : Ordre de diffraction [73].



Figure II.6. Analyses de matériaux par diffraction des Rayon X.



CHAPITRE III
Résultats et discussion

Résultats et discussion

Dans ce chapitre nous avons étudié la caractérisation physico-chimique des membranes à inclusion développées, ainsi que leurs applications pour l'extraction du Cr (VI). Il est nécessaire de déterminer les paramètres physico-chimiques qui caractérisent les membranes et qui ont un impact direct sur les propriétés de transport. Nous parlerons des résultats de la caractérisation et des stratégies d'extraction des ions Cr(VI), ainsi que des facteurs qui influencent la facilité de transport du Cr (VI).

III.1 Caractérisation des membranes :

Pour mieux comprendre les propriétés physico-chimiques des PIMs développés, ils ont été caractérisés en utilisant l'angle de contact avec l'eau, l'imagerie infrarouge à transformée de Fourier ATR (FTIR-ATR) et DRX. Ces techniques permettent d'étudier la rigidité de la membrane et de détecter les interactions potentielles entre les constituants de la membrane[1].

III.1.1 La spectrophotométrie infrarouge (IR)

Le but des analyses IR est de trouver des groupements fonctionnels pour chaque membrane afin de définir la formation de nouvelles liaisons entre les différents constituants dans chaque cas, en partant du spectre obtenu par la membrane vierge et en progressant vers le spectre obtenu par la membrane +Transporteur (Aliquat336) en apportant à la concentration de cette dernière.

La figure III.1 montre le spectre IR du polymère vierge utilisé comme base pour les Différentes membranes préparées. Les bandes caractéristiques de chaque constituant ainsi que Le nombre d'onde et le groupement correspondant sont mentionnés dans le (tableau III.1).

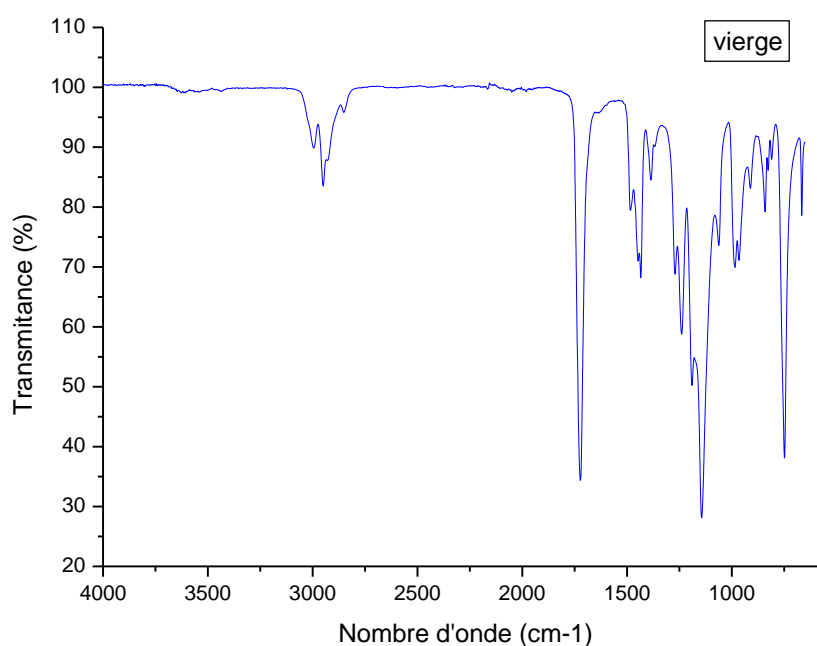


Figure III.1 spectre ATR du polymère utilisé comme base pour les différentes membranes.

Tableau III.1:Bandes IR caractéristiques des constituants membranaires caractéristiques des groupements fonctionnels du Polymère de base vierge[74].

Fréquence de vibration cm ⁻¹	Vibration caractéristique (bande)
4000 à 3200 cm ⁻¹	O-H
3100 à 2800 cm ⁻¹	C-H
1800 à 1500 cm ⁻¹	C=O
1500 à 900 cm ⁻¹	C-O-C

La bande d'absorption à 1715 cm⁻¹ correspond à des liaisons carbonique C=O du groupe méthacrylate dans la molécule de polymère, Les pics de vibration du groupe ester et de la liaison simple C-O-C dans le polymère sont liés aux bandes d'absorption à 1245 et 1138 cm⁻¹. Le groupe méthyle du polymère présente deux pics d'absorptions typiques, avec des valeurs d'environ 1440 et 1386 cm⁻¹. Les vibrations de déformation de la liaison simple C-O-C de la molécule sont représentées par les bandes à 854 et 960 cm⁻¹. À 2945 cm⁻¹, le groupe méthylène (-CH₂) présente son pic d'absorption reconnaissable. Le mode de vibration de flexion -OH dans le chloroforme absorbée est responsable de disparition des bandes

Chapitre III : résultats et discussion

d'absorption à 3200 cm^{-1} . Ces résultats confirment la structure macromoléculaire du polymère produit [75].

Les spectres ATR du polymère sont regroupés dans la figure Ci-dessous :

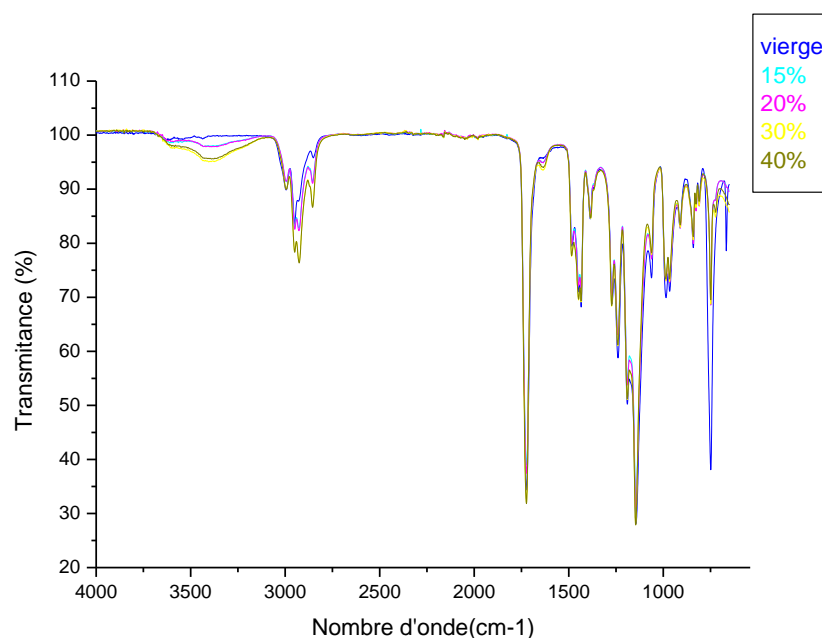


Figure III.2 : spectre ATR des PIMs vierge, 15% 20% 30% et 40% d'aliquote 336

Dans les spectres infrarouges on observe une augmentation de l'intensité des pics apparents aux bandes d'absorptions (3100 à 2800 cm^{-1}) pour tous les spectres par rapport à la vierge.

Et l'intensité correspond aux longueurs d'ondes (1800 à 1500 cm^{-1}) et (1500 à 900 cm^{-1}) reste la même, par contre les pics qui possède une longueur d'onde de 739 cm^{-1} on voit clairement que l'intensité diminue pour tous les spectres par rapport au vierge et c'est le même cas pour les pics qui possède une longueur d'onde 677 cm^{-1} .

De façon globale d'après l'analyse FTIR en mode ATR des membranes a différentes teneurs en extractant (Aliquat336), on retrouve toutes les bandes caractéristiques de notre liquide ionique, ainsi que les bandes caractéristiques de notre polymère utilisé comme base des membranes, mais on ne détecte pas l'apparition de nouvelles bandes d'absorption qui indiqueraient la formation de liaisons covalentes entre les différents composants. Cela traduit l'immobilisation physique de l'extractant dans les polymères de base comme c'est le cas dans

plusieurs études faites sur les différentes interactions existantes entre les constituants des PIMs) [76,77].

III.1.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

Chaque espèce cristalline possède un diagramme de diffraction des rayons unique, grâce à ce diagramme un chercheur peut identifier une espèce inconnue ou caractériser une structure à l'échelle atomique d'une substance déjà identifiée. En générale est une technique utilisée pour déterminer le changement de la cristallinité des membranes.

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée afin de déterminer le changement de la cristallinité des membranes. Les diffractogrammes de rayons X du polymère pur et des différentes membranes sont illustrés sur les figures III.3 et III.4 respectivement.

