

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA-Béjaïa

Faculté de Science et technologies

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique



Réf :

Mémoire de Fin de Cycle

En vue de l'obtention du diplôme

MASTER

Thème

**Extraction du Chrome (VI) par
membranes polymère à inclusion**

Présenté Par : **BENATSI Nesrine & FERDJI Kenza**

Soutenue le : **29 Septembre 2020**

Devant le jury composé de :

M^{me} AISSANI. A	Professeur à l'Université de Bejaia	Présidente
Mr ZAMOUCHE. A	Maitre de conférences à l'Université de Bejaia	Examineur
M^{me} SENHADJI. O	Professeur à l'Université de Bejaia	Promotrice
Mr SELLAMI. F	Maitre-assistant à l'Université de Bejaia	Co-promoteur

Année universitaire : 2019/2020

Remerciements

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

Nous adressons nos remerciements les plus chaleureux à nos familles, et tout particulièrement à nos parents, qui nous ont aidé dans tous les domaines, qui ont supporté nos caprices. Sans vous, jamais nous n'avions abouti à quoi que ce soit.

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

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

Enfin, on ne peut achever ces remerciements sans exprimer notre gratitude à tous les enseignants de Science et Technologies ayant contribué à notre formation durant notre cycle d'étude.

Nesrine et Kenza

Dédicaces

Mon DIEU, je glorifie ton saint nom et je te rends grâce pour ton apport à la réalisation de ce travail et m'en remets à toi pour les challenges à venir.

Mes pensées vont à mes très chers parents aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consentis pour mon instruction et mon bien-être.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez.

À mon frère « Lotfi » et ma sœur « Feriel ». Je vous souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite, et de sérénité. Je vous aime.

A mon oncle « Ali » et sa femme « Nadia ». Que dieu les bénisse, aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer mon respect et mon amour.

À tous les autres membres de ma famille que je n'ai pas cité, mais qui n'en demeurent pas moins chers.

À ma camarade et amie que j'aime énormément Kenza et toute sa famille.

À toutes mes amies en témoignage de l'amitié qui nous unit, des souvenirs et de tous les moments passés ensemble. Je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur. En particulier : Zehira, Samra, Kenza, kenza.

Une spéciale dédicace à Belkacem pour son aide précieuse et son soutien moral.

Durant cette année, vous m'avez soutenu et encouragé, sans vous, je ne serais pas ce que je suis devenue, merci.

À toute la promotion Génie chimique (2019-2020)

Nesrine

Dédicaces

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

Ce modeste travail est dédié :

A mes chers parents ; que DIEU les bénisse, aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers eux pour leur patience illimitée, leur encouragement continu, leur aide, toutes les sacrifices, leurs précieux conseils et leur assistance et présence dans ma vie.

Que DIEU leur prête bonheur et longue vie.

A mes frères : Bilal, Khellaf et Lyes.

A ma sœur : Nabila.

A ma belle-sœur : Siham et le petit ange Adem.

A toute ma famille, mes grands-parents, mes oncles et mes tantes.

A ma chère copine : Nesrine et sa famille.

A tous mes ami (es) qui me sont cher (es) : Tilleli, Kenza, Zehira, Samra et Menad

A toute la promotion Génie chimique (2019/2020)

Kenza

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale	1
Chapitre I. Les membranes liquides	4
I.1. Généralités sur les membranes	4
I.1.1. Définition d'une membrane	4
I.1.2. Classification des membranes	5
I.1.2.1 Selon la structure	5
I.1.2.2. Selon la nature	6
I.2. Caractéristiques et performances des membranes	9
I.2.1. La perméabilité	9
I.2.2. La sélectivité	9
I.2.3. Durée de vie	9
I.3. Modules supportant les membranes	9
I.3.1. Les modules plans	9
I.3.2. Les modules tubulaires	10
I.3.3. Les modules spiraux	11
I.3.4. Les modules en fibres creuses	12
I.4. Les différents types des membranes liquides	12
I.4.1. Membranes liquides volumiques (MLV)	13
I.4.2. Membranes liquides à émulsion (MLE)	13
I.4.3. Membranes liquides supportées (MLS)	14
I.4.4. Les membranes polymères à inclusion ou plastifiée (MPI).....	15
I.5. Transport facilité à travers les membranes liquides	15
I.5.1. Principe	15
I.5.2. Mécanisme de transport	15
I.6. Instabilité des membranes liquides	16
II. Les membranes polymères à inclusion	17
II.1. Définition	18
II.2. Elaboration des membranes polymère à inclusion	18
II.2.1. Polymère de base	18
II.2.2. Extractant ou transporteur	20
II.2.3. Plastifiant (modificateur)	23
II.3. Applications des membranes polymères à inclusion	23
II.3.1. Extraction des métaux lourds et de petites molécules organiques	24
II.3.2. Analyses et détection	25
II.4. Transport facilité à travers une membrane polymère à inclusion	26

II.4.1. Mécanismes de transports	27
II.4.2. Paramètres influençant le transport	29
Chapitre II. Les métaux lourds	31
II.1. Généralités sur les métaux lourds	31
II.1.1. Définitions	31
II.1.2. Toxicité des métaux lourds	32
II.1.3. La pollution par les métaux lourds	33
II.2. Généralités sur le chrome (Cr)	33
II.2.1. Historique et Applications	33
II.2.2. Propriétés physico-chimique du chrome	35
II.2.3. Source d'émission dans l'environnement.....	36
II.2.4. Les composés du chrome	37
II.2.5. Le chrome hexavalent	37
II.2.6. Secteur d'utilisation	39
Chapitre III. Application des membranes polymères à inclusion dans l'extraction du chrome hexavalent	40
III.1. Polymère de base	40
III.2. Nature de l'extractant	41
III.3. Le plastifiant	43
III.4. PH de la solution source	43
III.5. Le transport sélectif du Cr(VI)	44
III.6. Perméabilité des membranes pour l'extraction du Cr(VI)	45
III.7. Stabilité des PIMs pour le transport du Cr(VI)	49
Conclusion	50
Références bibliographiques.....	51

Liste des figures

Figure I.1: Schéma simplifié d'une membrane pour la filtration	4
Figure I.2: Image enregistrée au microscope électronique à balayage d'une membrane à base d'Alumine.	6
Figure I.3: Vue microscopique d'une membrane organique (polyvinylchloride)	7
Figure I.4: Structure d'une membrane composite	8
Figure I.5: Schéma d'une membrane liquide supportée MLS (a) et une membrane liquide émulsionnée MLE (b).....	8
Figure I.6: Schéma d'un module membranaire de configuration plane.	10
Figure I.7: Schéma d'un module membranaire de configuration tubulaire.....	11
Figure I.8: Schéma d'un module membranaire de configuration spirale	11
Figure I.9: Représentation d'un module membranaire de type fibres creuses.....	12
Figure I.10: Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide volumique. .	13
Figure I.11: Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide à émulsion	14
Figure I.12: Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide supportée	14
Figure I.13: Transport facilité actif et transport facilité passif à travers une membrane liquide	16
Figure I.14: Evolution des articles publiés sur les membranes polymères à inclusion (y compris revues) du 1967 jusqu'à 2018 selon ISI WEB of Knowledge	17
Figure I.15: Structure chimique des différents polymères de base pour l'élaboration des PIMs: (a) CTA, (b) PVC, (c) PVDF	19
Figure I.16: Schéma représentant les différents domaines d'application des PIMs	26
Figure I.17: Description schématique du transport facilité à travers une membrane polymère à inclusion	27

Figure I.18: Mécanisme de transport à travers une PIM basé sur la coalescence de micro domaines liquides transporteurs-plastifiants	28
Figure II.1: Aspect du chrome	34
Figure II.2: Différentes structures du chrome hexavalent	37

Liste des tableaux

Tableau I.1: Différents transporteurs utilisés dans l'élaboration des PIMs.....	22
Tableau II.1: Tableau périodique des éléments (le fond grisé indique les éléments de masse volumique supérieure à 5g/cm ³	32
Tableau II.2: Propriétés physiques du chrome.	35
Tableau III.1: Comparaison des flux de perméation du Cr (VI) et de stabilité de différentes PIMs en fonction des différents paramètres expérimentaux	46

Liste des abréviations

Aliquat 336	Tricaprylmethylammonium chloride
Cr(VI)	Chrome (VI)
CTA	Cellulose triacetate
Cyanex 272	Bis(2,4,4-triméthylpentyl) phosphinique
Cyanex 301	Bis(2,4,4-acidtriméthylpentyl) dithiophosphinique
Cyanex 302	Acide bis(2,4,4-triméthylpentyl)monothiophosphinique
Cyphos IL 101	Trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride
Cyphos IL 102	Trihexyl(tetradecyl)phosphonium bromide
Cyphos IL 104	Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumbis(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinate
DBP	Phtalate de dibutyle
DNNS	Acide dinonylnaphtalènesulfonique
DOP	Dioctyl phthalate
D2EHPA	Acide di- (2-éthylhexyl) phosphorique
FFAT	5-(4-Phenoxyphenyl)-6H-1,3,4-thiadiazin-2-amine
HCl	Acide chlorohydrique
HCrO₄⁻	Hydrogénochromate
HPBI	3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one
LASALOCID A	Sodium;6-[(3R,4S,5S,7R)-7-[(2S,3S,5S)-5-ethyl-5-[(2R,5R,6S)-5-ethyl-5-hydroxy-6-methyloxan-2-yl]-3-methyloxolan-2-yl]-4-hydroxy-3,5-dimethyl-6-oxononyl]-2-hydroxy-3-methylbenzoate

MLV	Membrane Liquide Volumique.
MLS	Membrane Liquide Supportée.
MLE	Membrane liquide à émulsion
PBAT	Poly(butylène adipate-co-téréphtalate)
Pb (II)	Plomb (II)
PIM	Polymer Inclusion Membrane
pH	Potentiel hydrogène
PVC	Poly (chlorure de vinyle)
PVDF	Polyvinylidene fluoride (PVDF)
SLM	Supported liquid membrane
TBA	Tri-nbutylamine
TBP	Tri-n-butylphosphate
TEHP	Phosphate de tris (2-éthylhexyle)
t-DAPA	AcidelasalocideA,N-6-(t-dodécylamido)-2-pyridinecarboxylique
TOA	Tri-n-octylamine
TOPO	Tri-noctylphosphine oxyde
2NPOE	2- nitrophényloctyl ether

Introduction

Introduction

Ces dernières années, l'intérêt porté à la pollution de l'environnement et la contamination des milieux naturels a pris une grande importance notamment au niveau économique et politique. Parmi les polluants concernés, les métaux lourds, qui font l'objet d'une attention particulière en raison des risques qu'ils présentent sur la santé humaine et des dangers liés à leurs rémanences dans les écosystèmes [1].

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tous les secteurs. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, l'agroalimentaire, le textile ou la papeterie et les tanneries produisent des effluents très divers qui nécessitent à chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés spécifiques [2].

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

Ainsi, en réponse au souci croissant d'amélioration de la santé et de la qualité de l'environnement, différentes technologies ont été développées pour traiter les différentes contaminations par les métaux lourds, plusieurs recherches ont porté sur les techniques de séparation. La technologie membranaire qui présente une alternative attrayante aux méthodes conventionnelles d'élimination des métaux lourds, a fait l'objet d'une grande attention. La technologie membranaire est favorable en raison de sa sélectivité, de sa flexibilité et de ses propriétés d'enrichissement associées aux techniques de séparation traditionnelles, comme l'extraction par solvant [5]. Les membranes liquides en particulier les membranes liquides supportées et à émulsion ont prouvé leur efficacité pour la séparation et la récupération sélective d'ions métalliques, elles présentent l'avantage de la facilité de mise en œuvre, la

perméabilité et sélectivité élevée et sont peu consommatrices d'énergie (opération à température ambiante) [5,6]. Cependant, Un inconvénient majeur associé aux membranes liquides est leur durée de vie limitée (instabilité), ce facteur les a rendu impraticables pour de nombreuses applications à grande échelle [7,8]. Des efforts ont été déployés pour comprendre le mécanisme d'instabilité des membranes liquides et améliorer leur stabilité. Ces travaux ont donné naissance à un nouveau type de membranes liquides, communément appelées membranes polymères à inclusion en anglais Polymer Inclusion Membrane (PIM) [9].

Les membranes polymères à inclusion (PIMs) sont apparues ces dernières années comme une alternative intéressante aux membranes liquides supportées en anglais supported liquid membrane (SLM) en raison de leur meilleure stabilité. Les PIMs sont composées d'un polymère de base, généralement le Triacétate de cellulose (Cellulose triacetate en anglais CTA) ou le polychlorure de vinyle (PVC) qui fournit une résistance mécanique, d'un extractant ou transporteur, qui est responsable de l'extraction et du transport des espèces chimiques cibles à travers la membrane, et d'un plastifiant, en général, le 2-Nitro phényl octyl éther (NPOE), qui fournit une élasticité à la membrane et augmente la solubilité des espèces extraites dans la phase liquide de la membrane [9,10].

Les membranes polymères à inclusion sont adaptées à plusieurs applications, elles ont été introduites pour la première fois il y a 50 ans en tant que membranes de détection dans les électrodes sélectives d'ions et optodes. Plus récemment, les PIMs ont été utilisées pour d'autres applications en chimie analytique telles que la séparation d'ions métalliques et de petites molécules organiques, la pré-concentration, l'échantillonnage passif, et ont également été intégrées dans des systèmes d'analyse automatisés [9,11,12].

Le présent travail a pour objectif l'exploration de l'efficacité de ce type de membranes, dans l'extraction du chrome hexavalent (VI). Il est structuré en trois chapitres :

- Le premier chapitre consiste en une synthèse bibliographique sur les notions de base, d'une part sur les membranes liquides, leurs caractéristiques, leurs types et le transport à travers ces dernières, et d'autre part sur les membranes polymères à inclusion.

- Le deuxième chapitre expose une étude bibliographique sur les métaux lourds et le chrome en particulier.
- Dans le troisième chapitre seront résumés des travaux dédiés aux applications des PIMs dans l'extraction du chrome hexavalent.
- Nous terminerons par une conclusion générale où nous tenterons de tirer un bilan objectif sur le thème abordé. Des perspectives sur des travaux futurs seront dressées pour explorer des aspects théoriques et expérimentaux non traités dans ce travail.

Chapitre I

Les membranes liquides

Chapitre I

Les membranes liquides

Ce premier chapitre est divisé en deux parties, la première traite des généralités sur les membranes, leur classification, leurs caractéristiques, leurs performances et les modules membranaires. Une attention particulière sera accordée aux membranes liquides. La deuxième partie est entièrement dispensée pour l'étude bibliographique des membranes polymères à inclusion. Les polymères de base, les extractants et plastifiants utilisés pour l'élaboration de ce type de membrane seront étalés. Les applications des membranes polymères à inclusion dans différents domaines y seront également incluses.

I.1. Généralités sur les membranes

I.1.1. Définition d'une membrane

Une membrane est un matériau permselectif, qui contrôle le transfert d'espèces chimiques entre les deux milieux qu'il sépare, sous l'action d'une force agissante qui peut être un gradient de concentration, de pression, d'activité combinant la pression, la concentration et le gradient de potentiel électrique, qui permet de favoriser le passage des particules à travers le matériau ou le réduire [13].

Une membrane peut avoir une structure homogène ou hétérogène, symétrique ou asymétrique. Elle est soit solide ou liquide, organique ou inorganique [14]. Dans la figure I.1 est schématisée l'opération de séparation de solutés à travers une membrane.

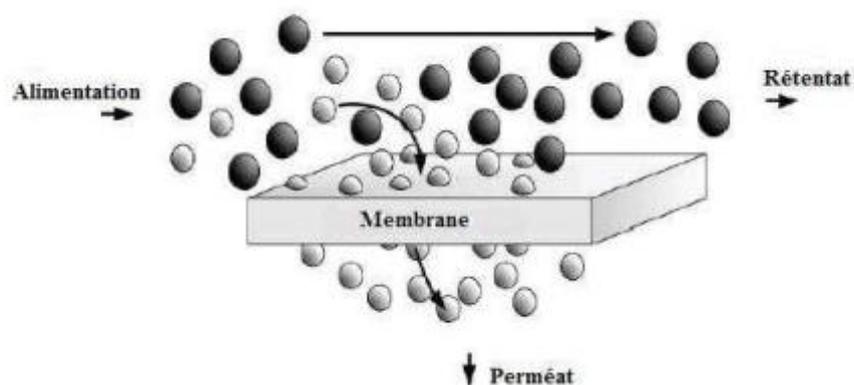


Figure I.1: Schéma simplifié d'une membrane pour la filtration

On définit comme retentât le fluide comportant le soluté retenu par la membrane et comme perméat le fluide ayant traversé la membrane. Les membranes utilisées dans les procédés de filtration membranaire sont caractérisées par le diamètre des particules ou la masse molaire d'une molécule qui est retenue par la membrane.

I.1.2. Classification des membranes

La classification des membranes peut être effectuée de différentes manières, selon leurs compositions ou leurs structures. On distingue alors, les membranes denses et poreuses, les membranes organiques et inorganiques ou encore selon leurs natures, on trouve alors, les membranes solides et les membranes liquides.