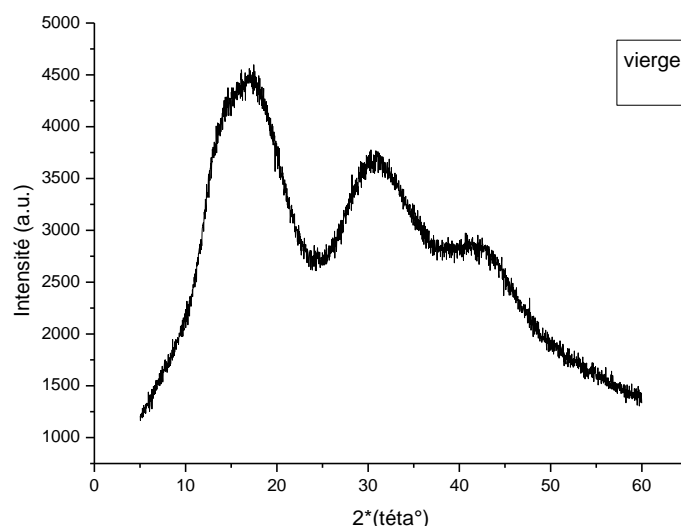


Figure III.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X du polymère vierge.

Après analyse du diffractogramme du polymère de base de nos membranes, On remarque clairement que le polymère présente trois pics larges, un pic prédominant et large a une intensité élevée à $2\theta = 16.96^\circ$, et deux autres pics à faible intensité à $2\theta = 30.96^\circ$ et $2\theta = 42.82^\circ$ respectivement. Les pics larges représentent les phases amorphes du polymère et indiquent sa nature amorphe [78,79].

Les diffractogrammes DRX du polymère sont regroupé dans la figure suivante :

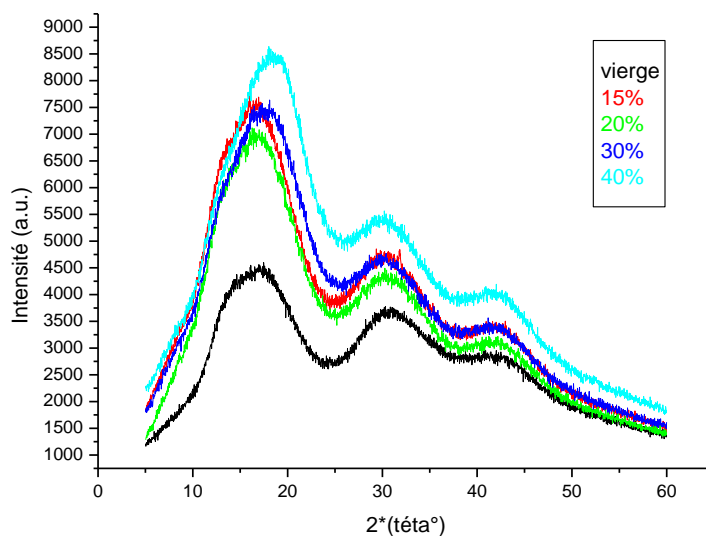


Figure III.4 : Diagrammes de diffraction des différentes membranes élaborées.

La comparaison des différents Bosses du polymère /alliquat336 avec celui du polymère vierge indique l'augmentation de la cristallinité du mélange polymère/alliquat336.

L'ajout de l'alliquat336 probablement permis la formation d'une structure ordonnée du mélange polymère alliquat.

III.1.3 Angle de contact à l'eau

La nature hydrophobe/hydrophile des matériaux est déterminée par l'angle de contact avec l'eau. Lorsque la valeur de l'angle de contact est supérieure (typiquement $>90^\circ$), le matériau est plus hydrophobe, et lorsqu'elle est inférieure (typiquement 90°), le matériau est plus hydrophile [80].

- Angle entre 0° et 90° → surface mouillable hydrophile
- Angle entre 90° et 180° → surface non mouillable hydrophobe

Les caractéristiques de transport et de stabilité des MIPs sont significativement influencées par l'équilibre hydrophile/hydrophobe. En effet, la membrane hydrophobe assure une bonne stabilité de la membrane en retardant la perte de l'extractant dans les phases aqueuses[1] tandis que la membrane hydrophile révèle un meilleur transport de l'espèce cible car le processus d'hydratation est amélioré dans ce cas [81,82].

Chapitre III : résultats et discussion

La Figure III.5 et La Figure III.6 représentent l'angle de contact à l'eau des membranes étudiées vierge et 40% respectivement.

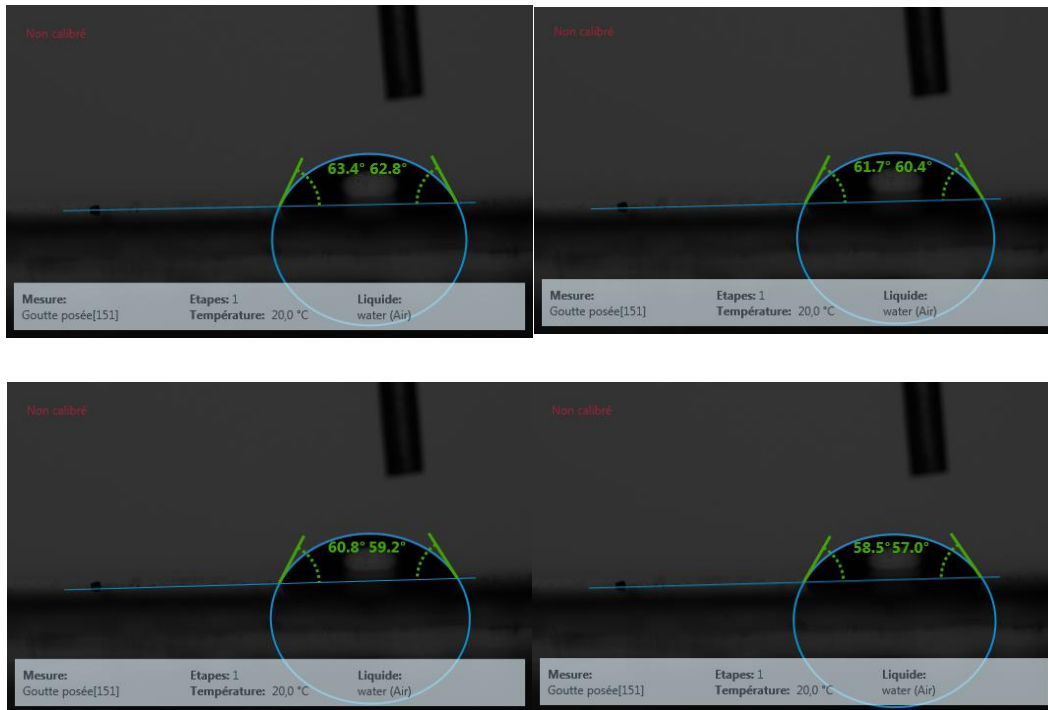


Figure III.5 : angle de contact d'une gouttelette d'eau sur la membrane vierge.

Calcul de la valeur moyenne de l'angle de contact pour la membrane (vierge) :

$$\text{A } t=0\text{s, } \frac{63.4+62.8}{2} = 63.1^\circ$$

$$\text{A } t=30\text{s, } \frac{61.7+60.4}{2} = 61.05^\circ$$

$$\text{A } t=60\text{s, } \frac{60.8+59.2}{2} = 60^\circ$$

$$\text{A } t=90\text{s, } \frac{58.5+57.0}{2} = 57.75^\circ$$

$$\rightarrow \frac{63.1+61.05+60+57.75}{4} = 60.47^\circ$$

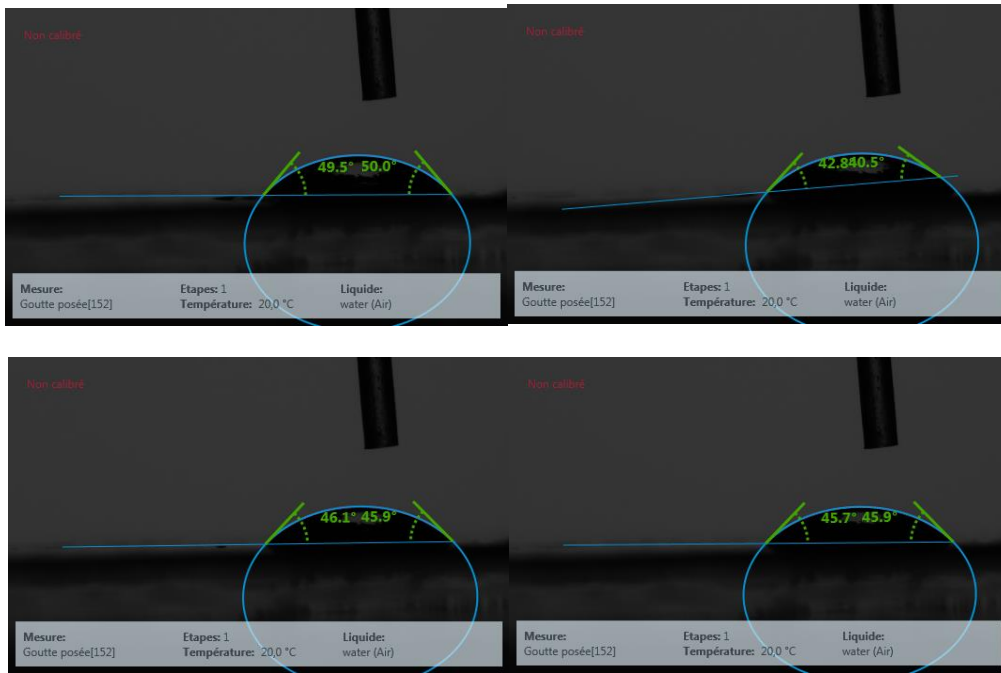


Figure III.6 : angle de contacte d'une gouttelette d'eau sur la membrane 40%.