I.1.2.1 Selon la structure

a) **Membranes poreuses** : ces membranes sont distinguées par leur structure semblable au filtre conventionnel, elles sont caractérisées par la taille de leurs pores allant de 0,01 à 1 micro. Les particules plus grosses que les pores sont toutes retenues, celles de taille comprise entre les plus gros pores et les plus petits et les particules de plus petites tailles passent en totalité, donc la séparation du soluté avec ces procédés repose particulièrement sur la taille des pores [15].

b) **Membranes denses** : elles sont constituées d'un film qui transportera le soluté par diffusion grâce à une différence de pression, de concentration ou de potentiel électrique, la diffusion du soluté dépendra donc de sa diffusivité et de sa solubilité à travers la membrane. Ainsi, une membrane dense permet de séparer des composés de taille voisine si leur solubilité diffère. L'application d'un gradient de concentration, de pression ou de potentiel électrique peut entraîner ces trois étapes successivement [16] :

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

I.1.2.2. Selon la nature

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

a) **Les membranes solides** : elles sont principalement fabriquées à partir de deux matériaux, organique et minéral.

✓ Membranes minérales (ou inorganiques)

Pour les membranes minérales, le support macroporeux qui assure la résistance mécanique est composé de carbone, alumine, métal, silico-aluminate ou carbure de silicium, et la couche active est faite à partir d'oxydes métallique, de Carbone ou de verre. La majeure partie des membranes inorganiques est recouverte par les membranes céramiques (poreuses).

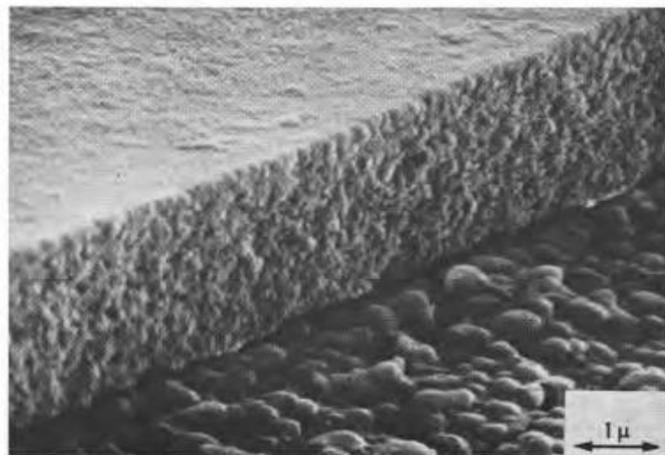


Figure I.2: Image enregistrée au microscope électronique à balayage d'une membrane à base d'Alumine.

Ces membranes sont nettement plus résistantes aux attaques chimiques, à la chaleur, aux pH extrêmes et aux fortes pressions, comme elles ont une durée de vie largement supérieure à 3 ans. Cependant, ces membranes présentent de nombreux inconvénients dont leur porosité, leur coût qui est très dispendieux, d'où la limitation de leur utilisation.

✓ Membranes organiques (cellulosiques et polymériques)

Les membranes organiques sont préparées à partir de polymères de type cellulose, acétate de cellulose, polyamide et polysulfone (PS), elles sont de plus en plus répandues car elles résistent mieux à l'oxydation, au pH ou à la température. Elles sont disponibles sous

différentes formes : films plans utilisés pour la microfiltration et l'ultrafiltration et de fibres creuses [13,17]. Ces membranes comptent parmi les plus adoptées dans les installations de dessalement de l'eau, grâce à leur coût qui est modéré et le grand choix qu'elles offrent en termes de catégorie et de configuration.

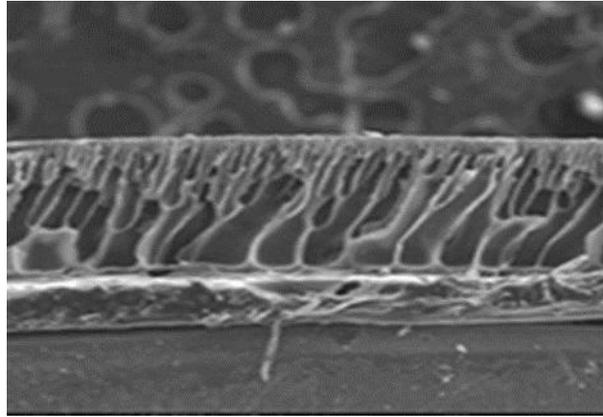


Figure I.3: Vue microscopique d'une membrane organique (polyvinylchloride)

✓ Membranes composites

Les membranes composites sont des membranes à structures asymétriques qui diffèrent des précédentes par le fait qu'elles sont obtenues en déposant la peau sélective sur un support préexistant lui-même le plus souvent asymétrique [18]. Elles peuvent être :

Organiques : superposition de différents polymères organiques.

Organominérales : association de carbone ou d'alumine comme support et de métaux tels la zircon, l'alumine et le titane.

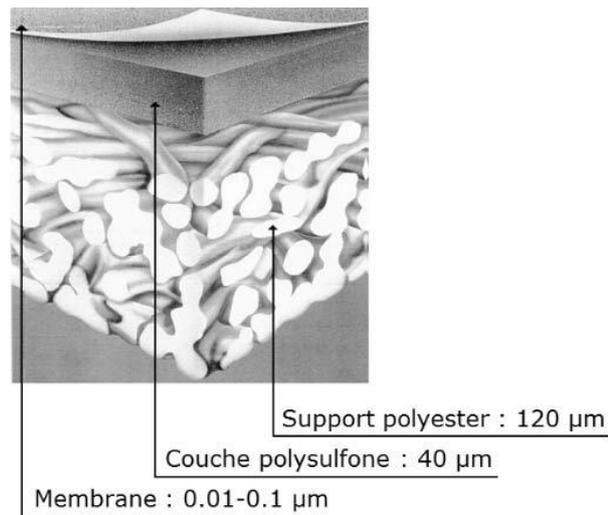


Figure I.4: Structure d'une membrane composite

b) Les membranes liquides

Les membranes liquides se définissent comme une phase organique non miscible à l'eau, séparent deux milieux aqueux et permettant le passage de certaines espèces chimiques d'une phase d'alimentation vers une phase réceptrice. Il existe quatre types de membranes liquides : volumique, à émulsion, supportée et membranes polymères à inclusion [19].

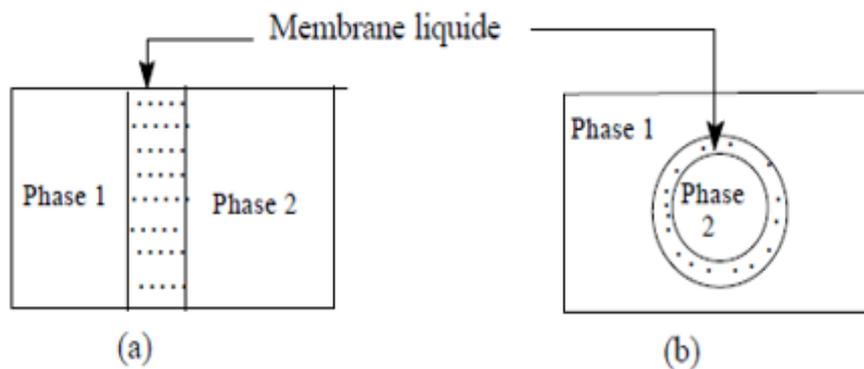


Figure I.5: Schéma d'une membrane liquide supportée MLS (a) et une membrane liquide émulsionnée MLE (b)

I.2. Caractéristiques et performances des membranes

Les membranes sont essentiellement caractérisées par leur taille de pores, leur perméabilité, leur sélectivité, ainsi que leur durée de vie.

I.2.1. La perméabilité

La perméabilité est un critère important des performances d'une membrane car elle détermine sa productivité. Dans le cas de la filtration membranaire, la perméabilité est définie comme le débit volumique de liquide passant à travers une unité de surface de membrane pour une pression transmembranaire unitaire.

I.2.2. La sélectivité

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

I.2.3. Durée de vie

Chaque membrane a une durée de vie, au-delà de laquelle la membrane ne sera pas performante (chute de rendement et de performance, dégradation de l'état, usures) [16].

I.3. Modules supportant les membranes

Pour être mises en œuvre, les membranes doivent être montées dans des supports appelés modules. Actuellement quatre types de modules sont commercialisés :

- ✓ Les modules plans ;
- ✓ Les modules en spirales ;
- ✓ Les modules tubulaires ;
- ✓ Les modules en fibres creuses.

I.3.1. Les modules plans

Les modules plans sont des empilements de compartiments (figure I.6) constitués de plaques rainurées comportant une membrane de chaque côté, séparées par des joints, le tout entre 2 plaques support.

Avantages

Ils peuvent se démonter pour faciliter le nettoyage et l'échange de membranes, ils sont aussi modulables, avec de faibles volumes morts, l'épaisseur des veines liquides est réglable par des joints, les plaques en plastiques sont réutilisables.

Inconvénients

Ils sont difficiles à nettoyer sans démontage et ne sont pas disponible en membranes minérales [20].

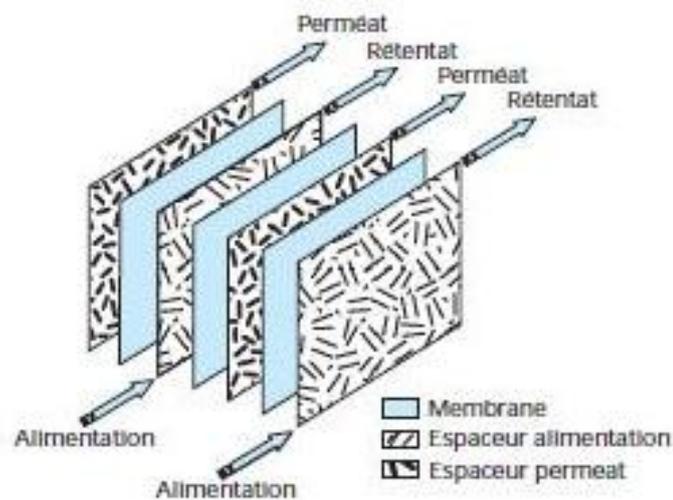


Figure I.6: Schéma d'un module membranaire de configuration plane.

I.3.2. Les modules tubulaires

Dans le module tubulaire (figure I.7), la membrane est enroulée sur elle-même et déposée ou directement formée à l'intérieur d'un tube support poreux d'un diamètre de 7 à 40 mm. C'est la configuration la moins compacte mais qui permet une grande vitesse de circulation et un nettoyage facile, les modules en céramique par exemple, sont retro lavables [13].

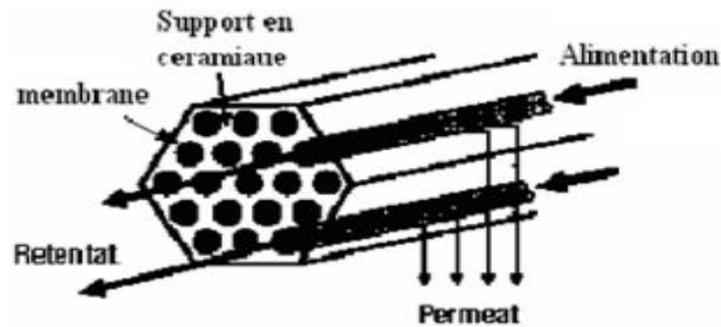


Figure I.7: Schéma d'un module membranaire en configuration tubulaire.

I.3.3. Les modules spiraux

Les modules spiraux (figure I.8), très utilisés dans l'industrie pour des grandes surfaces membranaires, sont constitués d'une membrane, d'un grillage et d'une feuille en plastique imperméable enroulée autour d'un tube qui évacue le perméat, le tout situé dans un cylindre rigide pour supporter de fortes pressions. Ils sont souvent utilisés en ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse pour le traitement d'effluents et le dessalement de l'eau de mer.

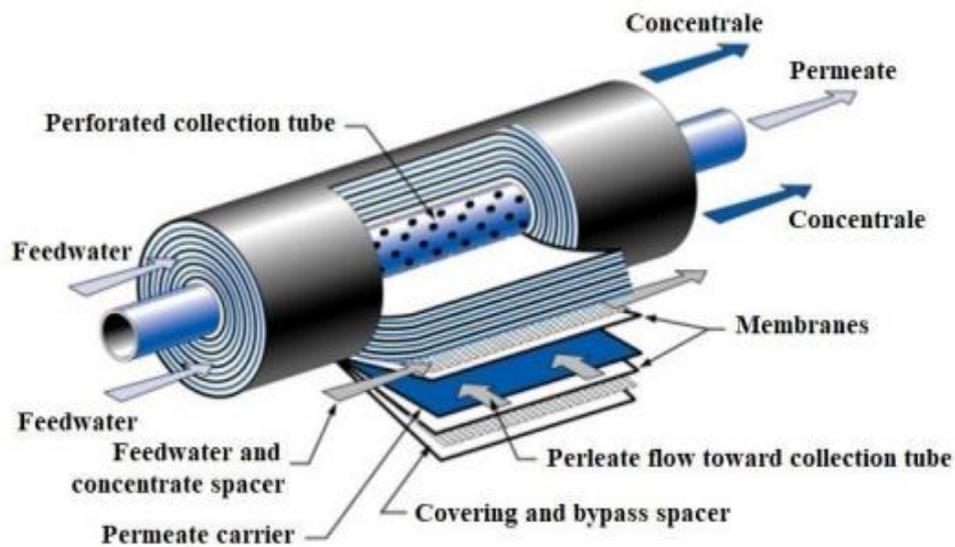


Figure I.8: Schéma d'un module membranaire en configuration spirale

Avantages

Le coût de fabrication est faible et le rapport surface/volume important.

Inconvénients

Ils se colmatent facilement et leurs performances sont difficiles à contrôler, leur nettoyage s'avère plus difficile [20].

I.3.4. Les modules à fibres creuses

Ce type de module membranaire rassemble un ensemble de fibres creuses de diamètre inférieur au micromètre, en un faisceau (figure I.9). Cette configuration leur procure la plus forte densité d'écoulement par module [13]. Ces modules présentent pour avantage leur faible volume mort et leur coût qui est moindre, Cependant, la difficulté de nettoyage présente un inconvénient pour ce genre de module.

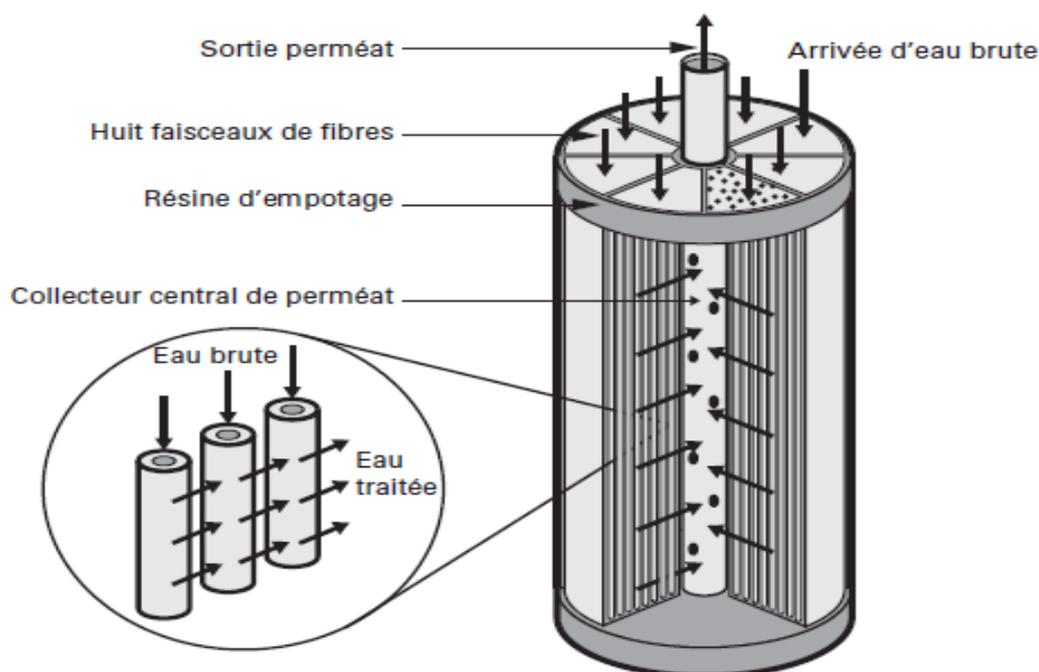


Figure I.9: Représentation d'un module membranaire de type fibres creuses.

I.4. Les différents types des membranes liquides

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

I.4.1. Membranes liquides volumiques (MLV)

Dans cette catégorie, la membrane liquide est de type volumique qui signifie qu'il y a une quantité de liquide membranaire non négligeable et souvent plus important que les quantités des phases non miscibles (source et réceptrice). Pour que l'utilisation des membranes liquides soit efficace, le mode de mise en contact des phases doit éliminer tout risque de mélange des phases et doit assurer une surface d'échange stable et importante. Ils existent deux types de membranes volumiques : les cellules diffusionnelles et les films liquides [21]. Elles sont employées à la séparation et la récupération des ions métalliques contenus dans des solutions aqueuses de nature différentes en utilisant différents extractants [22].

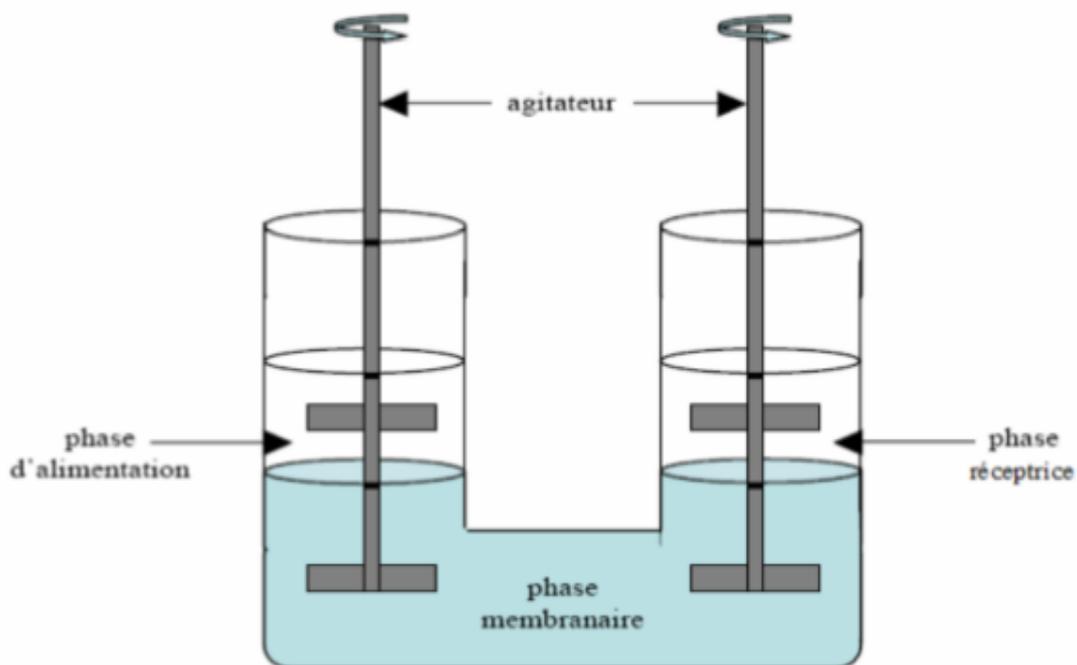


Figure I.10: Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide volumique.

I.4.2. Membranes liquides à émulsion

Les membranes émulsionnées sont élaborées en mettant en contact une première phase aqueuse (phase réceptrice) avec une solution organique constituée d'un solvant dans lequel sont dissous un tensioactif et un extractant (phase membranaire). Le tensioactif est utilisé pour obtenir une émulsion qui assure l'encapsulation de la phase aqueuse dans la phase organique. L'émulsion ainsi obtenue est mise en contact avec une deuxième phase aqueuse (phase d'alimentation). Le transfert des constituants se fait de l'extérieur vers l'intérieur [23].

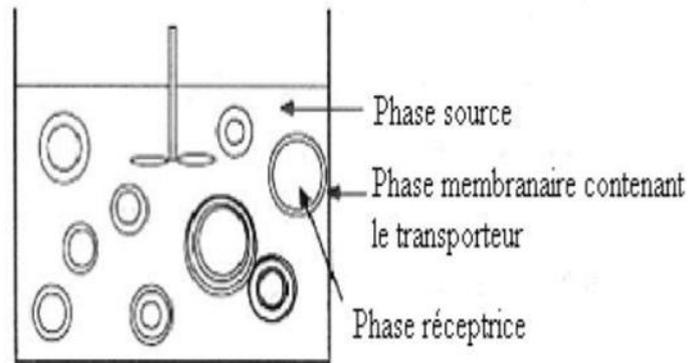


Figure I.11: Schéma de la cellule de transport d'une membrane liquide à émulsion

I.4.3. Membranes liquides supportées (MLS)

Les membranes liquides supportées sont constituées d'un support polymère microporeux inerte où les pores sont imprégnés par un solvant organique non miscible à l'eau contenant un agent complexant. La stabilité provient des forces capillaires et du caractère généralement non miscible de la phase liquide organique interne avec les phases adjacentes aqueuses. Elles existent le plus souvent sous forme plane ou sous forme de fibres creuses [24].

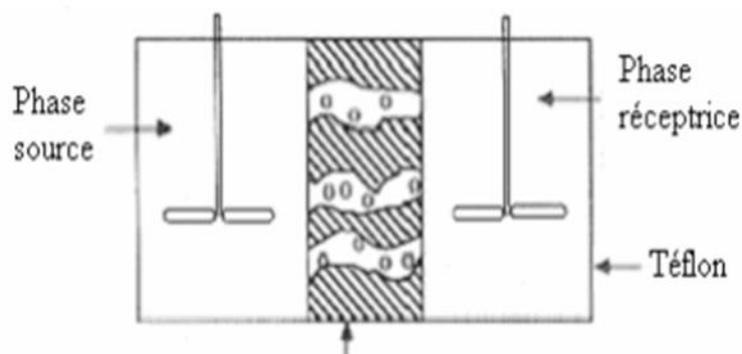


Figure I.12: Schéma de la cellule de transport d'une membrane liquide supportée

I.4.4. Les membranes polymères à inclusion ou plastifiées (MPI)

Une membrane polymère à inclusion, également appelée membrane polymère plastifiée (MPP) est un système constitué d'un transporteur (extractant) piégé dans une matrice polymère plastifiée à l'aide d'un plastifiant approprié. Contrairement à la membrane liquide supportée où l'extractant est retenu dans des micropores par des forces capillaires, la membrane polymère à inclusion constitue un système où le transporteur est porté par enchevêtrement dans une matrice dense et flexible ce qui offre une meilleure stabilité des MPIs par rapport aux autres types de membrane liquides [11].

I.5. Transport facilité à travers les membranes liquides

I.5.1. principe

Le transport facilité à travers une membrane liquide est la combinaison d'une complexation à la première interface (phase I – membrane) et une décomplexation à la deuxième interface (membrane – phase II). Ceci permet de proposer un mécanisme inspiré du modèle du double film comprenant les étapes suivantes [25] :

1. Diffusion du soluté dans le film stagnant de la phase d'alimentation (phase source)
2. Réaction entre le soluté et le transporteur à la première interface (formation du complexe : extraction).
3. Diffusion du complexe (soluté-transporteur) dans le film stagnant de la phase membranaire à la première interface.
4. Diffusion du complexe (soluté-transporteur) à travers le film stagnant de la membrane à la deuxième interface.
5. Décomplexation du complexe et régénération du transporteur à la deuxième interface.
6. Diffusion du soluté dans le film stagnant de la phase réceptrice.

I.5.2. Mécanisme de transport

Suivant le nombre d'espèces présentes dans le système et de la nature de la membrane, deux types de transport sont à distinguer :

- ✓ Transport passif
- ✓ Transport actif

Le transport passif est un transport qui suit le gradient de concentration de la molécule transportée, et qui ne consomme pas d'énergie. Ce transport s'arrête lorsque les

concentrations de l'espèce transportée dans les deux phases d'alimentation et de réception sont identiques. Les molécules à transporter traversent la membrane par diffusion simple [26]. Ce type de transport ne fait intervenir que les propriétés physiques de la membrane, c'est-à-dire, il n'y a pas d'intervention de substances facilitantes, appelées transporteurs ou extractants, pour faciliter le transport des espèces.

Transport facilité actif ; Il a aussi été observé que les espèces chimiques peuvent être aussi transportées à travers une membrane liquide contre leur gradient de concentration comme une conséquence de l'existence d'un gradient de concentration d'autres espèces présentes dans le système. Il s'agit du mécanisme que l'on appelle transport facilité actif.

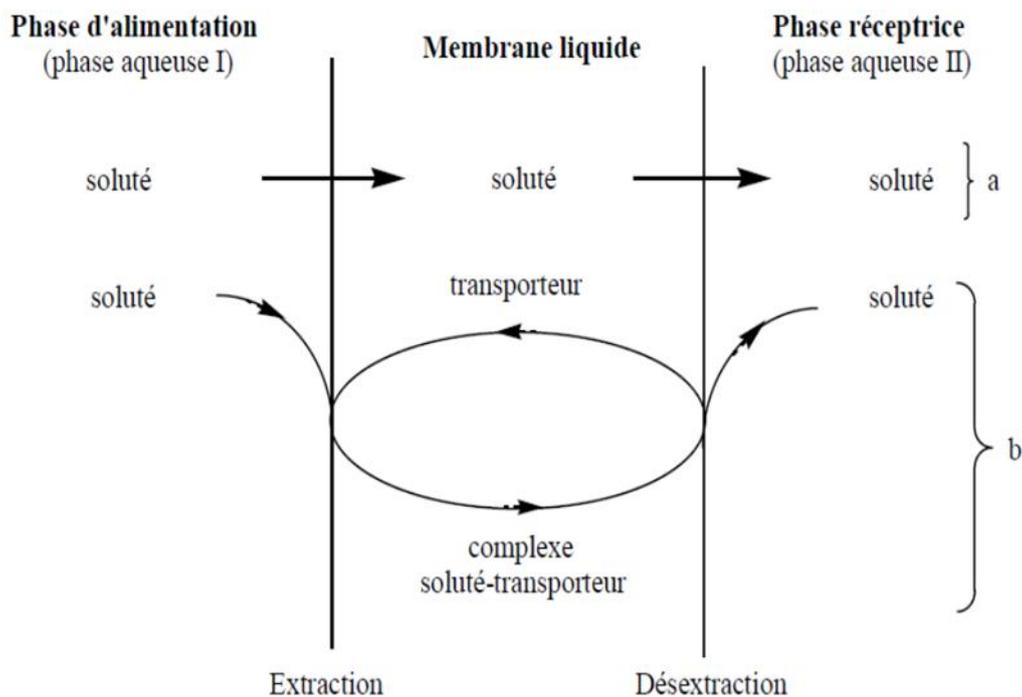


Figure I.13: Transport facilité actif et transport facilité passif à travers une membrane liquide

I.6. Instabilité des membranes liquides

Malgré les avantages qu'elles représentent, les membranes liquides sont considérées comme des systèmes à durée de vie limitée car elles souffrent d'un manque de stabilité qui peut être affectée par la composition des membranes (le type de support polymérique et le rayon de ses pores, le solvant). En général, le manque de stabilité des membranes liquides peut être attribué à [27-29] :

- ✓ la différence de pression dans la membrane ;
- ✓ la perte de la phase organique par expulsion des pores du support ;
- ✓ la perte de l'extractant par sa solubilité dans la phase aqueuse ;
- ✓ la diminution de la tension interfaciale par l'ajout du transporteur ;
- ✓ la présence d'un gradient de pression osmotique sur la membrane ;
- ✓ les agents déstabilisants comme les forces latérales ;
- ✓ le blocage des pores de support par précipitation du soluté ou par l'eau (colmatage).

II. Les membranes polymères à inclusion

A présent, les membranes liquides supportées (MLSs) ne sont pas largement employées à l'échelle industrielle, en raison de leur manque de stabilité aussi bien mécanique que chimique, leur durée de vie est donc imprévisible. Les efforts se sont concentrés sur la recherche de membranes plus stables, ayant des durées de vie plus longues. Des membranes polymères à inclusion (MPIs) ont été développées pour remédier aux problèmes d'instabilité des MLSs. En plus de la majorité des avantages des MLSs, Les MPIs ont une stabilité améliorée, donc, une durée de vie prolongée. Elles assurent la fixation de la phase organique (extractant) dans la membrane, en protégeant l'extractant du lessivage dans les phases aqueuses lors de l'utilisation.

L'intérêt autour des MPIs s'est intensifié considérablement ces dernières années, en conséquence, le nombre de travaux de recherche a augmenté exponentiellement, comme le montre la figure I-14.

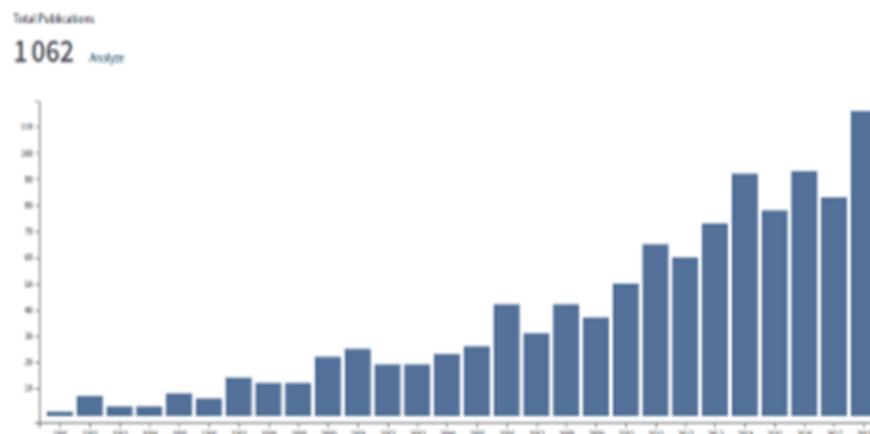


Figure I.14: Evolution des articles publiés sur les membranes polymères à inclusion (y compris revues) du 1967 jusqu'à 2018 selon ISI WEB of Knowledge

II.1. Définition

Egalement appelée membrane polymère plastifiée (MPP), la membrane polymère à inclusion (PIM) se compose d'un polymère thermoplastique pour assurer la tenue mécanique de la membrane, d'un plastifiant pour fournir l'élasticité et d'un agent d'extraction pour assurer le transport facilité des molécules cibles (à extraire). Le chlorure de polyvinyle (PVC) et le triacetate de cellulose (CTA) sont les polymères de base les plus utilisés pour la préparation des PIMs en raison de leur compatibilité avec la majorité des extractants utilisés [9,30,31]. Les plastifiants rendent les PIMs moins poreuses et homogènes en jouant le rôle de comptabilisant entre le polymère de base et l'extractant [9].

II.2. Elaboration des membranes polymère à inclusion

Les membranes polymères à inclusion sont élaborées à partir d'un mélange constitué :

1. D'un polymère de base ;
2. D'un plastifiant ;
3. D'un extractant.

Pour la préparation des PIMs, la méthode d'évaporation de solvant est souvent utilisée, elle consiste en la dissolution du polymère de base dans un solvant adéquat, le dichlorométhane ou le chloroforme pour le CTA, et le tétrahydrofurane pour le PVC. Après solubilisation complète du polymère de base, l'extractant et le plastifiant sont ajoutés à la solution solvant-polymère, le mélange est ensuite agité pour homogénéisation. La solution ainsi obtenue est versée dans une boîte de pétri ou coulée sur une plaque de verre pour que le solvant s'évapore lentement. Un film mince et flexible est formé après évaporation complète du solvant [9]. Les différents polymères de base, extractants et plastifiants utilisés pour la préparation des PIMs sont passés en revue par Almeida et al. [11].

II.2.1. Polymère de base

Le polymère de base joue un rôle crucial en fournissant une résistance mécanique aux membranes. Malgré un grand nombre de polymères actuellement utilisés, le PVC et le CTA restent les deux principaux polymères de base utilisés pour la plupart des PIMs [19]. La dernière décennie a vu l'émergence du poly(fluorure de vinyldène) (PVDF) et de ses copolymères comme base pour l'élaboration des PIMs, en raison notamment de ses propriétés intéressantes, telles que la bonne résistance chimique, la stabilité thermique et mécanique. Les

membranes à base de PVDF ont montré une stabilité améliorée par rapport aux membranes à base des polymères conventionnels [32,33,34]. Xiong et al. [35] ont récemment expérimenté le potentiel du poly (styrène-butadiène-styrène) (SBS) comme base polymère pour les PIMs. Le SBS est un élastomère thermoplastique peu coûteux et accessible qui possède les propriétés requises pour être utilisé comme polymère de base dans les PIMs, à savoir une résistance mécanique et une résistance élevée aux acides / bases. Sa compatibilité avec les agents d'extraction couramment utilisés dans les PIMs a été évaluée et il a été observé que des PIMs réussies pouvaient être obtenues lorsque l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA), le LIX84I ou le tri-n-octylamine (TOA) étaient utilisés comme agents d'extraction.

D'autres part, les mélange de polymères constituent un moyen simple et relativement peu coûteux et permet de développer de nouveaux matériaux dotés de nombreuses propriétés désirées, ce qui a conduit certains auteurs à préparer des PIMs à base de mélange de polymères [36,37] tel que le CTA/PBAT et le CTA/PVDF.