Calcule la valeur moyenne de l'angle de contacte pour la membrane 40% :

$$\text{A } t=0\text{s}, \frac{49.5+50.0}{2} = 49.2^\circ$$

$$\text{A } t=30\text{s}, \frac{42.8+40.5}{2} = 41.65^\circ$$

$$\text{A } t=60\text{s}, \frac{46.1+45.9}{2} = 46^\circ$$

$$\text{A } t=90\text{s}, \frac{45.7+45.9}{2} = 45.8^\circ$$

$$\rightarrow \frac{49.2+41.65+46+45.8}{4} = 45.66^\circ$$

Afin d'avoir des informations sur la mouillabilité de film, le polymère utilisé comme support membrane ainsi que la membrane a 40% d'extractant nous avons effectué la mesure de l'angle de contacte

Après mesure d'angle de contacte à différent intervalle de temps et calcule de la valeur moyenne nous avons obtenu une valeur = 60 .47° pour le polymère vierge et d'autres travaux ont rapporter une valeur de 74 [83], et 45.66° Pour la membrane à 40% d'extractant, Nous

Chapitre III : résultats et discussion

observons une réduction mineure de l'angle de contact, à partir de laquelle la membrane devient plus hydrophile. Ce résultat souligne la nature hydrophile des membranes puisqu'on peut observer que l'alliquat 336 rend la membrane plus hydrophile.

III.2 les applications des membranes

III.2.1 Les Membranes Polymères à Inclusions (PIMs)

Les membranes obtenues ont été préparées par la technique d'évaporation de solvant, des membranes homogènes, transparentes et flexible présentant un aspect plastifié dû à l'ajout du transporteur Aliquat336 sont obtenus et représentées sur la figure (III.7).

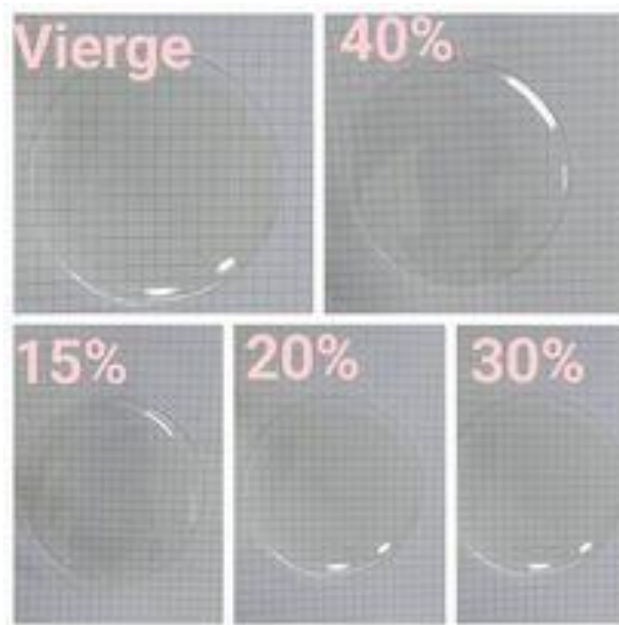


Figure.III.7 : Photographie des membranes utilisées à différentes concentrations en aliquat336.

III.2.1.1 tests de stabilités

Afin d'étudier la stabilité des membranes élaborées dans différents réactifs de phase source et réceptrice et a différentes concentrations, des tests de stabilité ont été effectués et sont présentés dans le (tableau III.2).

Chapitre III : résultats et discussion

Tableaux III.2 : : testes de stabilité des membranes dans différents milieux aqueux.

Les milieux	Les masses(g)			
	Avant 24h	Après 24h	Après 48h	Après 72h
NaOH (0.05M) vierge	0.3174	0.3174	0.3174	0.3174
NaOH (0.1M) vierge	0.3174	0.3174	0.3174	0.3174
NaOH (1M) vierge	0.3174	0.3174	0.3174	0.3174
NaOH (2M) vierge	0.3174	0.3174	0.3174	0.3174

III.2.2 Extraction du chrome hexa valent Cr(VI)

Les expériences l'extraction ont été réalisées en cycle 10 h en système Bach Cette étude constitue une première étape dans la détermination de l'impact de certains paramètres liés à la membrane (tels que le type de base polymère et la résistance de la membrane dans les différentes phases d'extraction, back-extraction) ; les résultats montrent également que les PIMs peuvent être utilisés comme absorbants de métaux lourds.

III.2.2.1Extraction du Cr(VI)

L'extraction du Cr(VI) est réalisée en utilisant de membrane préparée à base d'un polymère et l'extractant Aliquat 336. En effet, dans un milieu d'acide chlorhydrique à pH = 1, Les espèces les plus abondantes en solution sont les anions HCrO_4^- [84], qui peuvent interagir avec l'Aliquat 336, un extractant anionique.

Pour cela nous avons adopté la solution aqueuse HCL à 0,1M a ph =1 comme phase source.

a. Effet de la teneur en Aliquat 336

Les figure III.10et III.11 présentent l'évolution de la concentration en Cr (VI) dans les phasesd'alimentation et de réception en fonction du temps pour chaque membrane étudiée. Comme on peut le constater, l'opération est d'abord rapide puis se poursuit progressivement

Chapitre III : résultats et discussion

quelle que soit la composition de la membrane étudiée. Le Cr (VI) a été extrait avec succès dans la phase source avec toutes les PIM étudiées.

La concentration de l'extractant dans la phase membranaire a un impact significatif sur l'extraction des ions métalliques. Pour étudier l'effet de la concentration d'Aliquat336 sur l'efficacité de l'extraction du Cr(VI), une série d'expériences a été réalisée en utilisant des membranes de concentration d'Aliquat 336 variant de : 0, 15, 20, 30 et 40%. (Massique), les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.3.1.1. Il a été montré que la présence de l'Aliquat 336 a un effet sur l'extraction du Cr (VI). La membrane sans extractants (vierge) n'extrait pas le Cr(VI), sa capacité d'adsorption est donc nulle, ce qui implique que l'extraction n'est pas possible sans Aliquat 336. Ensuite, lorsque la concentration d'Aliquat 336 augmente dans les membranes, l'efficacité de l'extraction s'améliore, et les PIM contenant 40% d'Aliquat336 éliminent plus de Cr(VI) que ceux contenant 15% et 20% et 30%. Cela signifie que la teneur idéale dans l'Aliquat 336 dans notre cas est de 40%.

La meilleure performance d'extraction a été attribuée à la membrane E, on observe une diminution progressive de la concentration du Cr(VI) de 10(mg/l) à $t=0$ pour atteindre une concentration de 0(mg/l) pendant 8h (figure...) à partir de cette dernière on remarque un palier d'équilibre qui donne un rendement de 100%.

Dans le cas de 30% on signale une bonne performance aussi d'extraction, dont on voit que la concentration de Cr (VI) diminue de 10(mg/l) à $t=0$ pour atteindre 1(mg/l) à $t=8h$, et à partir de cet heur la membrane atteint un palier d'équilibre qui donne un rendement (utilisé plutôt un facteur (ou un taux) d'élimination du chrome hexavalent (au lieu d'un rendement de 90%). Concernant la membrane à 20% en extractant, on remarque une faible performance d'extraction de Cr (VI), la concentration diminue de 10(mg/l) à $t=0$ pour atteindre 7(mg/l) à $t=9h$, qui donne un rendement de 30%.

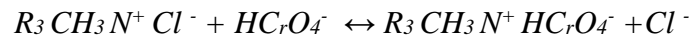
Et pour le cas de 15%, l'extraction de la membrane n'a pas eu lieu en raison de la teneur en l'aliquat 336 insuffisante. Cependant on remarque une absence totale de l'extraction pour cette membrane.

En effet, l'augmentation de la concentration d'extractant augmente le nombre de sites de complexation actifs dans la membrane, ce qui signifie une plus grande extraction de Cr(VI). Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature [65], où les membranes contenant

Chapitre III : résultats et discussion

des concentrations élevées d'extractant assurent une meilleure extraction des espèces cibles.

La réaction suivante [80] régit la complexation et l'extraction du Cr(VI) par L'Aliquat 336 :



Avec $R_3CH_3N^+Cl^-$ est l'Aliquat 336.

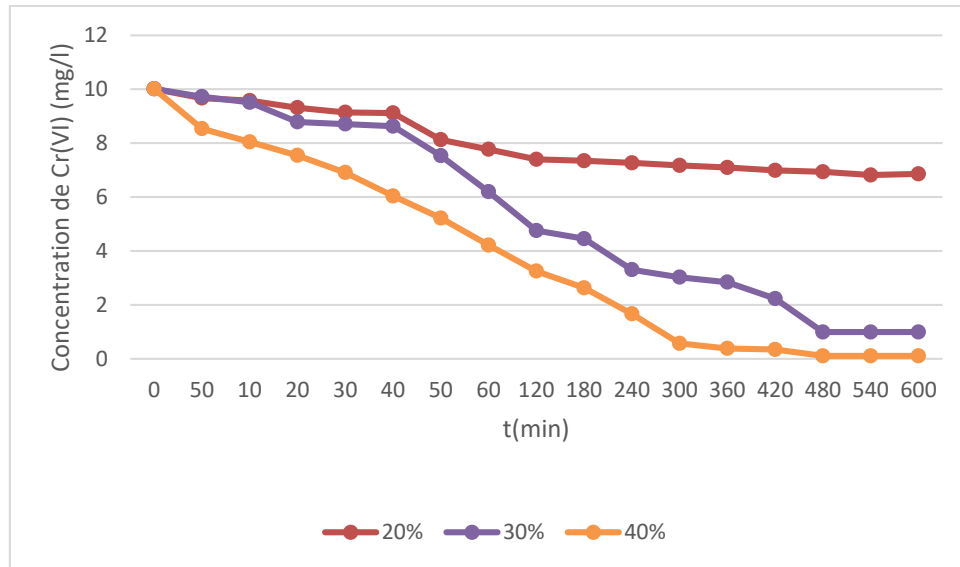
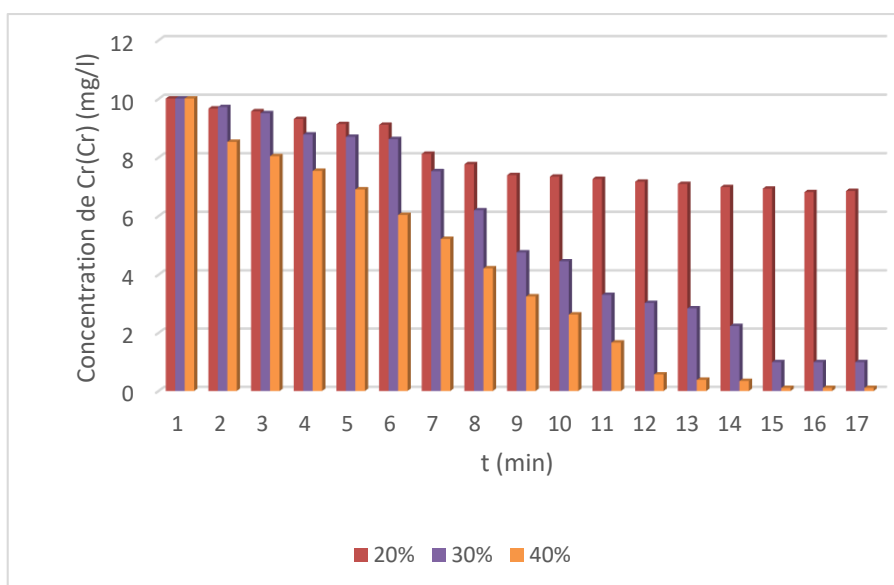


Figure III.8: Variation des concentrations de l'extraction de Cr(VI) en fonction de temps pour les membranes à 20%, 30%, 40%

Conditions expérimentales : volume et composition de la solution : 100ml, 10mg/l

Cr(VI), 0.1M HCl, PH=1



Histogramme 1: variation de la concentration l'extraction du Cr(VI) en fonction de temps pour les membranes à 20%, 30%, 40%.

A partir de la figure qui présente la variation des concentrations du Cr (VI) en fonction de temps en utilisant les différents membranes E (40%), D (30%) on peut clairement voir qu'il y a vraiment un effet significatif du milieu récepteur sur la concentration puisque cette dernière augmente d'une manière similaire pour les deux membrane (D) et (E) cela signifie que l'effet de la phase réceptrice pour la membrane (30 et 40%) est bon, dont on observe une augmentation progressive de la concentration de Cr (VI) de 0 (mg/l) à t=0 pour atteindre 7.05 et 7.75 (mg/l) respectivement qui donne un rendement de 29.46 et 22.41% respectivement.

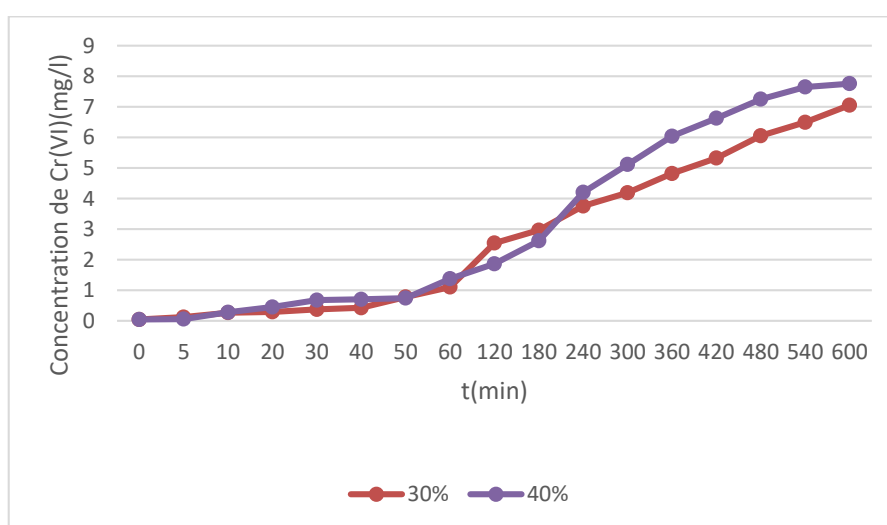
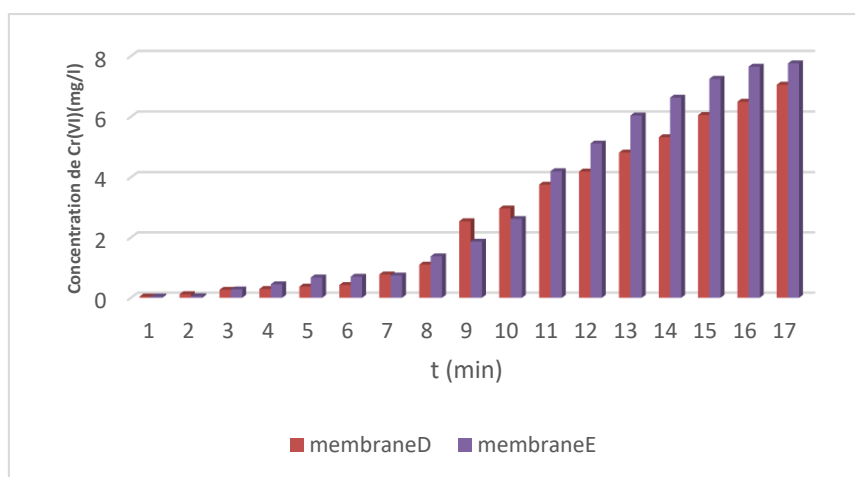


Figure III.9: variation la concentration de la régénération du Cr(VI) en fonction de temps pour les membranes 30% et 40%.



Histogramme 2 : variation de la concentration de régénération du Cr(VI) en fonction de temps.

Tableau III.3: facteur d'élimination et de la récupération de différentes membranes.

Membrane	Facteur d'élimination du Cr(VI)(%)	Facteur de récupération du Cr(VI)(%)
C	31.43	/
D	90.09	70.5
E	98.94	77.58

III.2.2.2 Réutilisation et la stabilité des PIMs pour extraction du chrome (VI)

L'un des facteurs les plus importants pour une mise en œuvre à grande échelle des MIP, montre leur grande efficacité en matière de transport, est leur capacité à être réutilisés à plusieurs reprises sans perte de performance. La composition des MIP et l'environnement dans lequel ils sont utilisés déterminent leur stabilité [9].

La stabilité des membranes+ Aliquat est examinée en fonction du potentiel de réutilisation de la membrane elle est contrastée avec la stabilité des MIP à diverses concentrations d'extraction.

Des expériences de transport répétées utilisant la même membrane ont été réalisées en intervertissant les solutions d'alimentation et de récupération à la fin de chaque cycle.

La figure ci-dessous montre l'évolution des concentrations de Cr(VI) dans les phases source et réceptrice pour chaque expérience d'extraction pendant deux cycles pour les membranes 40% et 30%.