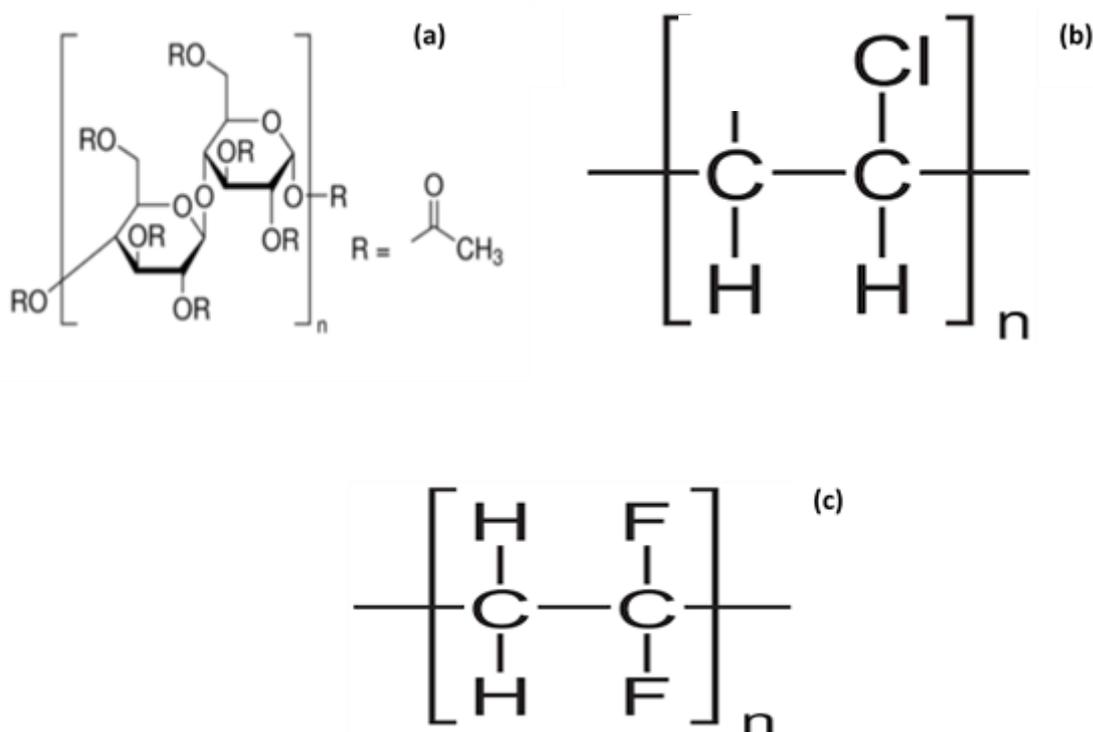


Figure I.15: Structure chimique des différents polymères de base pour l'élaboration des PIMs : (a) CTA, (b) PVC, (c) PVDF

II.2.2. Extractant ou transporteur

Le transport à travers les PIMs est réalisé grâce à un extractant qui joue le rôle d'un agent complexant ou d'un échangeur d'ions. Le complexe ou la paire d'ions formée entre l'ion métallique et le transporteur est solubilisé dans la membrane, ce qui facilite le transport des ions métalliques. C'est en général, un produit visqueux ou même solide que l'on incorpore dans la matrice polymère. Le transporteur doit être hydrophobe pour éviter sa migration vers les phases aqueuses. Il peut être acide, neutre ou basique selon leur groupement fonctionnel. On peut également rencontrer des extractant macrocycliques et macromoléculaires [38].

II.2.2.1. Transporteurs acides

On rencontre plusieurs types de composés qui relèvent de la classification des transporteurs acides et fréquemment appliqués dans les PIMs. Ceux-ci comprennent des acides organophosphorés (par exemple, le di(2-ethylhexyl) phosphoric acide (D2EHPA), le bis(2,4,4-triméthylpentyl) phosphinique (Cyanex 272), le bis(2,4,4- acide triméthylpentyl) dithiophosphinique (Cyanex 301), l'acide bis(2,4,4-triméthylpentyl) monothiophosphinique (Cyanex 302), des acides sulfoniques (tel que l'acide dinonylnaphtalènesulfonique (DNNS)) et des acides carboxyliques (tel que l'acide lasalocide A, N-6-(t-dodécylamido) -2-pyridinecarboxylique (t-DAPA)). Un autre groupe de composés ayant des propriétés acides et chélatantes sont les hydroxyoximes (ce sont ceux qui sont comme réactifs LIX), les quinoléines (par exemple, le Kelex 100) et les β -dicétones (par exemple le 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI)). Ce type de transporteurs est largement utilisé pour la récupération de cations métalliques.

II.2.2.2. Transporteurs neutres

Parmi les transporteurs neutres, on peut citer : le tri-n-butylphosphate (TBP) et le tri-noctylphosphine oxyde (TOPO) qui sont des extractants à base de phosphore disponibles dans le commerce avec une sélectivité élevée envers les actinides et lanthanides. Les liquides ioniques sont aussi classés comme extractants neutres, on cite le trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride (Cyphos IL 101), le trihexyl(tetradecyl)phosphonium bromide (Cyphos IL 102), le trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(2,4,4-triméthylpentyl) phosphinate (Cyphos IL 104), et

les liquides ioniques bifonctionnels (Bif-ILEs). Les transporteurs neutres ont montré leur capacité d'éliminer les cations et anions métalliques ainsi que le 1-butanol.

II.2.2.3. Transporteurs basiques

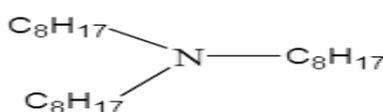
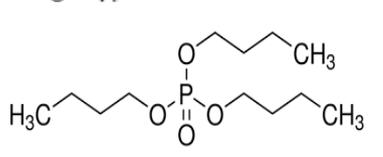
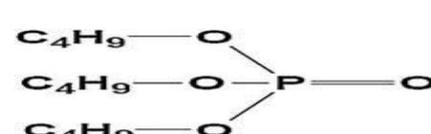
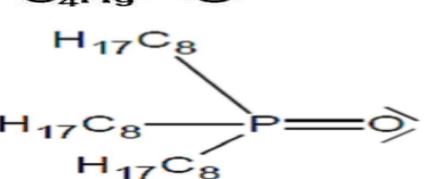
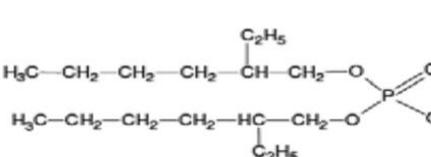
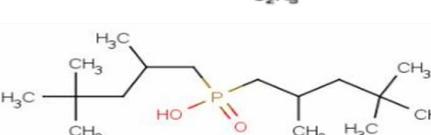
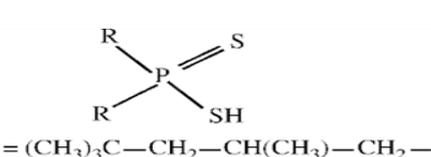
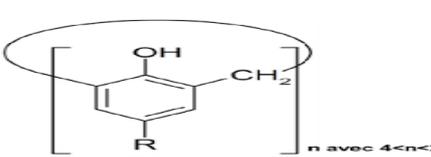
Ils sont constitués de composés à base d'amine tels que les sels d'ammonium quaternaire et les amines tertiaires. On peut citer le tricapyrylmethyl ammonium chloride (Aliquat 336), le tri-n-octylamine (TOA), le tri-n-butylamine (TBA) [11], les dérivés de thiadiazine, et le 5-(4-Phenoxyphenyl)-6H-1,3,4-thiadiazin-2-amine (FFAT). Ces transporteurs ont montré leur efficacité d'extraire les ions métalliques (Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), As(V), Pt(VI), Cr(v)) et des macromolécules ou molécules organiques (thiourée, acide aminométhylphosphonique, thiocyanates, glyphosate et anions organiques).

II.2.2.4. Transporteurs macrocycliques et macromoléculaires

Ce sont les composés macrocycliques et macromoléculaires, à savoir les éthers couronne, calixarènes, couronnes de calix, et les cyclodextrines. Un nombre considérable de travaux de recherche ont développé des PIMs utilisant ces transporteurs, principalement pour l'extraction et la séparation d'ions métalliques et de petites molécules organiques. Le fait que leurs structures peuvent être adaptées à un ion métallique particulier a suscité un intérêt particulier. Bien que la majorité de ces transporteurs ne soient pas disponibles dans le commerce et leur coût sont relativement élevé leur utilisation dans la préparation des PIMs est bien tolérée car seulement une faible quantité de transporteur est requise comparée à la quantité nécessaire dans l'extraction traditionnelle par solvant.

Les différents extractants utilisés pour la préparation des PIMs et leurs natures sont passés en revue par Almeida et al. [11] comme le résume le tableau I.1 ci-dessous :

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

Type de transporteur	Transporteur	Structure chimique
Basique	Aliquat 336	
	TOA	
	TBA	
Neutre ou solvant	TBP	
	TOPO	
Acide	D2EHPA	
	Cyanex 272	
	Cyanex 301	
Macrocyclique et macromoléculaire	Calixarène et ses dérivés	

II.2.3. Plastifiant (modificateur)

Les plastifiants sont souvent utilisés pour améliorer la flexibilité de la membrane et augmenter le flux des molécules cibles. Le rôle d'un plastifiant est de pénétrer entre les molécules de polymère et de neutraliser les groupements polaires. Il existe plusieurs types de plastifiants commerciaux. Il convient de noter que certains extractant comme l'Aliquat 336, le D2EHPA et le tri-n-butylphosphate (TBP) peuvent jouer le rôle de plastifiants aussi bien pour le PVC que pour le CTA. Certains liquides ioniques ont aussi des propriétés plastifiantes pour le PVDF et ses copolymères.

Le 2-Nitrophenyl octyl ether (2NPOE) et le 2-nitrophenyl pentyl ether (NPPE) sont parmi les plastifiants les plus couramment utilisés dans l'élaboration des PIMs. Plusieurs études ont montré que les membranes contenant ces deux plastifiants présentaient des valeurs de flux initiaux plus élevées comparées aux membranes contenant d'autres plastifiants tels que l'adipate de bis(2-éthylhexyle) (DEHA), le phtalate de dibutyle (DBP), ou le le tris-(2-éthylhexyl) phosphate TEHP. La principale raison de ce comportement est souvent attribuée aux caractéristiques physicochimiques du plastifiant. Les valeurs du flux initial devraient augmenter avec l'augmentation de la constante diélectrique et avec la diminution de la viscosité du plastifiant [54].

II.3. Applications des membranes polymères à inclusion

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

II.3.1. Extraction des métaux lourds et de petites molécules organiques

La stabilité des membranes polymères à inclusion par rapport aux autres membranes liquides a permis leur application dans la récupération des ions métalliques ainsi que de nombreux composés organiques. Un nombre croissant de travaux rapportées dans la littérature au cours des deux dernières décennies concernant le transport, la séparation ou la concentration d'espèces métalliques tel que le cuivre(II), le nickel (II), le cobalt (II), le fer (III) et le zinc (II). [9, 38-42].

Le transport des ions Cd à partir de milieux chlorés à haute salinité et acidité à travers une membrane d'inclusion polymère a été étudié par Pont et al [43]. La membrane était constituée de triacétate de cellulose comme support polymère, de 2-nitrophényl octyl éther (NPOE) comme plastifiant et d'Aliquat 336 comme transporteur. L'influence des composants aqueux et membranaires sur le flux métallique a été évaluée. Le système de transport conçu s'est avéré efficace pour le transport du Cd dans les milieux hautement salins et hautement acides, avec des valeurs de flux similaires atteintes pour les deux milieux aqueux dans la plage étudiée. L'effet de la teneur en extractant et en plastifiant dans la membrane a été étudié ; la valeur maximale du flux a été obtenue avec une teneur en extractant de 3 mg cm⁻² et 0,3 ml de NPOE. Les résultats ont montré que l'absence de plastifiant inhibait le transport du métal à faible teneur en transporteur dans la membrane, mais lorsqu'il s'agissait de membranes contenant une grande quantité d'extractant, le transport de Cd était possible. Cela met en évidence la capacité de l'Aliquat 336 à créer des voies intramembranaires dans lesquelles le complexe formé par des espèces métalliques et le transporteur peut être transporté. Enfin, le système de séparation mis au point a été appliqué avec succès à l'élimination de Cd métallique toxique de différents échantillons aqueux, tels que l'eau de mer enrichie.

Plusieurs travaux rapportent l'extraction d'ions métalliques par les PIMs [9], cependant, les recherches scientifiques concernant l'extraction et le transport de ces composés restent limitées. Les mécanismes de transport des petits composés organiques sont moins bien compris et sont probablement plus complexes que ceux observés avec le transport des ions métalliques [9,11].

Parmi les petites molécules organiques pouvant être efficacement extraites avec les PIMs, on peut citer les thiocyanates [33], les colorants cationiques [44], le butanol [45], et certains herbicides. Mwakalesi et al. [34] ont mis au point une méthode pour l'extraction et le transport du piclorame à partir de solutions aqueuses à l'aide d'une membrane polymère à inclusion

composée de triacétate de cellulose, de chlorure de trioctylméthylammonium (Aliquat 336) et de 2-nitrophényl octyl éther (NPOE). La méthode expérimentale a été optimisée pour la composition de la PIM, le type et la concentration du réactif d'extraction. La méthode optimisée a démontré de bons indicateurs de performance du flux et de l'efficacité du transport pour le piclorame lors d'expériences de transport non compétitives et compétitives. La PIM a également été appliquée avec succès dans un dispositif d'échantillonnage passif pour récupérer le piclorame à la concentration maximale admissible de 500 µg / L à partir d'eau naturelle. Les résultats de cette étude démontrent que les PIMs peuvent servir de méthode alternative potentielle pour l'élimination et la récupération du piclorame et des herbicides associés à partir de solutions aqueuses contaminées.

II.3.2. Analyses et détection

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

Jayawardane et al. [47] ont rapporté la détermination sélective du cuivre (II) à l'aide d'une membrane polymère à inclusion dans les eaux de rivière via un système à écoulement continu. La PIM est composée de 42% d'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) comme transporteur, 8% de phtalate de dioctyle (DOP) comme plastifiant et 49% de poly(chlorure de vinyle) (PVC) comme polymère de base. Le réactif colorimétrique utilisé pour la détermination spectrophotométrique du cuivre (II) est le 2-(2-thiazolylazo)-p-crésol (TAC) à 1%. Dans ce système, le cuivre (II) est extrait dans la PIM sous forme de complexe cuivre-D2EHPA qui réagit ensuite avec le TAC produisant un complexe cuivre-TAC de couleur verte. Les mesures quantitatives sont effectuées en utilisant une diode électroluminescente (LED) et une résistance dépendant de la lumière (LDR) connectées à un voltmètre. Les résultats sont obtenus grâce à la lecture de la tension sur l'ordinateur. Dans des conditions optimales, le capteur a une limite de détection de 0,10 mgL⁻¹ et une limite de quantification de 0,35 mgL⁻¹. Le système développé a été utilisé avec succès dans la détermination du Cu (II) dans les systèmes fluviaux à proximité des sites miniers.

Dans une autre étude [48], La détermination de l'oxytétracycline dans des échantillons de lait en utilisant une membrane polymère à inclusion couplée à la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) a été étudiée. Les membranes développées sont composées d'acétate

de cellulose comme base polymère, le Cyanex 923 comme transporteur et le 2-nitrophényl octyl éther comme plastifiant. Dans les conditions optimales, la méthode présente une bonne linéarité pour des concentrations allant de 0,03 à 0,20 mg L⁻¹ avec une limite de détection et de quantification de 8,2 et 27,3 µg L⁻¹ respectivement. La méthode a été appliquée avec succès à l'analyse d'échantillons de lait avec une sélectivité élevée. La figure I.16, illustre les différentes applications des PIMs :

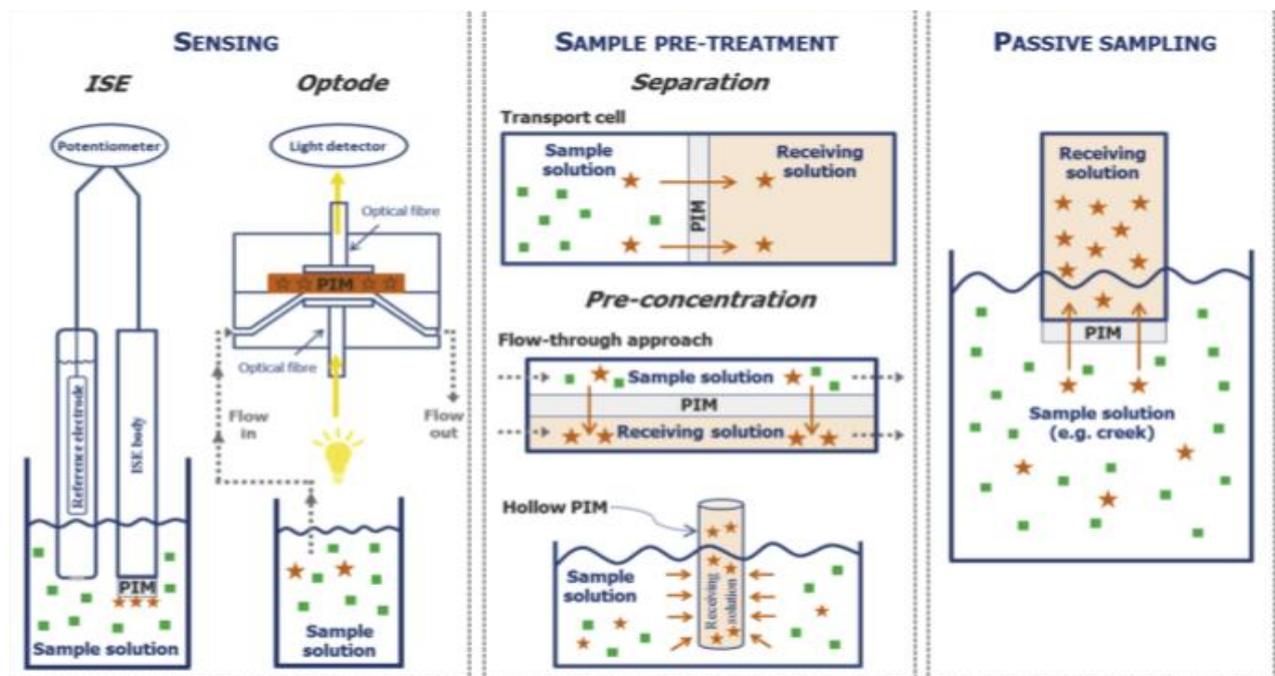


Figure I.16: Schéma représentant les différents domaines d'application des PIMs [12].

II.4. Transport facilité à travers une membrane polymère à inclusion

En dépit des progrès accomplis avec les PIMs, les implications de leur structure dans le transport ont été investiguées de façon limitée, et il est encore difficile de comprendre les variables principales qui influencent le comportement de la membrane dans un problème de séparation spécifique. De plus, différents mécanismes de transport (la diffusion de transporteur, le saut à site fixe et à site mobile) ont été associées à ces membranes, mais peu d'études visent à clarifier les différences observées sur la base de la structure de la membrane [49].

II.4.1. Mécanismes de transports

D'une façon générale, le transport facilité d'un soluté d'une solution source vers une solution réceptrice à travers une PIM est semblable à celui des MLS. Il est caractérisé par les trois étapes principales suivantes (Figure I.17).

- ✓ Réaction du corps dissous à transporter avec le transporteur à l'interface solution d'alimentation / membrane pour former un complexe (complexation).
- ✓ Diffusion du complexe formé à travers la membrane vers la solution réceptrice.
- ✓ Dissociation ou décomplexation du complexe et libération de l'espèce transportée dans la solution réceptrice.

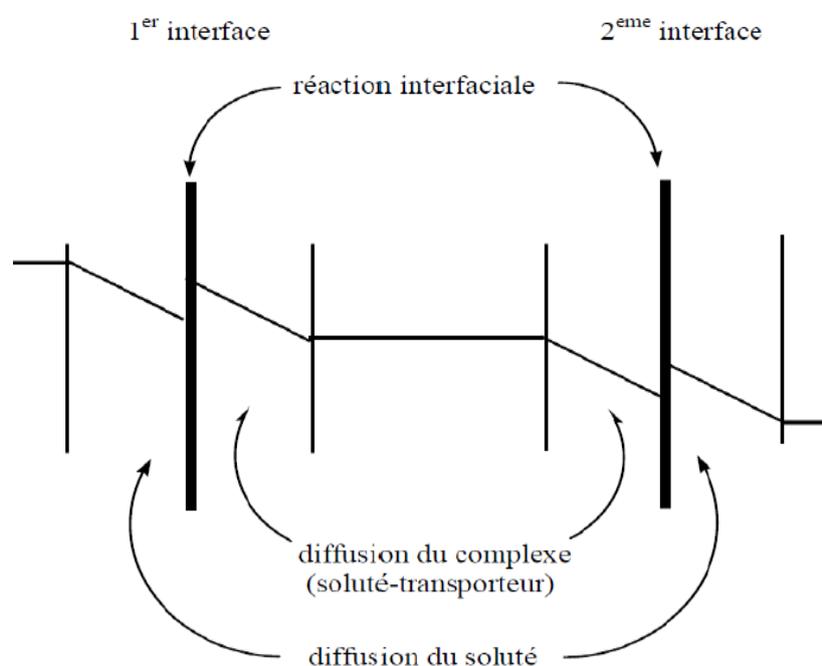


Figure I.17 : Description schématique du transport facilité à travers une membrane polymère à inclusion.

Le mécanisme de transport à travers les PIMs a été étudié par Fontas et al. [31] sur la base des résultats obtenus des études de transport du Cd(II) et du Pt(IV) à travers des membranes à base de CTA, élaborées avec le Lasalocid A et l'Aliquat 336 comme transporteur respectifs des deux ions métalliques cités. Les résultats obtenus ont été interprétés sur la base d'une évolution des interactions entre les composants de la PIM, conduisant à une transition de phase. Cette transition de phase du polymère plastifié dopé avec le transporteur est le résultat de l'augmentation de la concentration du transporteur dans les chaînes polymères. La PIM s'organise progressivement comme une membrane liquide

supportée à cause de l'amplification des interactions préférentielles entre le transporteur et le plastifiant (Figure I.18).

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

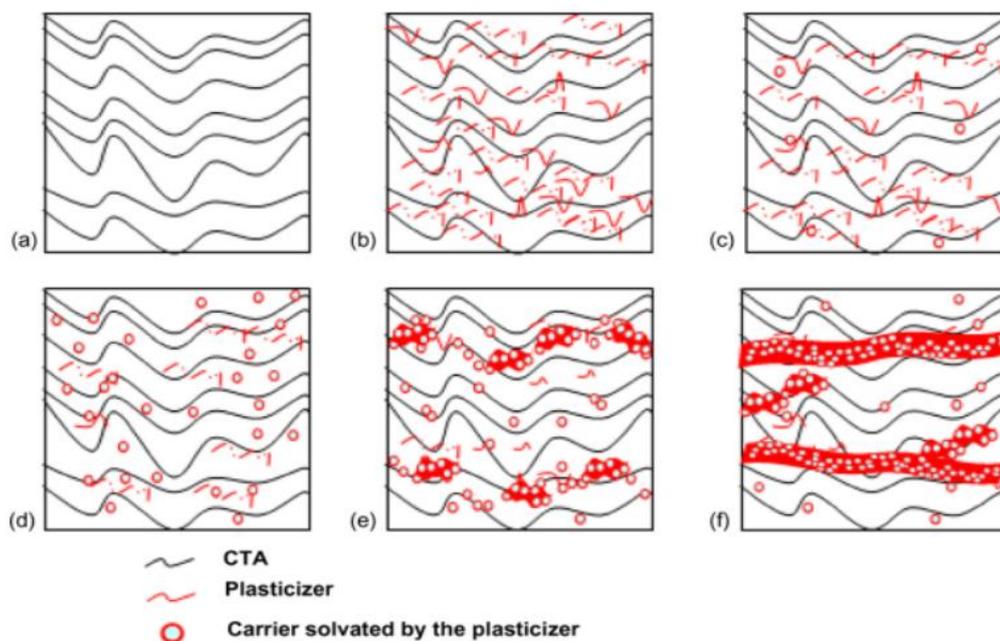


Figure I.18 : Mécanisme de transport à travers une PIM basé sur la coalescence de micro domaines liquides transporteurs – plastifiants [31]

Récemment, Nagul et al. [50] ont étudié les caractéristiques nanostructurales des membranes polymères à inclusion à base de CTA, de PVC et de PVDF et une variété de transporteurs et de plastifiants, à l'aide de la diffusion des rayons X aux petits et grands angles. La structure la plus probable adoptée par le transporteur s'est avérée être des canaux sinueux irréguliers d'un diamètre moyen de 1 à 2 nm. Les plastifiants ajoutés aux PIMs contenant un transporteur semblent être répartis entre les chaînes de polymère et les nano-domaines du transporteur. Les résultats suggèrent qu'un degré d'immiscibilité entre le polymère et le transporteur est nécessaire pour que le transporteur se sépare en phase et forme les structures requises pour le transport des molécules cibles. Le résultat de cette étude vient appuyer les travaux de Fontas et al. [31] et confirme que la diffusion à travers les PIMs se fait via des canaux de transporteur nanostructurés.

II.4.2. Paramètres influençant le transport

L'étude des facteurs influençant l'efficacité et les mécanismes de transport dans les PIMs est d'une importance significative [49]. En général, les facteurs qui contrôlent le taux de transport, la sélectivité et la stabilité des PIMs et par conséquent leur performance, sont :

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

II.4.2.1. La morphologie de la membrane

La morphologie des membranes PIMs influence fortement le transport et l'extraction des molécules cibles. Dans certains cas, une forte concentration en extractant, comme les éthers couronne, peut donner un film mince cristallin caractérisé par des couches distinctes. Par sa forte densité, cette structure cristalline s'est donc avérée défavorable pour le transport dans les PIMs car associée à de faibles flux de solutés [9]. La rugosité de la surface de la membrane est également un paramètre morphologique important. L'étude publiée par Chen et Chen [51] a mis en évidence une légère augmentation des performances de transport des ions métalliques étudiés, lorsque le côté rugueux d'une PIM a été exposé à la solution source. Ceci est cohérent avec une autre étude où une corrélation positive entre la perméabilité et la rugosité de la surface de la membrane a également été observée [52].

II.4.2.2. La concentration du transporteur dans la membrane

Différentes études ont démontré que l'efficacité du transport facilité 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 complexant, ce qui induit l'accroissement du flux de transport. Cependant, l'utilisation de concentrations très élevées en transporteur provoque généralement, une chute du flux de transport [9]. Ce phénomène a été expliqué en reliant la viscosité de la phase organique à la concentration du transporteur ; une forte concentration en transporteur augmente la viscosité de la phase organique, ce qui diminue la vitesse de diffusion du complexe au sein de la membrane [39].

II.4.2.3. Composition des phases source et réceptrice

La valeur du pH des deux phases aqueuses a un effet direct sur l'efficacité de transport du soluté à travers les PIMs. Dans ce cas une augmentation du gradient du pH et de la concentration en soluté améliore le flux jusqu'à saturation des sites de complexations [53].

Kebiche-Senhadji et al. [54] ont recherché l'effet du pH de la phase source sur la perméabilité du Cr(VI) à travers une membrane composée de CTA comme polymère de base, Aliquat 336 comme extractant et 2NPOE comme plastifiant. En passant de pH 1,2 à pH 2, l'efficacité d'extraction diminue en raison de la diminution de la fraction des espèces HCrO_4^- . Cependant, de pH 4 à 8, la quantité transportée de chromates à la phase réceptrice augmente à nouveau, coïncidant avec le changement de la spéciation du chrome (de HCrO_4^- en CrO_2^{+}). C'est les espèces CrO_2^{+} qui deviennent prédominantes dans cet intervalle de pH.

II.4.2.4. La température

La température intervient de manière importante sur le transport facilité, du fait de l'augmentation de l'agitation moléculaire suite à l'accroissement de la température, ce qui entraîne l'accélération de la mobilité et donc l'accroissement du flux de perméation. Kaya et al. [55] ont étudié l'effet de la température sur le transport du Cr(VI) à travers une membrane en CTA, NPOE (plastifiant) et calixarène (transporteur). Comme attendu, ils ont établi que le flux augmentait avec l'augmentation de la température et selon l'équation d'Arrhenius.

Chapitre II
Les métaux lourds

Chapitre II

Les métaux lourds

Dans le précédent chapitre, une recherche bibliographique sur les membranes liquides en particuliers, les membranes polymère à inclusion a été faite. On a exposé la préparation et l'application de ce type de membranes liquides, une attention particulière a été accordée à l'utilisation des membranes liquide dans l'extraction de métaux lourds. Dans le présent chapitre nous allons exposer des données sur les métaux lourds en général et nous exposerons les propriétés physicochimiques et l'impact sur l'environnement du chrome (Cr) qui est considéré comme substance hautement toxique sous sa forme Cr (VI).

II.1. Généralités sur les métaux lourds

II.1.1. Définitions

On appelle métaux lourds, les éléments métalliques naturels ou dans certains cas métalloïdes, caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 grammes par cm^3 . Tous les métaux lourds sont naturellement présents à l'état de traces dans l'environnement et utilisés dans différentes industries. Quarante et un éléments chimiques correspondent à cette définition générale auxquels il faut ajouter cinq métalloïdes, ces éléments sont présentés dans le tableau II.1 [56].

Cependant, l'activité humaine a fortement augmenté la présence de nombre d'entre eux dans l'environnement. Ils sont notamment utilisés dans de nombreux matériaux à usage quotidiens, purs ou sous forme d'alliages. On peut ainsi les employer dans les aciers inoxydables, les matériaux du bâtiment, les munitions, les matériaux médicaux, la bijouterie

Chaque année, des millions de tonnes de métaux «à l'état de traces » sont extraits du sol et ensuite dispersés dans la biosphère. La circulation croissante des métaux toxiques à travers les sols, l'eau et l'atmosphère conduit à leur passage inévitable dans la chaîne alimentaire humaine [57]. La combustion de matières fossiles solides ou liquides (charbon, pétrole) peut également contribuer au rejet de métaux dans l'environnement, via les cendres, vapeurs et fumées.

Tableau II.1 : Tableau périodique des éléments (le fond grisé indique les éléments de masse volumique supérieure à 5g/cm³).

I		II										III	IV	V	VI	VII	VIII																												
H ₁																		He ₂																											
Li ₃	Be ₄											B ₅	C ₆	N ₇	O ₈	F ₉	Ne ₁₀																												
Na ₁₁	Mg ₁₂											Al ₁₃	Si ₁₄	P ₁₅	S ₁₆	Cl ₁₇	Ar ₁₈																												
K ₁₉	Ca ₂₀	Sc ₂₁	Ti ₂₂	V ₂₃	Cr ₂₄	Mn ₂₅	Fe ₂₆	Co ₂₇	Ni ₂₈	Cu ₂₉	Zn ₃₀	Ga ₃₁	Ge ₃₂	As ₃₃	Se ₃₄	Br ₃₅	Kr ₃₆																												
Rb ₃₇	Sr ₃₈	Y ₃₉	Zr ₄₀	Nb ₄₁	Mo ₄₂	Tc ₄₃	Ru ₄₄	Rh ₄₅	Pd ₄₆	Ag ₄₇	Cd ₄₈	In ₄₉	Sn ₅₀	Sb ₅₁	Te ₅₂	I ₅₃	Xe ₅₄																												
Cs ₅₅	Ba ₅₆	La ₅₇	Hf ₇₂	Ta ₇₃	W ₇₄	Re ₇₅	Os ₇₆	Ir ₇₇	Pt ₇₈	Au ₇₉	Hg ₈₀	Tl ₈₁	Pb ₈₂	Bi ₈₃	Po ₈₄	At ₈₅	Rn ₈₆																												
Fr ₈₇	Ra ₈₈	Ac ₈₉	Rf ₁₀₄	Db ₁₀₅	Sg ₁₀₆	Bh ₁₀₇	Hs ₁₀₈	Mt ₁₀₉	Uu ₁₁₀	Uuu ₁₁₁	Uub ₁₁₂																																		
<table border="1"> <tr> <td>Ce₅₈</td> <td>Pr₅₉</td> <td>Nd₆₀</td> <td>Pm₆₁</td> <td>Sm₆₂</td> <td>Eu₆₃</td> <td>Gd₆₄</td> <td>Tb₆₅</td> <td>Dy₆₆</td> <td>Ho₆₇</td> <td>Er₆₈</td> <td>Tm₆₉</td> <td>Yb₇₀</td> <td>Lu₇₁</td> </tr> <tr> <td>Th₉₀</td> <td>Pa₉₁</td> <td>U₉₂</td> <td>Np₉₃</td> <td>Pu₉₄</td> <td>Am₉₅</td> <td>Cm₉₆</td> <td>Bk₉₇</td> <td>Cf₉₈</td> <td>Es₉₉</td> <td>Fm₁₀₀</td> <td>Md₁₀₁</td> <td>No₁₀₂</td> <td>Lr₁₀₃</td> </tr> </table>																		Ce ₅₈	Pr ₅₉	Nd ₆₀	Pm ₆₁	Sm ₆₂	Eu ₆₃	Gd ₆₄	Tb ₆₅	Dy ₆₆	Ho ₆₇	Er ₆₈	Tm ₆₉	Yb ₇₀	Lu ₇₁	Th ₉₀	Pa ₉₁	U ₉₂	Np ₉₃	Pu ₉₄	Am ₉₅	Cm ₉₆	Bk ₉₇	Cf ₉₈	Es ₉₉	Fm ₁₀₀	Md ₁₀₁	No ₁₀₂	Lr ₁₀₃
Ce ₅₈	Pr ₅₉	Nd ₆₀	Pm ₆₁	Sm ₆₂	Eu ₆₃	Gd ₆₄	Tb ₆₅	Dy ₆₆	Ho ₆₇	Er ₆₈	Tm ₆₉	Yb ₇₀	Lu ₇₁																																
Th ₉₀	Pa ₉₁	U ₉₂	Np ₉₃	Pu ₉₄	Am ₉₅	Cm ₉₆	Bk ₉₇	Cf ₉₈	Es ₉₉	Fm ₁₀₀	Md ₁₀₁	No ₁₀₂	Lr ₁₀₃																																

II.1.2. Toxicité des métaux lourds

Aujourd’hui, les métaux lourds représentent un groupe d’éléments qui a simultanément un poids économique considérable et un potentiel polluant indéniable. Parmi ces éléments, on distingue le chrome (Cr), le plomb (Pb), le cadmium (Cd), le zinc (Zn) et le mercure (Hg). Ces éléments sont naturellement présents en faibles concentrations dans l’environnement (éléments traces) et l’augmentation de leur teneur résulte généralement des activités humaines. La majorité de ces éléments est toxique à forte concentration, mais certains d’entre eux le sont même à l’état de traces.

II.1.2.1. Effet sur l’environnement

Les métaux présents dans l’eau et l’environnement sont des éléments nécessaires au fonctionnement normal des plantes et des animaux. Ils jouent un rôle important dans les transformations de la matière, principalement dans les mécanismes enzymatiques. Une faible concentration de ces éléments dans l’environnement a généralement, un effet positif et stimule l’activité des organismes vivants. Cependant, au-delà d’un seuil maximum, ils inhibent la croissance et le développement et peuvent même être toxique [58].