Chapitre III : résultats et discussion

Pour chaque expérience d'extraction sur deux cycles, les changements de concentration de Cr(VI) dans les phases source et réceptrice pour les membranes, 20%, 30% et 40% sont illustré dans les figures suivantes :

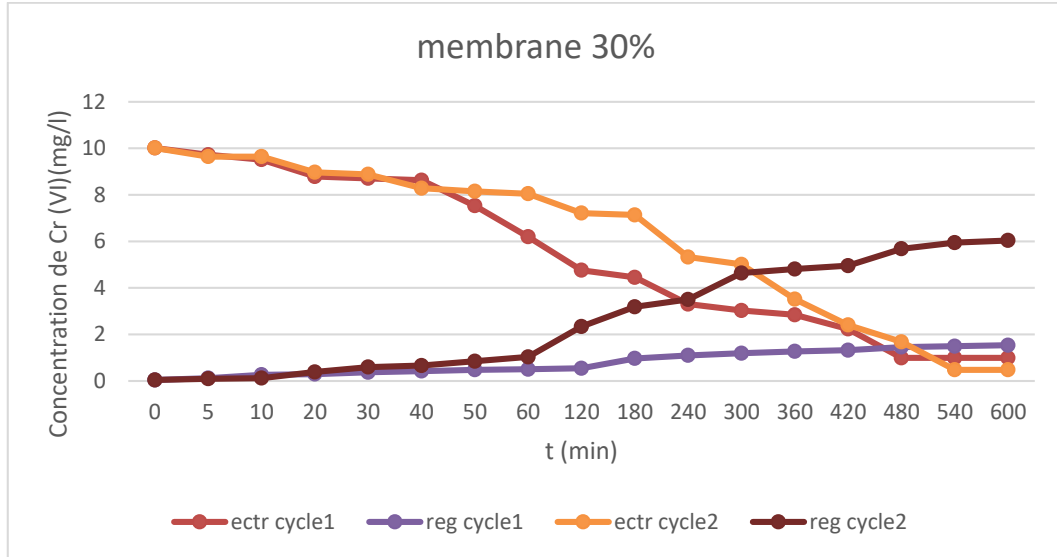
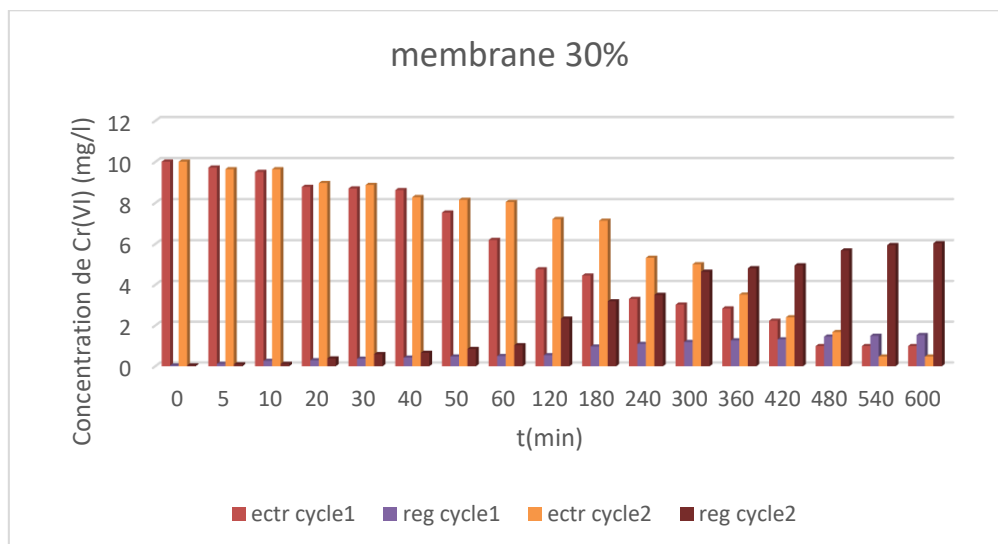


Figure III.10: Evolution des concentrations du Cr(VI) dans les phases sources et réceptrices pour la membrane 30%.



Histogramme3 : Evolution des concentrations du Cr(VI) dans les phases sources et réceptrices pour la membrane 30%.

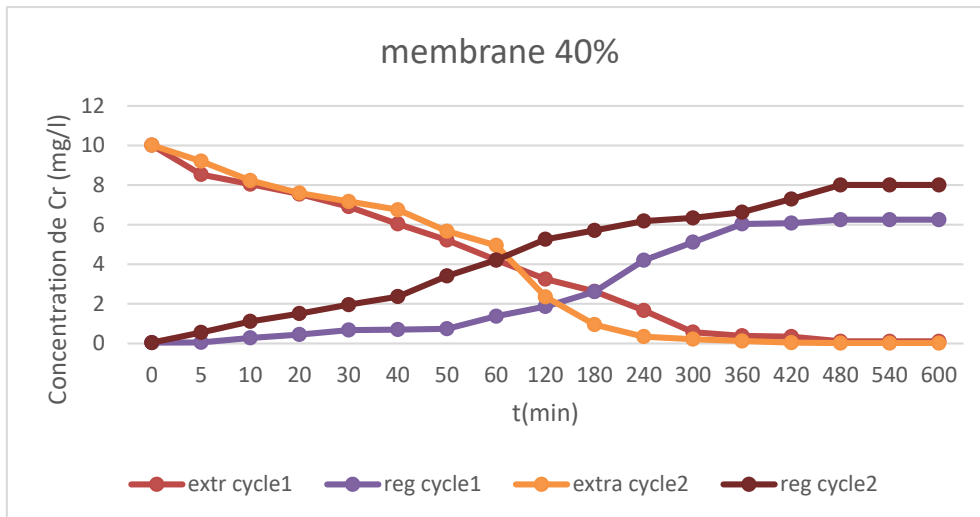
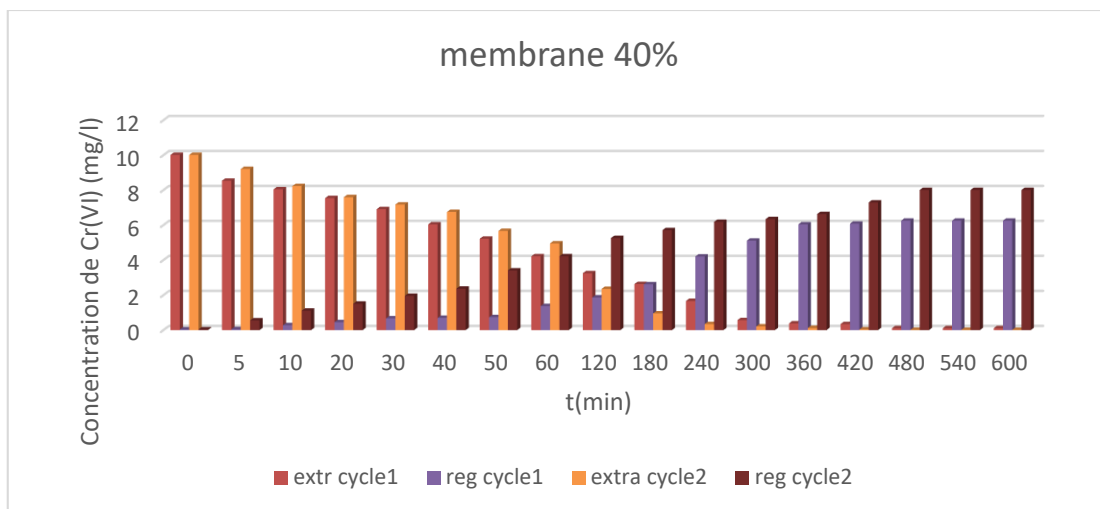


Figure III.11: Evolution des concentrations du Cr(VI) dans les phases sources et réceptrices pour la membrane 40%.



Histogramme 4 : Evolution des concentrations du Cr(VI) dans les phases sources et réceptrices pour la membrane 40%.

Chapitre III : résultats et discussion

Tableau III.4: facteur d'élimination et de la récupération des membranes 30% et 40%.

Membrane	Facteur d'élimination du Cr(VI)(%)	Facteur de récupération de Cr(VI)(%)
30%	86.24	60.36
40%	94.86	76.05

En utilisant la figure précédente comme guide, il est clair que les membranes E (40%) et D (30%) présentent une stabilité de réutilisation très élevée tout au long de deux cycles d'utilisation (extraction et régénération). De plus, on constate que les membranes E (40 %) et D (30 %) sont suffisamment performantes pour atteindre 100 % pour E et 95 % pour D, ce qui donne un temps total d'extraction et de régénération de 8 heures. On ne conclut que la présence de l'acliqât avec un important pourcentage la membrane fait une meilleure extraction ; régénération dans un court laps de temps. Par contre dans le cas de C (20%) et B (15%) on n'a pas fait la réutilisation à cause leur faible performance.

III.2.3 Modélisation des isothermes D'extraction

Les isothermes d'extraction sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'extraction. Ils fournissent des informations sur l'affinité entre l'extractant et le polymère (définir la membrane) et sur la capacité l'extraction [85].

Dans notre étude la cinétique d'extraction des membranes PIMs a été déterminée par

l'application des deux relations $\ln\left(\frac{C_{M,t}^f}{C_{M,t=0}^f}\right) = -k_{ex} * t$ et $\ln\left(1 - \frac{C_{M,t}^f}{C_{M,t=0}^f}\right) = -k_{ex} * t$ [86].