II.1.2.2. Effet sur l'homme

Pour résumer, au niveau de la toxicité, tous les métaux lourds se ressemblent, les différents dangers de ces derniers sont cités comme suit [56] :

- ✓ Ils remplacent ou substituent les minéraux essentiels ;
- ✓ Ils ont un effet antibiotique, ce qui augmente la résistance des bactéries ;
- ✓ Ils changent le code génétique ;
- ✓ Ils produisent des radicaux libres ;
- ✓ Ils neutralisent les acides aminés utilisés pour la détoxification ;
- ✓ Ils endommagent les cellules nerveuses ;
- ✓ Ils causent des allergies.

II.1.3. La pollution par les métaux lourds

Le terme de pollution désigne l'ensemble des rejets de composés toxiques que l'homme libère dans l'écosphère et aussi les substances qui, sans être vraiment dangereuses pour les organismes vivants, exercent une influence perturbatrice sur l'environnement. En d'autres termes, la pollution est une modification défavorable du milieu naturel, pouvant affecter l'homme et les végétaux. L'accumulation des métaux lourds dans l'environnement peut se répercuter sur la santé des êtres humains et des animaux. A l'échelle microscopique, les métaux lourds ont aussi des effets néfastes sur les populations bactériennes, ce qui n'est pas sans conséquences sur le fonctionnement de l'écosystème. En effet, les micro-organismes occupent des positions clés dans les cycles des bioéléments. Il est important de différencier les métaux qui sont essentiels à la vie de ceux qui ne le sont pas ou dont les propriétés vitales sont inconnues pour au moins une catégorie d'organismes. En effet, le caractère essentiel d'un métal dépend aussi des organismes : un métal donné pouvant être essentiel à un organisme tout en ne l'étant pas pour d'autres [59].

II.2. Généralités sur le chrome (Cr)

II.2.1. Historique et Applications

L'étymologie du mot « chrome » remonte au grec « chroma » qui signifie couleur [60], il a été découvert dans l'Oural à Beresovsk dans le minerai de plomb rouge (crocoïte) à la fin du XVII^{ème} siècle par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin (1763-1829). Ce

métal fut nommé ainsi à cause des couleurs éclatantes qu'il donne à certains de ses composés (khrôma en grec signifie couleur). Les couleurs du rubis et de l'émeraude par exemple sont dues à la présence du Cr (III). Le chrome fut utilisé au début du XIX^{ème} siècle dans les procédés de pigmentation aux bicarbonates, mis au point par Alphonse Louis Poitevin, pour la photographie. Le chrome a aujourd'hui trouvé un grand nombre d'applications industrielles qui exploitent non seulement ses couleurs, mais aussi un grand nombre de ses autres qualités qui sont la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion [2].

Le chrome est présent sous forme de métal (figure II.1) ou sous forme d'Alliages et minerais (ferrochrome ; Chromel ; Minerai de chromite) ; Le chrome a d'autres composés tels que le chromate de zinc, le chromate de plomb, le sulfochromate de plomb, le rouge de chromate, de molybdate et de sulfate de plomb.



Figure II.1 : Aspect du chrome

Actuellement, le chrome entre dans la composition d'aciers spéciaux et d'alliages réfractaires. Il améliore la dureté des métaux et leur résistance à la corrosion. Ils sont d'autant plus résistants que leur concentration en chrome est élevée. Aussi, le chrome est utilisé dans la fabrication des couvercles de boîtes de conserve. Il est aussi employé dans une application spécifique pour le revêtement de fer : Le trioxyde de chrome est utilisé pour le revêtement de l'acier pour emballage (cannettes, conserves, boîtes) : il s'agit de fer étame (ou fer-blanc) recouvert d'une couche de chrome.

Il n'est pas surprenant, compte tenu de ses qualités, que de grandes quantités de chrome soient utilisées dans différents procédés industriels et qu'en conséquence de grandes quantités de déchets chromés soient produites et éventuellement rejetées dans l'environnement. Bien que le chrome en très faible quantité, soit essentiel pour la vie humaine, l'exposition répétée et régulière aux composés chromés peut entraîner des effets néfastes sur la santé [61]. Par ailleurs, les quantités très importantes de chrome rejetées par certaines activités industrielles présentent aussi un réel danger pour les écosystèmes.

II.2.2. Propriétés physico-chimiques du chrome

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 u.m.a, il appartient au groupe ou VI b du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches Fe (III) = 0,067 nm, Cr (III) = 0,061 nm, Cr (VI) = 0,044 nm). Les traces de chrome présentes dans ses minéraux sont souvent responsables de leurs couleurs : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis. Il forme uniquement des liaisons de covalence, et bien que classé dans un groupe de métaux, il a la physionomie typique d'un élément de transition. Sa température de fusion est située à 1875 °C [2]. D'autres propriétés physiques de cet élément sont regroupées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Propriétés physiques du chrome.

État ordinaire	Solide
Rayon de covalence	$1,39 \pm 0,05 \text{ \AA}$
Configuration électronique	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 13, 1
Oxyde	acide
Point de fusion	1875 °C
Point d'ébullition	2671 °C
Énergie de fusion	16,9 kJ/mol
Énergie de vaporisation	344,3 kJ/mol
Volume molaire	$7,23 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
Pression de vapeur	990 Pa à 1 856,85 °C

II.2.3. Source d'émission dans l'environnement

Le chrome est présent dans l'environnement, il s'agit d'un élément largement distribué dans la croûte terrestre et il est principalement concentré dans les roches. Le chrome hexavalent est introduit dans l'environnement par les activités industrielles. Les principales sources d'émission du chrome dans l'atmosphère sont l'industrie chimique, la combustion de gaz naturel, de l'huile et du charbon.

II.2.3.1. Les sources naturelles

Les ressources naturelles du chrome surabondantes (12 milliards de tonnes de chromite), sont assurées par d'énormes gisements stratiformes et accessoirement, par des gisements plus restreints. Elles permettent de satisfaire de nombreux usages dont 85 % sont représentés par les aciers alliés inoxydables et les autres alliages, les 15 % restants étant utilisés par les industries chimiques et pour la fabrication de briques réfractaires [62].

II.2.3.2. Les sources anthropogènes

Les concentrations en chrome mesurées dans la pédosphère, l'hydrosphère, l'atmosphère et la biosphère sont liées pour l'essentiel à des émissions d'origine industrielle [63] :

- ✓ Effluents d'extractions minières ;
- ✓ Effluents industriels ;
- ✓ Effluents domestiques et ruissellements orageux urbains ;
- ✓ Lessivage de métaux provenant de décharges d'ordures ménagères et de résidus solides ;
- ✓ Apports de métaux provenant de zones rurales, comme par exemple les métaux contenus dans les pesticides ;
- ✓ Sources atmosphériques, par exemple combustion de carburants fossiles, incinération des déchets et émissions industrielles ;
- ✓ Activités pétrochimiques.

II.2.4. Les composés du chrome

Il existe un grand nombre de combinaisons du chrome ; ces composés ayant un éventail très large d'applications dans les industries les plus diverses. Les combinaisons du chrome sont subdivisées en deux grands groupes :

- ✓ Les combinaisons du chrome trivalent dont le chlorure chromique, le nitrate de chrome, l'acétate de chrome ;
- ✓ Les combinaisons de chrome hexavalent dont principalement l'acide chromique ou plus exactement le trioxyde de chrome, et aussi les chromates de baryum, de zinc, de plomb et les bichromates d'ammonium et de potassium [64].

II.2.5. Le chrome hexavalent

A la différence du chrome (III), les complexes du chrome sous la forme hexavalent Cr(VI) sont faiblement absorbés sur les surfaces inorganiques et constituent ainsi la forme la plus mobile du chrome. Ce dernier est abondamment et principalement présent sous forme de Cr(III) dans les roches ultramafiques et les sols serpentins. Il a été démontré que l'oxydation du chrome(III) impliquant la chromite (FeCr_2O_4) via des interactions avec la birnessite est une voie majeure de production du Cr(VI) dans les sols serpentins. Par ailleurs, les silicates contenant du Cr(III) peuvent donner des taux de production de Cr(VI) plus élevés que la chromite relativement insoluble [65].

Le chrome (VI) est un puissant oxydant, on le trouve sous forme d'oxyanions qui sont très solubles dans l'eau. Mis en solution aqueuse, la spéciation du chrome est relativement complexe du fait de l'existence d'un équilibre entre une forme basique, le chromate CrO_4^{2-} et les différentes formes acides [59]. Les plus importants composés du chrome hexavalent sont le dichromate de sodium, le dichromate de potassium et le trioxyde de chrome (figure II.2)

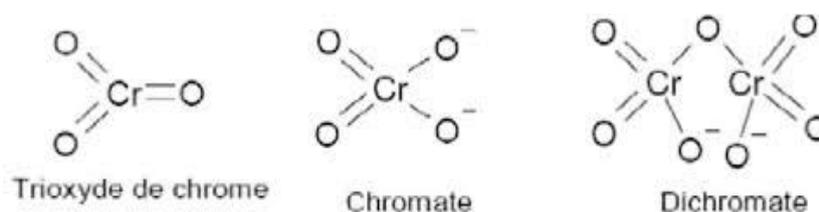


Figure II.2 : Différentes structures du chrome hexavalent

II.2.5.1. Toxicité du chrome

Le chrome hexavalent, de par sa solubilité et sa mobilité, s'est retrouvé en interaction avec beaucoup d'organismes aquatiques et terrestres sans oublier l'Homme. Le chrome hexavalent attire plus l'attention en raison de sa toxicité 300 fois plus élevée que le chrome trivalent [66]. En milieu professionnel les valeurs limites d'exposition pour le chrome hexavalent ont été fixées à $1\mu\text{g}/\text{m}^3$.

a. Chez l'homme

La toxicité du chrome (VI) vient de sa grande facilité à traverser les membranes biologiques et de ses propriétés de puissant oxydant. Une fois à l'intérieur de la cellule, le chrome (VI) se lie au glutathion et grâce au soufre présent dans cette molécule, il est réduit en Cr(V) puis en Cr(IV). Le chrome est alors piégé à l'intérieur de la cellule. Le chrome réduit peut alors aller se lier à l'ADN du noyau et entraîne le pontage entre deux guanines de 2 brins d'ADN. Ce pontage empêche le déroulement normal de la réplication. La cellule est bloquée en phase « S » du cycle de la mitose [4].

Les humains peuvent absorber des composés chromés par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion. Le chrome (VI) peut avoir d'autres conséquences qui sont :

- ✓ Eruptions cutanées ;
- ✓ Estomac dérangé et ulcères ;
- ✓ Problèmes respiratoires ;
- ✓ Système immunitaire affaiblis ;
- ✓ Dommages au foie et aux reins ;
- ✓ Altération du matériel génétique ;
- ✓ Cancer des poumons ;
- ✓ Mort.

b. Chez les végétaux

En général, les plantes absorbent uniquement le chrome (III), puisqu'il est un élément essentiel à leur croissance mais lorsque les concentrations dépassent une certaine limite, des conséquences négatives peuvent toujours se produire [67].

c. Chez les animaux

Chez les animaux, le chrome peut provoquer des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies, des défauts à la naissance et une infertilité ou encore la formation de tumeurs [67].

II.2.6. Secteur d'utilisation

Le Cr (VI) est présent dans de nombreuses applications industrielles, par suite de ses propriétés acides et oxydantes, et de son aptitude à former des sels fortement colorés et insolubles. Les divers secteurs d'utilisation du chrome peuvent être résumés comme suit :

II.2.6.1. Usages industriels

- ✓ Fabrication de chromates et de bichromates ;
- ✓ Industrie textile ;
- ✓ Imprimerie ;
- ✓ Tannerie ;
- ✓ Teinturerie ;
- ✓ Photographie ;
- ✓ Industrie de cimenterie, de peinture, du cuir, de l'automobile ;
- ✓ Chimie industrielle ;
- ✓ Soudage d'alliages à base de chrome.

II.2.6.2. Usages Médicales

- ✓ L'utilisation de solutions de bichromate de potassium ou de l'acide chromique par voie externe comme caustique pour le traitement des verrues ;
- ✓ Le Cr51 (isotop du Cr) est utilisé en biologie pour la mesure du volume sanguin.

Chapitre III

*Application des PIMs dans
l'extraction du chrome (VI)*

Chapitre III

Application des PIMs dans l'extraction du chrome (VI)

Dans ce dernier chapitre nous allons exposer un ensemble de travaux de recherche dédiés à l'étude de l'élaboration de différentes membranes polymères à inclusion utilisées pour l'extraction et le transport facilité du Cr(VI).

Les travaux de recherches consacrés au cours de ces dernières années à l'utilisation des membranes polymères à inclusion en chimie extractive et séparative laissent entrevoir de réelles possibilités pour le transport sélectif des métaux en solutions aqueuses. L'élément fondamental est la sélectivité de ces matériaux moyennant le choix du transporteur (ou de l'extractant) et le principal handicap est la stabilité ou la durée d'utilisation de la membrane.

Différents types de membranes polymères à inclusion, ont été élaborés, caractérisés et utilisés dans l'extraction et le transport des ions du chrome. Nous résumons ci-dessous différents travaux sur l'application des PIMs dans la séparation et la récupération sélective du chrome hexavalent toxique en milieux aqueux. Les différents facteurs influençant la perméabilité du Cr(VI) à travers les PIMs seront discutés.

III.1. Polymère de base

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

L'effet de la matrice polymère sur les propriétés de transport du Cr(VI) a été exploré par Kozłowski et al. [40], qui ont démontré que pour des PIMs contenant le tri-n-octylamine (TOA) comme transporteur, l'influence de la matrice dépend également, de la concentration du transporteur. Pour des concentrations de TOA inférieures à 1,28 M (basé sur le volume de plastifiant), la PIM en CTA transporte les ions chromate avec un taux plus élevé ($P = 6,494 \mu\text{m s}^{-1}$) par rapport à la PIM en PVC ($P = 2,793 \mu\text{m s}^{-1}$) en raison du caractère plus hydrophile du CTA. Cependant, pour une concentration de TOA supérieure à 1,28 M, les flux de transport étaient comparables pour les deux supports polymères, l'effet de la matrice a disparu au détriment de l'influence de la concentration de l'extractant.

Dans une autre étude, Kebiche-Senhadji et al. [54] ont comparé les PIMs contenant l'Aliquat 336 et le CTA ou le PVC avec trois masses moléculaires différentes pour l'extraction du Cr(VI). Les résultats ont révélé que la nature du polymère de base n'a qu'une faible influence sur l'efficacité du transport. Les meilleures efficacités d'extraction ont été obtenues avec la PIM en PVC ayant les plus faibles masses moléculaires (c'est-à-dire 43 000 et 80 000 g mol⁻¹).

Récemment dans une autre étude, Sellami et al. [68] ont expérimenté 3 polymères de base (CTA, PVC et PVDF) dans des PIMs contenant l'Aliquat 336 comme extractant et le 2NPOE comme plastifiant pour le transport du Cr(VI) en milieu aqueux acide. L'étude a révélé que dans le cas de faible concentration en extractant (25%) et en plastifiant (5%), le PVDF s'est avéré le plus performant pour le transport du Cr(VI) comparé au CTA et au PVC en raison de la flexibilité élevée et du caractère hydrophile de la membrane à base de PVDF. Ce résultat vient confirmer celui obtenu par Kozłowski et al. [40] qui ont démontré l'importance de la mouillabilité de la membrane dans le processus de transport.

III.2. Nature de l'extractant

Plusieurs extractants sont incorporés dans les PIMs pour l'extraction du Cr(VI), on peut trouver les transporteurs basiques comme l'Aliquat 336 qui est largement utilisé [54-70], le trioctyle amine (TOA) [40,71], le Tri-n-butylamine (TBA) [72] et le 5-(4-phenoxyphenyl)-6H-1,3,4-thiadiazin-2-amine [75]. Les extractants acides quant à eux ne sont pas appliqués pour l'extraction du Cr(VI) car la réaction de complexation repose sur l'affinité extractant-Cr(VI) et dans le cas d'un extractant acide c'est-à-dire anionique, les anions Cr(VI) ne sont pas extractibles. Les extractants neutres ou solvatants sont également utilisés dans l'élaboration de PIMs pour l'extraction des ions du Cr(VI), on peut citer les liquides ioniques comme le Cyphos IL 104 [32] et le [trialkylmethylammonium] [bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate] ([A336][C272]) [74]. Les extractants macromoléculaires ou cycliques donnent de bons résultats pour l'extraction du Cr(VI), on cite en particulier le calixarène [55]. Cependant, peu d'études ont comparé l'efficacité de plusieurs extractants pour l'extraction du Cr(VI).

Guo et al. [32] ont comparé l'efficacité de transport du Cr(VI) avec un extractant basique, l'Aliquat 336 et neutre le Cyphos IL 104, en utilisant des PIMs asymétriques en PVDF. La perméabilité de la membrane avec le Cyphos IL 104 comme transporteur était 13 fois plus

élevée que celle avec l'Aliquat 336. Les auteurs ont attribué cette différence au mécanisme d'extraction du Cr(VI) par les deux transporteurs, car avec le Cyphos IL 104, un échange d'ions avec les solutions aqueuses n'est pas nécessaire contrairement au cas de l'Aliquat 336.

Dans une autre étude [75] des membranes polymères à inclusion à base de poly (fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) (PVDF-HFP) contenant du chlorure de trihexyltétradécylphosphonium (Cyphos IL 101) ou du chlorure de trioctylméthylammonium (Aliquat 336) ont été considérées pour l'extraction du Cr(VI) à partir de solutions aqueuses contenant des sulfates. Les PIMs contenaient 50% en poids de Cyphos IL 101 ou d'Aliquat 336. Les expériences d'extraction ont été réalisées en immergeant des segments de PIM circulaires dans une solution de sulfate de Cr(VI). Les résultats obtenus indiquent un taux d'extraction de Cr(VI) plus élevé par la PIM contenant du Cyphos IL 101 comparé à celui obtenu par la PIM à base d'Aliquat 336. L'analyse des données d'extraction a confirmé que la principale espèce extraite dans les deux PIMs était du HCrO_4^- . Une variété de réactifs d'extraction ont été testés et les meilleurs résultats ont été obtenus avec 1M de NaNO_3 qui a permis une rétro-extraction efficace de Cr(VI) à partir des PIMs contenant le Cyphos IL 101 ou Aliquat 336. La capacité d'extraction de la membrane à base de Cyphos IL 101 et d'Aliquat 336 était de 71 et 70 mg de Cr par gramme de membrane. Les PIMs à base de Cyphos IL 101 et d'Aliquat 336 n'ont pas subi d'interférence dans l'extraction du Cr(VI) par d'autres cations courants. Le PIM à base de Cyphos IL 101 extrait sélectivement le Cr(VI) en présence d'un excès jusqu'à 500 fois d'anions nitrate et chlorure, alors que cette sélectivité est limitée à 10 fois pour le PIM à base d'Aliquat 336. Le potentiel des deux PIMs pour des applications pratiques a été démontré avec l'élimination du Cr(VI) de l'eau de puits et des eaux usées industrielles.

Il a été démontré que la quantité d'extractant dans la membrane influe fortement la perméabilité du Cr(VI). Dans tous les cas une quantité minimale en extractant est nécessaire pour atteindre la percolation [69]. Au-delà, une augmentation du flux de transport du Cr(VI) est observée, une forte concentration en extractant conduit à une diminution de la perméabilité de la membrane à cause de l'effet plastifiant (viscosité élevée de la membrane) [53,72].

III.3. Le Plastifiant

Il convient de noter que l'Aliquat 336 est un bon plastifiant pour le PVC comme d'autres transporteurs fréquemment utilisés tels que le D2EHPA et le tri-n-butylphosphate (TBP). Des membranes polymères à inclusion à base de CTA et de PVC ont été élaborées sans plastifiant en utilisant l'Aliquat 336 qui joue le rôle à la fois de plastifiant et d'extractant. Les tests de transport du Cr(VI) à travers ces PIMs étaient plutôt satisfaisants avec une stabilité acceptable [69,36]. Cependant, dans de nombreux cas, un plastifiant est ajouté à la préparation de la membrane pour améliorer la flexibilité de la PIM et la compatibilité entre les composants membranaires. Le 2-Nitrophenyl octyl ether (2NPOE) est parmi les plastifiants les plus couramment utilisés. Le flux de transport dépend de la nature chimique du plastifiant, qui assure la flexibilité de la membrane. La polarité et la viscosité semblent être les principales caractéristiques du plastifiant, qui affectent le transport à travers la PIM comme [31]. En particulier, la constante diélectrique (ϵ) influe sur l'équilibre entre l'efficacité des étapes d'association et de dissociation pour l'absorption de l'ion métallique par le transporteur et sa libération du complexe à l'interface de réception. Les plastifiants à polarité relativement élevée sont appliqués de préférence dans les PIMs. Senhadji et al [54] ont étudié l'effet de 3 plastifiants : le 2-nitrophényl octyl éther (NPOE), le 2-fluorophényl 2-nitrophényl éther (2-FP2-NPE) et le phtalate de dibutyle (DBP) sur la perméabilité du Cr(VI) avec des membranes à base de CTA contenant aussi l'Aliquat 336 comme extractant. Les meilleures performances de transport ont été obtenues avec le 2-NPOE qui se caractérise par une constante diélectrique moyenne. Dans le cas du plastifiant 2-FP2-NPE, sa constante diélectrique élevée rend l'étape de dissociation du métal-complexe plus difficile à l'interface de la solution de réception. L'effet de la constante diélectrique des plastifiants était également observé pour le transport du Cr (VI) à travers la PIM contenant des amines comme transporteur. Le taux de transport du Cr (VI) était considérablement plus élevé avec la PIM contenant l'ONPPE ($\epsilon = 24$) comparé à celle avec l'adipate de bis- (2-éthylhexyle) ($\epsilon = 5$) [72].

III.4. PH de la solution source

La force motrice dans un système PIM est principalement le gradient de concentration de l'espèce métallique à transporter à travers la membrane ou d'une autre espèce appelée ion de transport couplé. Par conséquent, les compositions ioniques des deux

phases, source et réceptrice, jouent un rôle essentiel dans la gestion du processus de transport des ions métalliques. Kozłowski et Walkowiak [72] ont étudié l'effet du pH de la solution source sur le transport du Cr(VI) à travers une membrane à base de CTA contenant le TOA et 2- NPPE. Ils ont noté que le flux du Cr(VI) augmentait à mesure que le pH de la phase source diminuait. Dans ce cas particulier, la différence de pH entre les solutions des phases source et réceptrice produit un gradient de concentration de protons à travers la membrane et par conséquent, le transport des protons à travers la membrane entraîne un transport en montée ou transport en amont de HCrO_4^- pour maintenir l'électroneutralité dans les deux phases liquides.

III.5. Le transport sélectif du Cr(VI)

Généralement, l'activité industrielle génère des effluents contenant un mélange d'ions de métaux lourds. Par conséquent, en plus d'être efficace et possédant une perméabilité élevée, la PIM doit également être sélective afin de ne transporter que des espèces spécifiques. La sélectivité dépend de la nature de l'extractant et de l'espèce à transporter. Le chrome hexavalent se trouve en milieu acide sous forme anionique, par conséquent, avec des membranes contenant un extractant anionique comme l'Aliquat 336 ou le liquide ionique imidazolium bromide, seul le chrome peut être extrait sélectivement avec un taux d'extraction élevé, contrairement aux autres ions métalliques sous forme cationique qui ne sont pas transportés ou transportés avec des taux négligeables par rapport au Cr(VI).

Plusieurs études ont rapporté l'extraction sélective du Cr(VI) dans des solutions contenant également d'autres ions métalliques ou des espèces organiques. D'après la littérature, les membranes d'affinité basées sur l'Aliquat 336 présentent une sélectivité élevée pour le transport du Cr(VI) par rapport à d'autres ions métalliques. Une membrane contenant 75% de PVDF, 20 % d'Aliquat 336 et 5% de 2NPOE, a été utilisée pour le transport sélectif du Cr(VI) [68]. Une solution de mélange contenant Cr(VI), Co(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), Fe(III), Cd(II) avec une concentration initiale identique de 10 mg/L a été préparée dans une solution aqueuse de HCl 0,1 M. Les expériences ont été menées pendant 8 h, les résultats obtenus ont montré que les ions Cr(VI) sont transportés avec un rendement élevé (96,9%), le Cd(II) et le Fe(III) sont faiblement transportés (2,7% et 0,3% pour le Cd(II) et le Fe(III), respectivement). Cependant les ions Co(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II) et Pb(II) ne le sont absolument pas. Avec une PIM à base de CTA et d'Aliquat 336, Senhadji-Kebiche et al. [54]

ont obtenu des facteurs de récupération de 92,3 % pour le Cr(VI), 0,12% pour le Zn(II) et aucune récupération pour Ni(II), Cd(II), Cu(II). Gherasim et al. [69] ont rapporté que les ions Co(II), Cu(II), Zn(II) et Ni(II) ne sont pas transportés à travers la PIM à base de PVC et d'Aliquat 336, seuls les ions Cr(VI) sont totalement éliminés de la solution source (HCl à pH=1,25). Kaya et al. [55] ont aussi montré l'efficacité d'une PIM à base de CTA contenant le calix[4]arène comme transporteur pour la récupération sélective du Cr (VI) se trouvant dans un rejet dilué de bain de chromage.

III.6. Perméabilité des membranes pour l'extraction du Cr(VI)

En plus de la composition de la membrane et de son épaisseur, la perméabilité de cette dernière est étroitement liée aux conditions opératoires (agitation et composition des phases aqueuses). Le tableau III.1 résume les flux de perméation des ions Cr(VI) à travers différentes PIMs d'un bon nombre de travaux publiés, à ce jour

Tableau III.1. Comparaison des flux de perméation du Cr (VI) et de stabilité de différentes PIMs en fonction des différents paramètres expérimentaux.

Membrane	Phase source	Phase réceptrice	Agitation (tpm)	J _{expérimental} ($\mu\text{mol.m}^2.\text{s}^{-1}$)	δ_M (μm)	Stabilité	ref
1. M TOA, 1.6 ml ONPPE/1.0 g CTA	100 mg/L dans 0.1M HCl	0.1M NaOH	600	45	28	/	[76]
1. M TOA, 1.6 ml ONPPE/1.0 g PVC	100 mg/L dans 0.1M HCl	0.1M NaOH	600	19.5	28	/	[76]
0.4 mmol [A336][P204]/g PVDF-TFE 3 mmol [C8mim]- [BF4]/g PVDF-TFE	100 mg/L dans 0.2M HCl	0.05M NaOH	600	40.08	/	La perméabilité a été réduite à 59% après 6 cycles	[74]
0.4 mmol Cyphos IL 104 /g PVDF 3.0 mmol [C8mim][BF4] /g PVDF	100 mg/L dans 0.1M HCl	0.1M NaOH	600	29.94	145	La perméabilité a été réduite à 69% après 9 cycles	[32]
60% PVC, 40% Aliquat 336	53 mg/L dans HCl (pH4)	0.05M NaOH	400	27.26	70	Flux constant pendant 15 cycles (4 h chacun)	[69]
2.0 ml 2-NPOE/1.0 g CTA, 0.3 M calixresorcine[4]arene	52 mg/L dans 0.25M HCl	0.1M NaOH	600	18.03	25	Le facteur d'élimination est réduit à 90% après 20 cycles d'utilisation (6h chacun)	[77]
1.28 M TOA, 0.80 ml ONPPE/1.0 g CTA	104 mg/L dans 0.1M HCl	0.1M NaOH	600	12.99	28	/	[72]
1.28 M TOA, 0.80 ml	104 mg/L dans	0.5 M CH ₃	600	11	28	/	[78]

ONPPE/1.0 g CTA	0.1M HCl	COONH ₄ ,					
1.45 M TOA, 0.80 ml ONPPE/1.0 g PVC	104 mg/L dans 0.1M HCl	0.1M NaOH	600	10.67	27	/	[72]
1.0 M Aliquat 336, 0.80 ml ONPPE/1.0 g CTA	104 mg/L dans 0.1M HCl	0.1M NaOH	600	8.84	28	Le flux a diminué de 8% et 56% après 2 et 6 cycles de transport (c'est-à-dire 2 et 6 jours), respectivement	[72]
0.0600 g CTA, 0.048 mL NPOE, 0.0136 g FFAT (5- (4-phenoxyphenyl)-6H- 1,3,4-thiadiazin-2-amine)	36.4 mg/L dans 0.5M HCl	0.5 M CH ₃ COONH ₄ ,	600	8.83	48	Le facteur d'élimination est réduit à 50% après 9 cycles d'utilisation.	[73]
25.7 % CTA, 34.1 % Aliquat 336 40.2 % NPOE	60 mg/L dans H ₂ SO ₄	0.1M NaOH	900	7	95	Le flux a diminué de 70% après 7 cycles de transport (4h chacun)	[54]
1.75 ml 2-NPOE/1 g CTA 0.2M calixarene	10.4 mg/L dans 0.1M HCl	acétique / acétate d'ammonium à pH5	500	1.68	42	Le facteur d'élimination est réduit à 59,92% après 10 cycles d'utilisation	[55]
59% PVDF-HFP 11.4% 2-NPOE 29.6% 1,3-didecyl-1H- imidazol-3-ium bromide	25 mg/L dans H ₂ SO ₄ (0.5M)	2M NaOH	/	1.67	111.6 7	Le facteur d'élimination est réduit à 50% après 9 cycles d'utilisation (8h chacun)	[79]
75% PVDF 20% Aliquat 336 5% 2NPOE	10 mg/L dans 0.1 M HCl	Tampon acide acétique / acétate	1000	5.58	30	Le facteur de récupération reste stable pendant 16 cycles puis il est réduit à 54% après 24 cycles d'utilisation (6h)	[68]

		d'ammonium à pH5				chacun)	
35% CTA 35% PBAT 30% Aliquat 336	10 mg/L dans 0.1 M HCl	0.1M NaOH	1000	7.9	110	Le facteur de récupération reste stable pendant 12 cycles	[36]
50% Cyphos IL 101 50% PVDF-HFP	$2 \cdot 10^{-4}$ mol.L ⁻¹ Dans 0.045M sulfate	1M NaNO ₃	200	/	54	Le facteur d'élimination reste stable pendant 16 cycles	[75]
50% Aliquat 336 50% PVDF-HFP	$2 \cdot 10^{-4}$ mol.L ⁻¹ Dans 0.045M sulfate	1M NaNO ₃	200	/	48	Le facteur d'élimination reste stable pendant 6 cycles	[75]

En somme, Les données du tableau III.1, montrent que les flux de transport du Cr(VI) les plus élevés sont rapportés par Kozłowski et Walkowiak [76] ($45 \mu\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$) pour le transport du Cr(VI) à travers une membrane CTA/ONPPE/TOA et par Guo et al. [74] pour une membrane PVDF-TFE, comme support, trialkylméthylammonium, di-2-éthylhexylphosphinate [A336][P204] comme extractant et le 1-octyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate [C8mim][BF₄] comme plastifiant où un flux de $40 \mu\text{mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ a été enregistré aussi pour le Cr(VI).

III.7. Stabilité des PIMs pour le transport du Cr(VI)

En plus de l'efficacité élevée du transport, l'un des paramètres les plus importants pour une application à grande échelle des PIMs, c'est leur capacité à être réutilisées pendant plusieurs cycles sans perte de performance. La stabilité des PIMs dépend de leurs compositions et du milieu dans lesquelles elles sont utilisées. Le tableau III.1 présente les résultats communiqués dans la littérature sur l'étude de la stabilité de PIMs utilisées pour l'extraction du Cr(VI), la composition de la membrane et les conditions expérimentales d'utilisation répétées sont mentionnées.

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

Conclusion

Conclusion

Ce travail a pour objectif l'étude de l'élimination du chrome (VI) par le processus de séparation membranaire. En première partie, nous avons présenté les membranes liquides, leurs types et leurs caractéristiques, nous nous sommes intéressés essentiellement aux membranes polymères plastifiées dites membranes polymères à inclusion. Ensuite, nous avons présenté les propriétés physico-chimiques du chrome et ses sources d'émission dans l'environnement. Nous avons aussi indiqué les problèmes posés et les risques associés à l'utilisation de ce métal. Après, nous avons cité les différents travaux inscrits dans la littérature sur la séparation et la récupération sélective du chrome hexavalent toxique en milieux aqueux, en rappelant brièvement les différents composés qui peuvent être exploités dans l'élaboration des membranes polymères à inclusion (PIMs).

Le chrome hexavalent peut entraîner des effets aigus, chroniques voire cancérogènes. Il est principalement toxique pour les organismes vivants, il peut altérer le matériel génétique et provoquer des cancers, sa toxicité aiguë est liée à ses propriétés corrosives et irritantes et sa solubilité élevée en milieu aqueux. On peut être exposé au chrome, en mangeant, en respirant, en buvant ou par contact de la peau avec du chrome ou des composés chromés.

Devant ces inquiétudes, plusieurs efforts ont été engagés par les communautés industrielles et scientifiques, tant sur le plan de récupération et recyclage que sur le plan de la préservation de l'environnement, conformément à la législation en vigueur qui devient de plus en plus étroite. Par conséquent, les procédés de séparation mettent en œuvre des membranes appelées membranes polymères à inclusion, sont largement étudiés. Les PIMs se sont avérées utiles pour l'extraction sélective et la récupération de nombreux cations et anions et imitent les propriétés d'extraction des procédés traditionnels d'extraction par solvant et d'échange d'ions, comme elles ont l'avantage que l'extraction et la rétro rétraction peuvent être réalisées en une seule étape.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] M. Ater, A. Hakmaoui, N. Ait ali, Evaluation du potentiel en phytoremédiation demacrophytes utilisés en épuration des eaux usées. Université Abdelmalek Essaâdi, Maroc, (2009).
- [2] 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).
- [3] J. Haddaoui, Propriétés complexantes, extractantes et de transport des calix (4) arènes couronnes diamides en conformation cône vis-à-vis des cations alcalins, Thèse de doctorat, université de Strasbourg, (2004).
- [4] V. Desjardine, Réduction du chrome (VI) par la souche *Streptomyces thermocarboxyidus* NH50 isolée à partir d'un sol pollué, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2002).
- [5] X.J. Yang, A.G. Fane, S. Mac-Naughton, Removal and recovery of heavy metals from Wastewaters by supported liquid membranes, *Water science and technology*. 43 (2001) 341-348.
- [6] A.L. Ahmad, A. Kusumastuti, C.J.C. Derek, B.S. Ooi, Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization. 171 (2011) 870-882.
- [7] M.F.S. Román, E. Bringas, R. Ibañez, I. Ortiz, Liquid membrane technology fundamentals and review of its applications, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 85 (2010) 2–10.
- [8] A.M. Sastre, A. Kumar, J.P. Shukla, R.K. Singh, Improved Techniques in Liquid Membrane Separations: An Overview, *Separation and Purification Methods*. 27 (1998) 213–298.
- [9] L.D. Nghiem, P. Mornane, I.D. Potter, J.M. Perera, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs), *Journal of Membrane Science*. 281 (2006) 7–41.