La concentration normalisée du Chrome VI dans la solution d'alimentation pendant l'extraction pour les membranes 20%, 30% et 40% sont présentés sur la figure ci-dessous. Par ailleurs la membrane B préparé avec 15 % d'aliquate a présenté des concentrations négatives lors du test d'extraction, cela est dû au faible taux d'aliquate qui joue le rôle d'extractant dans la membrane.

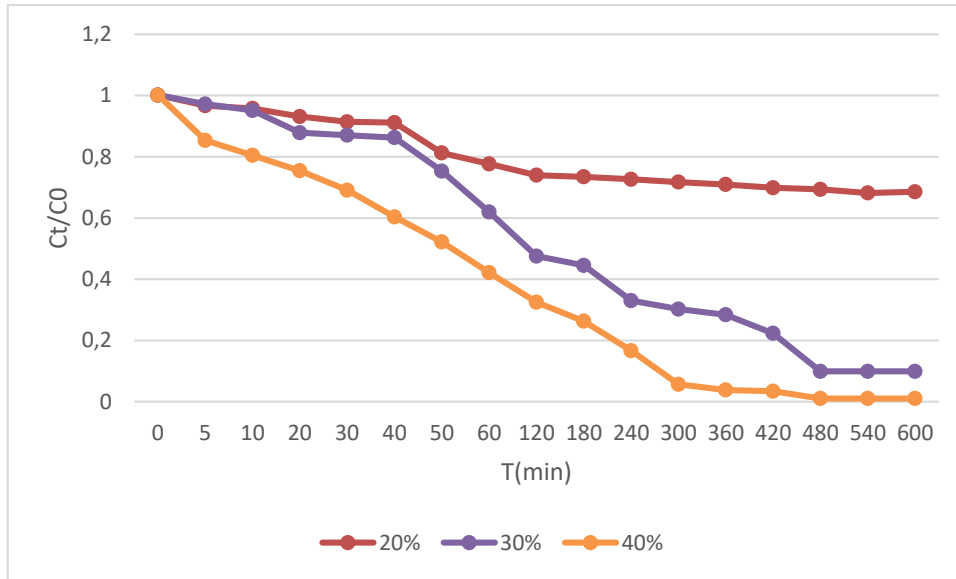


Figure III.12: La concentration normalisée du Chrome VI dans la solution d'alimentation pendant l'extraction.

La concentration du Chrome VI dans la solution d'alimentation diminue rapidement dans le cas de la membrane E préparé avec 40 % d'aliquate et lentement pour la membrane C préparé avec 20 % d'aliquate. De plus la membrane 30% et 40% extrait environ de 95 % au bout de 10h en termes de rendement. L'augmentation de la concentration du transporteur dans la membrane permet d'augmenter le nombre de sites de complexation, Ces résultats confirment le rôle extractant d'aliquate.

Les valeurs des constantes cinétiques du premier ordre sont obtenues à partir des tracés $\ln \left(\frac{C_{M,t}^f}{C_{M,t=0}^f} \right)$

En fonction du temps (figure III.13) et sont regroupé dans le tableau III.5.

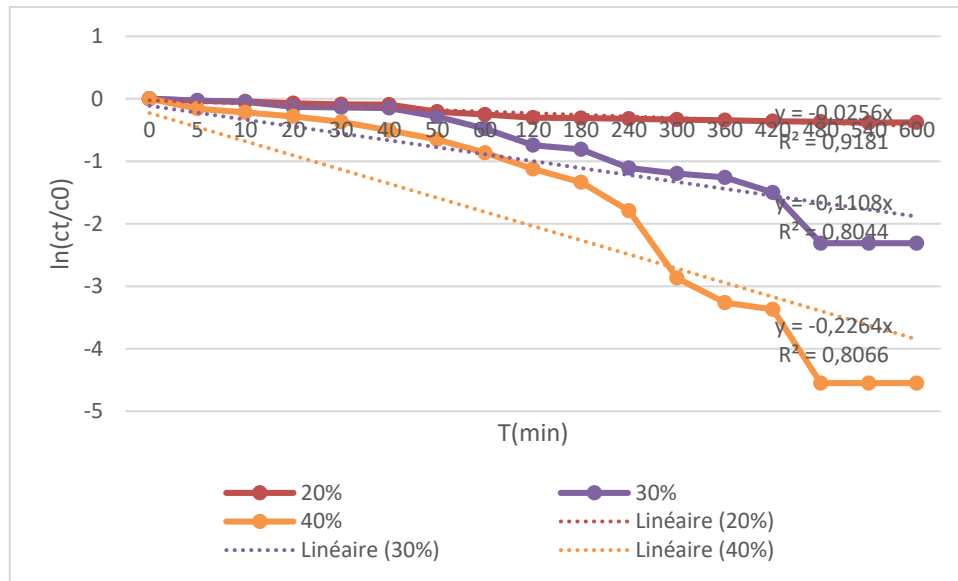


Figure III.13: Tracés cinétiques de l'extraction du Chrome VI.

Tableau III.5: Valeurs des coefficients d'extraction K_{ex} pour les membranes 20%, 30%, 40%.

Membrane	$K_{ex}[\text{min}^{-1}]$
20%	0,0256
30%	0,8044
40%	0,8066

Lors de l'utilisation des membranes, la stabilité et la réutilisation sont des facteurs très importants à étudier. Dans cette étude nous avons utilisé la membrane 30% et 40% deux fois (10 heures pour chaque extraction), à la fin de l'extraction nous avons constaté que les deux membranes ne sont pas déformées, ce qui est une indication de leur stabilité.

Les valeurs des constantes cinétiques du premier ordre sont obtenues à partir des tracés $\ln\left(1 - \frac{C_{M,t}^f}{C_{M,t=0}^f}\right)$

En fonction du temps (**figure III.14**).

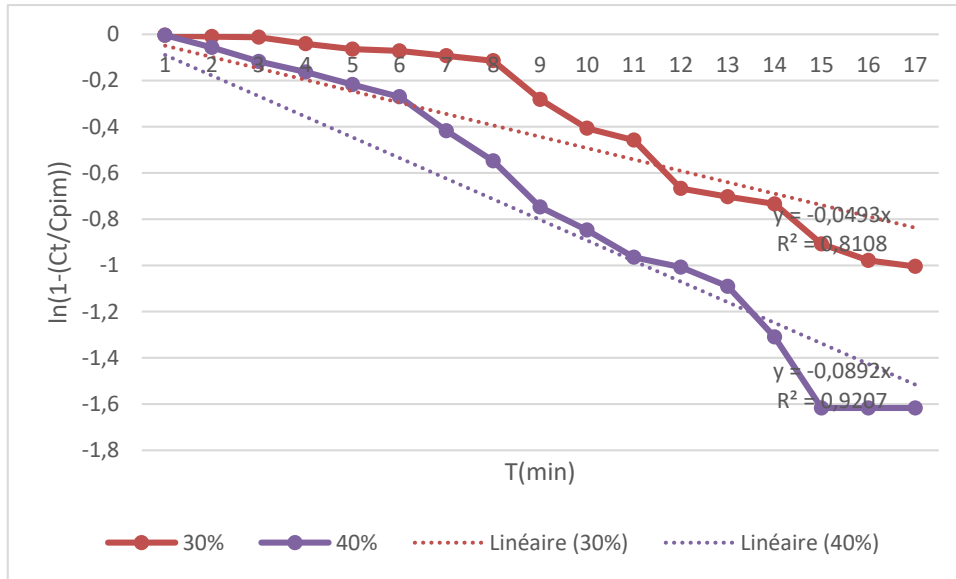


Figure III.14: Tracés cinétiques de l'extraction du Chrome VI après régénération de la membrane.

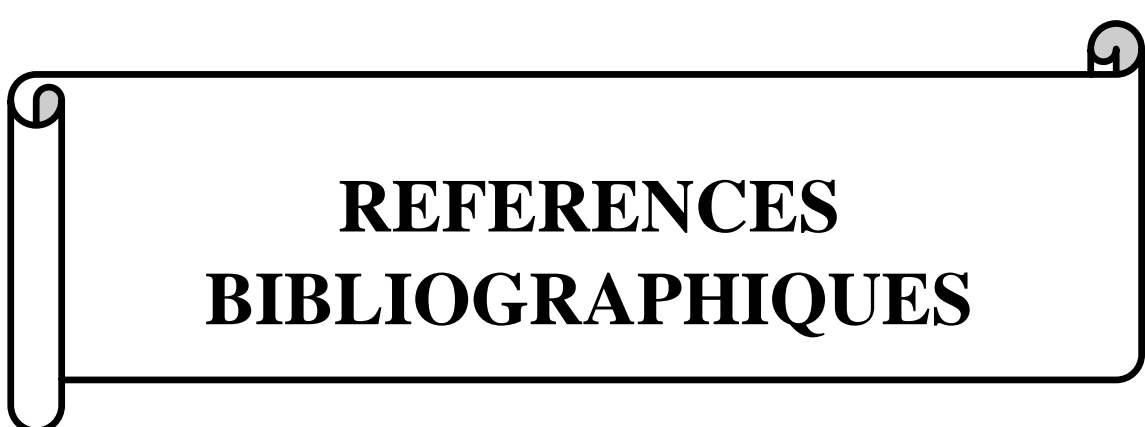
Les valeurs de la constante cinétique du premier ordre est obtenue à partir du tracé $\ln\left(1 - \frac{C_{M,t}^f}{C_{M,PIM}^f}\right) = f(t)$ sont de 0.0493 et 0.0892 Pour la membrane 30% et 40% respectivement. Il se trouve que ces valeurs sont inférieures à K_{ex} lorsque la membrane est utilisée la première fois.