- [10] N. Benosmane, B. Boutemeur, S. Hamdi, M Hamdi, The removal of phenol from synthetic wastewater using calix [4] resorcinarene derivative based polymer inclusion membrane, *Algerian Journal of Environmental Science and Technology* 2 (2016).
- [11] M.I.G.S. Almeida, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs), *Journal of Membrane Science*. 415–416 (2012) 9–23.
- [12] M.I.G.S. Almeida, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Polymer inclusion membranes (PIMs) in chemical analysis - A review, *Analytica Chimica Acta*. 987 (2017) 1–14.
- [13] Technologies organisationnelles et d'accompagnement, Procédés de séparation membranaire, Fiche Technologie-clé n 133 Version 3, consultable via <http://www.evariste.org/100tc/1996/f133.html>.
- [14] H. Strathmann, L. Giorno, E. Diorlo, An Introduction to membrane science and Technology, Institute on membrane technology, Roma (2006).
- [15] A. Arzate, Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire, centre de recherche, de développement et de transfert technologique (Qebec), (2008).
- [16] M. Metaiche, Technologie Membranaire, Université de Bouira. Algérie (2014).
- [17] J.P.Brun, Procédés de séparation par membrane édition Masson (1998) 88 – 136.
- [18] C.J. Brinker, R. Schgal, S.L. Hietala, R. Deshpande, D.M. Smith, D. Loy, C.S. Ashley, Sol-gel strategies for controlled porosity inorganic materials. *Journal of Membrane Science*, (1994) 85-102.
- [19] L. Cot, C. Diawara, Les cahiers de l'école STM « sciences et technologies à membranes, « Membrane et Santé ; Membrane et Eau ; Membrane et Industrie » Alger, Algérie, Novembre (2006) 18-20.
- [20] M. Jaffrin, Procédés de filtration membranaire, ISBN 978-87-403-0665-1, 1ère édition, (2014).
- [21] E. Moamer, Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur à disques tournants, Thèse de doctorat, INSA de Rouen, (2011).
- [22] I. Ait Khaldoun, Optimisation du transport des cations Cu(II), Zn(II) et Cd(II) par le Tri-n-Butyle phosphate (TBP) à travers les membranes d'affinité, Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 29 décembre (2011).

[23] J. Draxler, R. Marr, Phenomenon and Industrial Application, Part I, Chem, Eng. Process, 20 (1986) 319-329.

[24] N. Taoualit, Contribution à l'étude de l'extraction liquide gel de l'agent, Mémoire de Magister, Université de Blida (1999).

[25] N. Belkhouche, Extraction liquide - liquide et par membranes liquides supportées de métaux lourds par des extractants organophosphorés synthétisé sous irradiation micro-ondes, étude de l'effet synergique, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2006).

[26] I.V. de Voorde, Studies of the complexation behaviour of transition metals applicable in membrane technologies, Thèse de doctorat, Université de Ghent, (2008).

[27] A.J.B. Kamperman, D. Bargeman, Th. Van Den Boomgaard, H. Strathmann, Stability of supported liquid membranes: state of the art. Separation Science and Technology, 31 (1996) 2733 – 2762.

[28] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, E. Drioh, Fixed sites plasticized cellulose triacétate membranes containing crown ethers for silver (I), copper (II) and gold (III) ions transport. Journal of Membrane Science, 228 (2004)149 – 157.

[29] J.F. Dozd, J. Casas, A. Sastre, Stability of supported liquid membranes in the transport of radionuclide from reprocessing concentrate solutions). J. Mem. Sci., 82 (1993) 237 – 246.

[30] S. Tingry, Des matériaux moléculaires aux matériaux membranaires bios – inspirés, UMII Montpellier, faculté des sciences et technique du lauguedoc, (2007).

[31] C. Fontàs, R. Tayeb, M. Dhahbi, E. Gaudichet, F. ThomINETTE, P. Roy, K. Steenkeste, M. P. Fontaine-Aupart, S. Tingry, E. Tronel-Peyroz, P. Seta, Polymer inclusion membranes: The concept of fixed sites membrane revised, J. Membr. Sci. 290 (2007) 62–72.

[32] L. Guo, Y. Liu, C. Zhang, J. Chen, Preparation of PVDF-based polymer inclusion membrane using ionic liquid plasticizer and Cyphos IL 104 carrier for Cr(VI) transport, J. Membr. Sci. 372 (2011) 314–321.

[33] Y. O'Bryan, R.W. Cattrall, Y.B. Truong, I.L. Kyratzis, S.D. Kolev, The use of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) for the preparation of polymer inclusion membranes. Application to the extraction of thiocyanate, J. Membr. Sci. 510 (2016) 481–488.

[34] D. Wang, R.W. Cattrall, J. Li, M.I.G.S. Almeida, G.W. Stevens, S.D. Kolev, A poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP)-based polymer inclusion

membrane (PIM) containing LIX84I for the extraction and transport of Cu(II) from its ammonium sulfate/ammonia solutions, *J. Membr. Sci.* 542 (2017) 272–279.

[35] X. Xiong, M.I.G.S. Almeida, S. Simeonova, T.G. Spassov, R.W. Cattrall, S.D.Kolev, The potential of polystyrene-*block*-polybutadiene-*block* polystyrene triblock co-polymer as a base-polymer of polymer inclusion membranes (PIMs), *Separation and Purification Technology*, 229 (2019) 115800.

[36] F. Sellami, O. Kebiche-Senhadji, S. Marais, N. Couvrat, K. Fatyeyeva, Polymer inclusion membranes based on CTA/PBAT blend containing Aliquat 336 as extractant for removal of Cr(VI): Efficiency, stability and selectivity, *Reactive and Functional Polymers*, 139 (2019)120-132.

[37] D. Zioui, O. Arous, N. Mameri, H. Kerdjoudj, M. SanSebastian, J.L. Vilas, J. Nunes-Pereira, S. Lanceros-Méndez, Membranes based on polymer miscibility for selective transport and separation of metallic ions, *Journal of Hazardous Materials* 336 (2017) 188-194.

[38] Z. Ykene, Transport facilité des cations Zn⁺² et Cd⁺² à travers une membrane liquide supportée (MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP), *Memoire de magister*, Université Mouloud Maameri, Tizi Ouzou, (2011).

[39] 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) 438-445.

[40] C. Kozlowsky, W. Apostoluk, W. Walkowiak, A. Kita, Removal of Cr(VI), Zn(II) and Cd(II) ions by transport across polymer inclusion membranes with basic ion carriers. *Phys. Prob. Min. Process*, 36 (2002).

[41] M.I.G.S. Almeida, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Polymer inclusion membranes (PIMs) in chemical analysis - A review, *Analytica Chimica Acta.* 987 (2017) 1–14.

[42] B. Pospiech, W. Walkowiak, Studies on iron (III) removal from chloride aqueous solutions by solvent extraction and transport through polymer inclusion membranes with D2EHPA, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 44 (2010) 195 – 204.

[43] N. Pont, V. Salvadó, C. Fontàs, Selective transport and removal of Cd from chloride solutions by polymer inclusion membranes, *J. Membr. Sci.* 318 (2008) 340-345.

[44] S. Aitali, O. Kebiche-Senhadji, L. Mansouri and M. Benamor, Cationic dye (MB) removal using polymer inclusion membrane (PIMs), *Procedia Engineering*. 33 (2012) 38 – 46.

[45] M. Matsumoto, Y. Murakami, K. Kondo, Separation of 1-butanol by pervaporation using polymer inclusion membranes containing ionic liquids, *Solvent Extr. Res. Dev.-Jpn* 18 (2011) 75–83.

[46] A.J. Mwakalesi, I.D. Potter, Removal of picloram herbicide from an aqueous environment using polymer inclusion membranes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8 (2020) 103936.

[47] B.M. Jayawardane, L.D.C. Coo, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, The use of a polymer inclusion membrane in a paper-based sensor for the selective determination of Cu(II), *Analytica Chimica Acta* 803 (2013) 106–112.

[48] I. Pérez-Silva, J.A. Rodríguez, Ma.T. Ramírez-Silva, Ma.E. Páez-Hernández, Determination of oxytetracycline in milk samples by polymer inclusion membrane separation coupled to high performance liquid chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 718 (2012) 42-46.

[49] E.R. de San Miguel, M. Monroy-Barreto, J.C. Aguilar, A.L. Ocampo, J. de Gyves, Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: Dependence of membrane properties and transport profiles on the weight and volume fractions of the components, *Journal of Membrane Science* 379 (2011) 416– 425.

[50] E.A. Nagul, C.F. Crofft, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Nanostructural characterisation of polymer inclusion membranes using X-ray scattering, *Journal of Membrane Science* 588 (2019) 117208.

[51] 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) 2644–2650.

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

[53] C. Aydiner, M. Kobya, E. Denirbas, Cyanide ions transport from aqueous solution by

using quaternary ammonium salt through bulk liquid membrane. *Desalination* 180 (2005) 139 – 150.

[54] O. Kebiche-Senhadji, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor, Selective extraction of Cr(VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat 336) as carrier, *Desalination*. 258 (2010) 59–65.

[55] 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) 141–149

[56] E. Bekaert, Gestion des chlorures de métaux lourds: stabilisation d'un phosphate d'étain dans un vitrifié silicaté, Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille, (2014).

[57] R. Leygonie, Les métaux lourds dans l'air : source, émission, mesure, effets pollution atmosphérique 139 (1993) 63-74.

[58] G. Miquel, Effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (2000-2001) 261.

[59] K. Achelhi, Organo-apatites et nanocomposites zircone-hydroxyapatite pour le piégeage des métaux. *Matériaux*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2012).

[60] L. Royer, Élaboration et caractérisation d'alliages base chrome pour applications à très haute température, Université Henri Poincaré - Nancy 1, (2009).

[61] J.M. Haguenoer, G. Dubois, P. Frimat, A. Cantineau, H. Lefrançois, D. Furon, Colloque International sur la prévention du cancer professionnel. Helsinki, Finlande (1981).

[62] P. Blazy, V. Hermant, Métallurgie extractive du chrome, Ref TIP554WEB - Élabor. Recycl. Métaux. (2014).

[63] B.A.T. Amuzu, D. Calamari, N. Kaba, I.L. Mbome, H. Naeve, O. Ochumba, O. Osibanjo, V. Radegonde et M. A. H. Saad, (2008).

[64] 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).

- [65] 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) 9722–9729.
- [66] C. Lin, W. Luo, T. Luo, Q. Zhou, H. Li, L. Jing, A study on adsorption of Cr (VI) by modified rice straw: characteristics, performances and mechanism. *Journal of cleaner production* 196 (2018) 626-634.
- [67] S. Lamdani, Elimination du chrome (VI) par electrocoagulation et adsorption sur du charbon actif, Mémoire de magister, Université de Houari Boumediene, (2005).
- [68] F. Sellami, O. Kebiche-Senhadji, S. Marais, L. Colasse, K. Fatyeyava, Enhanced removal of Cr(VI) by polymer inclusion membrane based on poly(vinylidene fluoride) and Aliquat 336, *Separation and purification Technology* 248 (2020) 117038.
- [69] C.-V. Gherasim, G. Bourceanu, R.-I. Olariu, C. Arsene, A novel polymer inclusion membrane applied in chromium (VI) separation from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 197 (2011) 244–253.
- [70] Y.M. Scindia, A.K. Pandey, A.V.R. Reddy, Coupled-diffusion transport of Cr(VI) across anion-exchange membranes prepared by physical and chemical immobilization methods, *J. Membr. Sci.* 249 (2005) 143–152.
- [71] C.A. Kozlowski, W. Walkowiak, Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes, *Water Research* (2002) 4870-4876
- [72] C.A. Kozlowski, W. Walkowiak, Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with amines as ion carriers, *J. Membr. Sci.* 266 (2005) 143–150.
- [73] A.O. Saf, S. Alpaydin, A. Coskun, M. Ersoz, Selective transport and removal of Cr(VI) through polymer inclusion membrane containing 5-(4-phenoxyphenyl)-6H-1,3,4-thiadiazin-2-amine as a carrier, *J. Membr. Sci.* 377 (2011) 241–248.
- [74] L. Guo, J. Zhang, D. Zhang, Y. Liu, Y. Deng, J. Chen, Preparation of poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene)-based polymer inclusion membrane using bifunctional ionic liquid extractant for Cr(VI) transport, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 2714–2722.
- [75] S. Bahrami, M.R. Yaftian, P. Najvak, L. Dolatyari, H. Shayani-Jam, S. D. Kolev, PVDF-HFP based polymer inclusion membranes containing Cyphos® IL 101 and Aliquat®

336 for the removal of Cr(VI) from sulfate solutions, *Separation and Purification Technology* 250 (2020) 117251.

[76] C.A. Kozłowski, W. Walkowiak, Transport of Cr(VI), Zn(II), and Cd(II) Ions Across Polymer Inclusion Membranes with Tridecyl(pyridine) Oxide and Tri-n-Octylamine, *Sep. Sci. Technol.* 39 (2004) 3127–3141.

[77] I. Zawierucha, A. Nowik-Zajac, C. Kozłowski, Application of Cr(VI) transport across the polymer inclusion membrane with calixresorcin[4]arene derivative as ion carrier, *Sep. Sci. Technol.* 0 (2019) 1–7.

[78] C. Kozłowski, W. Walkowiak, W. Pellowski, J. Koziol, Competitive transport of toxic metal ions by polymer inclusion membranes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 253 (2002) 389–394.

[79] H.I. Turgut, V. Eyupoglu, R.A. Kumbasar, I. Sisman, Alkyl chain length dependent Cr(VI) transport by polymer inclusion membrane using room temperature ionic liquids as carrier and PVDF-co-HFP as polymer matrix, *Sep. Purif. Technol.* 175 (2017) 406–417.

[80] 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), *J. Mol. Liq.* 219 (2016) 1124–1130.

Résumé

Le Chrome est un métal qui peut exister dans différents états d'oxydation. Le Chrome hexavalent Cr(VI), est l'état le plus stable et le plus toxique, qui se trouve rarement de façon naturelle dans l'environnement. Ce travail s'inscrit dans l'objectif d'étudier l'élaboration et la caractérisation de membranes réactives dites membranes polymères à inclusion (PIM) pour l'extraction des ions du Cr(VI) en milieux aqueux. En raison de leur haute perméabilité, sélectivité et durée de vie améliorée, les PIMs ont fait l'objet de plusieurs études dans le but d'améliorer les performances de ce type de membranes préparées essentiellement à partir d'une base polymérique, comme le tiacetate de cellulose (CTA) ou le polychlorure de vinyle (PVC), avec un extractant qui assure la complexation des molécules cibles et un plastifiant pour améliorer la flexibilité de ce type de membranes.

Mots-clés : Membrane polymères à inclusion, extraction, séparation, ions métalliques, chrome.

Abstract

Chromium is a metal that can exist in different oxidation states. Hexavalent chromium Cr(VI), is the most stable and toxic state, which is rarely found naturally in the environment. The present work aims to study the elaboration and characterization of reactive membranes named polymer inclusion membranes (PIMs) for the extraction of Cr(VI) ions in aqueous media. Due to their high permeability, selectivity and improved stability, PIMs were widely investigated in order to improve the performance of this type of membranes prepared basically from a polymer base, such as cellulose triacetate (CTA) or polyvinyl chloride (PVC), an extractant or carrier which ensures the complexation and transport of the target molecules and a plasticizer to improve the membrane flexibility.

Keywords: Polymer inclusion membrane, extraction, separation, metal ions, chromium.

ملخص

الكروم معدن يمكن أن يوجد في حالات أكسدة مختلفة. الكروم سداسي التكافؤ (Cr(VI)) هو الحالة الأكثر ثباتاً و سمة ونادراً ما توجد بشكل طبيعي في البيئة. هذا العمل هو جزء من هدف دراسة تطور و توصيف الأغشية التفاعلية المسماة أغشية البوليمر المتضمنة (PIM) لاستخراج أيونات Cr(VI) في الوسط المائي. نظراً للنفذية العالية و الانتقائية و تحسين العمر. كانت PIMs موضوعاً للعديد من الدراسات بهدف تحسين أداء هذا النوع من الأغشية المحضرة أساساً من قاعدة بوليمرية، مثل سليولوز ثلاثي الأسيتات (CTA) أو البولي فينيل كلوريد (PVC)، مع مستخلص يضمن تعقيد الجزيئات المستهدفة و الملدنات لتحسين مرونة هذا النوع من الأغشية.

الكلمات المفتاحية: تضمين غشاء البوليمر، الاستخراج، الفصل، أيونات المعادن، الكروم (VI).