Tableaux III.6 : Valeurs des coefficients de régénération K_{ex} pour les membranes 30%, 40%.

Membrane	$K_{ex}[\text{min}^{-1}]$
30%	0.0493
40%	0.0892



CONCLUSION GENERAL



**REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

Références Bibliographiques

- [1] BELLOUL illham , GAROUN Yousra, « Extraction des ions Chrome(VI) et Cadmium(II) par des membranes polymère à inclusion », mémoire de fin de cycle, université A. MIRA DE Bejaia, 2020.
- [2] Ikhlass MARZOUK TRIFI, « Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée », Thèse de Doctorat en cotutelle, Université Paris-Est Créteil ICMPE, 2012.
- [3] 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*, 2006.
- [4] 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.*, 2012.
- [5] BRAHMI Wissam, HACHEMI Samira, « Extraction de Cr(VI) par des membranes polymérique à inclusion à base de PVC/Aluquat336 », Mémoire de fin de cycle, université A. MIRA DE Bejaia, 2018.
- [6] *Technologies organisationnelles et d'accompagnement, Procédés de séparation membranaire*, [En ligne]. Disponible sur: <http://www.evarist.org/100tc/1996/f133.html>
- [7] E. khabbaze H, *traitement des solutions modèles du lait par des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse, thèse de doctorat en chimie*, Université Mohammed-Agdal, 2008.
- [8] H. Strathmann, L. Giorno, et E. Diorlo, « An Introduction to membrane science and Technology, Institute on membrane technology », roma, 2006.
- [9] BENATSI Nesrine, FERDJI Kenza, « Extracion du Chrome(VI) par membrane polymère à inclusion », mémoire de fin de cycle, université A. MIRA DE Bejaia, 2020.
- [10] A. Aezate, « Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire, centre de recherche, de développement et de transfert technologique », Quebec, 2008.
- [11] M. Metaiche, *Technologie Membranaire.*, Université de Bouira. Algérie, 2014.
- [11] H. EL Khabbaze, « traitement des solutions modèles du lait par des membranes de nanofiltration et d'amose inverse », thèse de Doctorat en chimie, Universté Mohammed-Agdal, 2008.

Références Bibliographiques

- [13] Brun J.P, *Procédés de séparation par membrane*, Édition Masson. 1998.
- [14] 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* », p. 85-102, 1994.
- [15] 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, 2006.
- [16] M. Jaffrin, *Procédés de filtration membranaire*, 1ère édition. 2014.
- [17] A. Abidi, « Étude de mécanismes de transfert des Orthophosphates à travers une membrane de nanofiltration en mode bth. Effet de la matrice expérimentale sur la sélectivité et modélisation phénoménologique », thèse, Université Mohamed Khider-Biskra, 2014.
- [18] S. Boukhiar, « Caractérisation des membranes d'ultrafiltration. Application au dessalement et à la concentration de jus de fruit, » Projet de Fin d'Etudes En vue d'obtention du Diplôme de Master en Génie des Procédés Option: Procédés et Environnement, Université Hassiba Ben Bouali Chlef, 2016.
- [19] M. Chabane, « Étude de la résistance au colmatage et de la rétention des composées toxiques par membranes », Thèse de doctorat, Université Aboubekr Belkaid, Tlemcen, 2015.
- [20] E. Moamer, « Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur a disques tournants », Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rouen, 2011.
- [21] J. HADDAOUI, « Propriétés complexantes, extractantes et de transport des calix [4] arènes couronnes diamides en conformation cone vis-à-vis des cations alcalins », Thèse de doctorat en chimie, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2004.
- [22] J.Draxler et R.Marr, « Phenomenon and industriel Application, Part I, Chem. Eng. Process. », 1986.
- [23] « 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.
- [24] Mohammed Ettayib MEGUIRECHE, « Influence Du Vieillissement Electrique Sur Les Propriétés D'un Polymère Isolant Utilisé Dans Le Transport D'énergie Electrique », Diplome Master, UNIVERSITE DE MOHAMED BOUDIAF – M'SILA, 2016.

Références Bibliographiques

- [25] « Extraction Microfluidique de cations métalliques divalents par membrane d'affinité », Mémoire de magister en chimie, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2010.
- [26] Saad saoud Fairouz, « Nouvelles membranes polymères a inclusion application au transport facilité de l'uranium et du molybdene », Mémoire de magister, Université d'alger, 2009.
- [27] M.I.G.S. Almeida, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, « Polymer inclusion membranes (PIMs) in chemical analysi », A review, *Analytica Chimica Acta.* 987, 2017.
- [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.
- [29] 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) », *Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs)*, 2012.
- [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 board », A review, *Journal of Cleaner Production.* 265, 2020.
- [31] B. Keskin, B. Zeytuncu-Gökoğlu, I. Koyuncu, « Polymer inclusion membrane applications for transport of metal ion », A critical review, *Chemosphere.* 279, 2021.
- [32] 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.
- [33] M.A.Didi, A.H.Elias, L.Meddour, M.Attou, M.Azzouz, « science et technologie des agents extractants organophosphores », Office des publications universitaires, Alger, 2004.
- [34] R.P.Cahn et N.N.Li, « Separation Science Technology », 1974.
- [35] O. Heitzsch, K.G.Lloe, H.Stephane, E.Weber, « Solvent Extraction Ion Exchange », 1994.
- [36] I.M.Coelhoso, T.F.Moura, J.P.S.G.Crespo, M.J.T.Carrondo, *Journal of Membrane Science*, 1995.
- [37] A.El Bachiri, A.Hagége, M.Burgard, *Journal of Membrane Science*, 1996.
- [38] L.D.Nghiem, P.Mornane, I.D.Potter, J.M.Perera, R.W.Cattral, S.D.Kolev, *Journal of Membrane Science. Review*, 2006.

Références Bibliographiques

- [39] 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*, 2006.
- [40] 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.
- [41] O. Kebiche-Senhadji, L. Mansouri, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor, « Facilitated Cd(II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (D2EHPA) metal carriers », *J,Membr. Sci.* 310, 2008.
- [42] A. Kaya, C. Onac, H.K. Alpoguz, A. Yilmaz, N. Atar, « Removal of Cr(VI) through calixarene based polymer inclusion membrane from chrome plating bath water », *Chem. Eng. J.* 283, 2016.
- [43] L. Chen, J. Chen, « Asymmetric Membrane Containing Ionic Liquid [A336][P507] for the Preconcentration and Separation of Heavy Rare Earth Lutetium, *ACS Sustain. Chem. Eng* », 2016.
- [44] Y. O'Bryan, Y.B. Truong, R.W. Cattrall, I.L. Kyratzis, 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 », *Journal of membrane science* 529, 2017.
- [45] C. Aydiner, M. Kobya, E. Denizbas, « Cyanide ions transport from aqueous solution by using quaternary ammonium salt through bulk liquid membrane », *Desalination* 180, 2005.
- [46] 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.
- [47] Jean-Baptiste Sirven, « Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS) », Thèse pour obtenir le grade de docteur, l'université BORDEAUX 1, 2006.
- [48] Fourest.E, « Définition et caractéristique des métaux lourds », Article, Institut numérique des recherches scientifiques, 1993.
- [49] Aksas Hamouche, « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels », Thèse de doctorat, Université MHAMED BOUGARA-BOUMERDES, 2013.

Références Bibliographiques

- [50] AIT Khaldoun Brahim, « Optimisation du transport des cations Cu(II), Zn(II), et cd(II) par le TRL-n-butylphosphate (TBP) à travers les membranes d'affinités », Mémoire de Magister, Université MOULOUD Mamri de TIZI- OUZOU, 2011.
- [51] G. Miquel, « Effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé », rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 2001.
- [52] E. Bekaert, « Gestion des chlorures de métaux lourds: stabilisation d'un phosphate d'étain dans un vitrifiât silicaté », Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille, 2014.
- [53] I.M. Trifi, « Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée », Thèse de doctorat, université Paris, 2012.
- [54] B.E. Belabed, « La pollution par les métaux lourds dans la région d'Annaba « source de contamination des écosystèmes aquatiques » », Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar- Annaba, 2010.
- [55] A.U. Rajapaksha, M. Vithanage, Y.S. Ok, C. Oze, « Cr(VI) Formation Related to Cr(III), Muscovite and Birnessite Interactions in Ultramafic Environments, Environ », Sci. Technol. 47, 2013.
- [56] « Chrome hexavalent », *Wikipédia*. 27 juin 2022. Consulté le: 2 juillet 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Chrome_hexavalent&oldid=194873282
- [57] Drissa Samake, « Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile », Thèse docteur, l'université JOSEPH FOURIER DE RENOBLE et de l'université de BAMAKO.
- [58] S. Lamdani, « Elimination du chrome (VI) par electrocoagulation et adsorption sur du charbon actif », Mémoire de Magister, Université de Houari Boumediene, 2005.
- [59] Ikhlass MARZOUK TRIFI, « Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée », Thèse de Doctorat en cotutelle, Université Paris-Est Créteil ICMPE, 2012.
- [60] J-P.Brun, « procédés de séparation par membrane », 1989.
- [61] M.Suguiura, M.Kikkawa,S.Urita, « Effect of of plasticizer on carrier-mediated transport of zinc ions through cellulose triacetate membrane », Sep.Sci.Technol,22, 1987.
- [62] M. Sugiura, « Effect of quaternary ammonium salts on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membrane », Sep. Sci. Technol,28, 1993.

Références Bibliographiques

- [63] O.Kebiche-Senhadji, Sophie Tingry b , Patrick Seta b , M.Benamor, « Selective extraction of Cr (VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat336) as carrier,258 », 2010.
- [64] S.Bey , A.Criscuoli , S.Simone , A.Figoli , M.Benamor , E.Drioli, « Hydrophilic PEEK-WC hollow fibre membrane contactors for chromium (VI) removal,283 », 2010.
- [65] C.-V.I. Gherasim, G. Bourceanu, R.-I. Olariu, C. Arsene, « Removal of lead(II) from aqueous solutions by a polyvinyl-chloride inclusion membrane without added plasticizer », *Journal of Membrane Science*, 2011.
- [66] H.I. Turgut, V. Eyupoglu, R.A. Kumbasar, I. Sisman, « Enhanced removal of Cr(VI) by polymer inclusion membrane based on poly(vinylidene fluoride) and Aliquat 336 », *Separation and Purification Technology*, 2020.
- [67] 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* », 2019.
- [68] Ferhat Sellami, « Elaboration et caractérisation de nouvelles membranes réactives destinées à la récupération et à la séparation d'ions métalliques toxiques –cas du Cr(VI), » Thèse de doctorat, Université de Bejaia, 2019.
- [69] O. Senhadji-Kebiche, « Transport des métaux par membranes d'affinité. Étude et Application, » Thèse de doctorat, université de Bejaia, 2008.
- [70] N. Pont, V. Salvadó, C. Fontàs, « Selective transport and removal of Cd from chloride solutions by polymer inclusion membranes, *Journal of Membrane Science*. », 2008.
- [71] O. Senhadji-Kebiche, « Transport des métaux par membranes d'affinité. Étude et Application », thèse de doctorat, université de Bejaia, 2018.
- [72] 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.
- [73] Melle BELALIA Sihem Zahia, « Préparation des membranes à base des matériaux polymères et inorganiques », MASTER EN CHIMIE, UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID – TLEMCEN, 2018.

Références Bibliographiques

- [74] M. BOUCHENAK Abdelhak, « Etude comparative du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) soumis aux différents vieillissements », Diplome Master, Université Akli Mohand Oulhadj de Bouira, 2018.
- [75] P. Dhaiveegan¹, M. Manivannan², et N. Rajendran, « Fabrication of Ordered Porous Bioceramic Coating via Evaporation Induced Self Assembly on 316L Stainless Steel for Biomedical Applications », janv. 2016.
- [76] M.I. Vázquez, V. Romero, C. Fontàs, E. Anticó, 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.* 455 (2014) 312–319.
- [77] O. Kebiche-Senhadj, L. Mansouri, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor, Facilitated Cd(II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (D2EHPA) metal carriers, *J. Membr. Sci.* 310 (2008) 438–445.
- [78] N. J. Hameed, Al-Mashhadan and S. Mohamad, « Eng. & Tech. Journal », Eng. & Tech. Journal, 2011.
- [79] Q. Xia, X. J. Zhao, S. J. Chen and W. Z., « Ma. Express Polym. Let », 2010.
- [80] 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.
- [81] A. Kaya, C. Onac, H.K. Alpoğuz, S. Agarwal, V.K. Gupta, N. Atar, A. Yilmaz, « Reduced graphene oxide based a novel polymer inclusion membrane: Transport studies of Cr(VI) », *Journal of Molecular Liquids*, 2016.
- [82] F. Sellami, O. Kebiche-Senhadj, 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*, 2010.
- [83] L. Chen, H. Dong, W. Pan, J. Dai, X. Dai, J. Pan, « Poly (vinyl alcohol-co-ethylene) (EVOH) modified polymer inclusion membrane in heavy rare earths separation with advanced hydrophilicity and separation property », *Chemical Engineering Journal*, 2021.
- [84] Mohamed Hashem¹, Mohammed Fayez Al Rez², H. Fouad^{2, 3}, Tarek Elsarnagawy⁴, et Mohamed A. Elsharawy², Ahmad Umar^{5,6}, Mansour Assery⁷, and S. G. Ansari⁸, « Influence of Titanium Oxide Nanoparticles on the Physical and Thermomechanical

Références Bibliographiques

- Behavior of Poly Methyl Methacrylate (PMMA): A Denture Base Resin », p. Vol. 9, p. 938-944, 2017. [En ligne]. Disponible sur: www.aspbs.com/sam.
- [85] Eder Claudio Lima, Matthew Ayorinde Adebayo, Fernando Machado, « Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption », Journal ACADEMIA, p 33-69, 2015.
- [86] Wataru Yoshida, Yuzo Baba, Fukiko Kubota, Spas D. Kolev, Masahiro Goto, « Selective transport of scandium (III) across polymer inclusion membrane with improved stability which contain an amino acid carrier », Journal of Membrane Science, (572) p 291-299, 2019.

Résumé

L'objectif de cette recherche est d'étudier l'élaboration et la caractérisation des membranes réactives connues sous le nom des membranes polymère à inclusion (PIMs) pour l'élimination et la récupération des ions métalliques nocifs des milieux aqueux, qui ont l'avantage d'être plus stables que les autres classes des membranes liquides.

Des membranes d'affinité avec différents pourcentages contenant de l'alliquat336 ont été élaborées et appliquées avec succès pour l'extraction et réextraction du chrome(VI).

Nous avons trouvé que les membranes E et D avec un important pourcentage 40% et 30% respectivement présente de meilleurs performances d'extraction et réextraction du Cr(VI) par rapport aux membranes B et C avec une quantité réduite en extractant 15% et 20% respectivement.

Mieux encore, il a été découvert que la stabilité de la membrane créée dans cette étude était suffisante pour plus de deux cycles répétés.

Mots clés ; membrane polymère à inclusion, liquide ionique, l'extraction, réextraction, extractant, Cr(VI).

Abstract

The objective of this research is to study the development and characterisation of reactive membranes known as polymer inclusion membranes (PIMs) for the removal and recovery of harmful metal ions from aqueous media, which have the advantage of being more stable than other classes of liquid membranes.

Affinity membranes with different percentages containing ionique liquid have been developed and successfully applied for the extraction and re-extraction of chromium(VI).

We found that membranes E and D with a high percentage of 40% and 30% respectively show better extraction and re-extraction performance of Cr(VI) compared to membranes B and C with a reduced amount of 15% and 20% extractant respectively.

Even better, it was found that the stability of the membrane created in this study was sufficient for more than two repeated cycles.

Keywords; inclusion polymer membrane, alliquat336, extraction, re-extraction, extractant, Cr(VI).

ملخص

الهدف من هذا البحث هو دراسة تطور وتوصيف الأغشية التفاعلية المعروفة باسم أغشية الشمول البوليميرية (PIMs) لإزالة واستعادة أيونات المعادن الضارة من الوسط المائي، والتي تتميز بكونها أكثر استقرارًا من الفئات الأخرى من الأغشية السائلة.

تم تطوير أغشية تقارب بنسب مختلفة وتطبيقها بنجاح لاستخراج وإعادة استخلاص الكروم (VI).

وجدنا أن الأغشية E وD بنسبة عالية 40% و30% على التوالي تتمتع بأداء أفضل في الاستخلاص وإعادة الاستخلاص لـ Cr (VI) مقارنة بالأغشية B وC بكمية مخفضة باستخراج 15% و20% على التوالي والأفضل من ذلك، فقد وجد أن ثبات الغشاء الذي تم إنشاؤه

في هذه الدراسة كان كافيًا لأكثر من دورتين متكررتين.

الكلمات الأساسية؛ إدراج غشاء بوليمر، alliquat336، استخلاص، إعادة استخلاص، مستخرج، Cr (VI).