

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE: CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER
SPECIALITE: CHIMIE PHYSIQUE

THEME

**Transport du chrome (VI) à travers une membrane
liquide supportée (MLS) par l'Aliquat 336**

Présenté par : Nom : **SI HADJ MOHAND** Prénom : **Amina**

Soutenu publiquement, le 10 / 12 / 2020, devant le Jury d'examen composé de :

Mme BENKHEMOU Malika	M.A.A	U.M.M.T.O	Présidente
Mme KLALECHE/MITICHE Lynda	M.C.A	U.M.M.T.O	Rapporteuse
Mr SAHMOUNE Amar	Professeur	U.M.M.T.O	Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche Physique et Chimie des Matériaux (LPCM), au sein de l'équipe 7 : Extraction et séparation membranaires des métaux, de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO) sous la direction scientifique de Mme L. KLALECHE.

Mes vifs remerciements vont à Madame **MITICHE LYNDA** épouse **KLALECHE**, Maître de Conférences Classe A à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour avoir proposé ce sujet intéressant d'actualité et pour son aide scientifique précieuse, son écoute et surtout pour sa patience, sa gentillesse et son soutien afin de mener ce travail à bon port.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Madame **BENKHEMOU MALIKA**, Maître Assistante à l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance et pour l'intérêt qu'elle a bien voulu porter à notre travail.

Je remercie très vivement Mr **SAHMOUNE AMAR**, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour m'avoir fait l'honneur d'évaluer ce travail en qualité d'examineur et pour toute l'aide précieuse qu'il a apportée à ce travail ainsi que pour sa disponibilité et pour ses prodigues conseils.

Je voudrais exprimer toute mon amitié à tous les membres de l'équipe spécialement à Mr Malki Mohamed, je leur adresse globalement un grand merci pour leurs initiations dans mes premières manipulations, le partage des connaissances scientifiques, leurs collaborations, l'esprit d'équipe et la joie de vivre qu'ils font rayonner autour d'eux.

Enfin, je présente mes très chaleureux remerciements à mes professeurs, mes ami(e)s, camarades de promotion et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

Merci 

Dédicaces

Mes mots sont trop petits pour exprimer toute la gratitude que mon cœur contient pour vous, qui êtes si attentifs, patients, compréhensifs et aimables envers moi. C'est tout simplement que je dédie ce travail de mémoire :

*A **Ma tendre mère**, tu représentes pour moi la source de tendresse et l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager, tes prières qui m'ont été d'un grand soutien pour mener à bien mes études. Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.*

*A **Mon très cher père**, aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation le long de ces années.*

*A **ma sœur adorable**, une personne exceptionnelle qui, par son amour, son dévouement, sa patience et son soutien inconditionnel m'a permis d'arriver là où je suis. Chère Sœur ce travail, t'es dédié à toi et à ton cher mari !*

*A **mon frère Hicham**, aucun mot ne pourrait exprimer l'attachement que j'éprouve pour toi. Je ne te remercierai jamais assez pour ce que tu es pour moi. C'est à toi que je dédie ce modeste travail ! Que dieu te garde.*

*A **mes frères Islam, Lotfi, Fateh**, pour leurs appuis et leurs encouragements.*

*A **vous mes anges (Lina, Lila, Meriem, Hocine, Djaber et Yova)**, qui ont toujours été à mes cotés, pour votre soutien moral, pour votre immense aide dans les moments difficiles, pour vos encouragements. C'est à vous les meilleurs que le dédie !*

*A **ma famille**, à mes oncles, ma tante et mes cousins. A tous ceux qui me sont chers et que j'ai omis de citer. A tous les membres de ma promotion. A tous mes enseignants depuis mes premières années d'études.*

*A **ma deuxième famille 'SFACS TEAM'**, vous êtes ce qui m'est arrivé du plus beau, je vous adore.*

S. Amina

Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

PREMIERE PARTIE : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LE CHROME

I.1.Introduction	3
I.2. Revue sur le chrome	3
I.3. Toxicité du chrome.....	3
I.4. Chimie du chrome.....	4
I.5. Spéciation du chrome.....	5
I.6. Propriétés fondamentales	6
I.6.1. Propriétés physiques.....	6
I.6.2. Propriétés chimiques.....	7
I.7. Différentes structures du chrome.....	7
I.8. Les avantages et inconvénients du chrome.....	9
I.9. Procédés d'élimination du chrome	9

Chapitre II : APERÇU SUR LES PROCEDES MEMBRANAIRES

II.1.Introduction.....	10
II.2. Définition d'une membrane.....	10
II.3. Choix de la membrane liquide.....	11
II.4. Types de Membranes liquides.....	11
II.4.1. Membranes liquides à émulsions (MLE).....	12
II.4.2. Membranes liquides épaisses ou volumiques (MLV).....	13
II.4.3. Membranes liquides supportées (MLS).....	14
II.5. Membranes polymères plastifiées (MPP).....	15
II.5.1. Définition d'une MPP.....	15
II.5.2. Composition d'une membrane polymère plastifiée.....	18
II.6. Mécanismes de transport associé aux membranes liquides	19
II.7.Types de transport.....	19
II.7.1. Transport simple (passif).....	20
II.7.2. Transport facilité simple.....	21
II.7.3. Transport couplé.....	21

SOMMAIRE

II.7.3.1. Co-transport.....	21
II.7.3.2. Contre transport.....	23
II.8. Paramètres affectant l'efficacité du transport à travers une membrane.....	24
II.8.1. Paramètres internes.....	24
II.8.2. Paramètres externes.....	25
II.9. Généralités sur les liquides ioniques	25
II.9.1. Définition.....	25
II.9.2. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques.....	26
II.9.3. Utilisation des liquides ioniques dans les procédés de séparation.....	26
II.10. Rappels bibliographiques sur l'extraction du chrome.....	27

DEUXIEME PARTIE : MATERIELS ET METHODES

Chapitre III : METHODES EXPERIMENTALES

III.1.Introduction.....	30
III.2. Réalisation des expériences de transport des ions métalliques.....	30
III.2.1. Produits chimiques.....	30
III.2.2. Les expériences.....	31
III.2.2.1. Appareils et instruments utilisés.....	31
III.2.2.2. Protocole expérimentale	32
III.2.3. Transporteur.....	33
III.2.4. Solvant organique.....	34
III.2.5. Matrices polymères.....	35
III.2.5.1.Supports polymères des MLS.....	35
III.2.6. Elaboration d'une MLS.....	35
III.2.7.Cellule de transport	36
III.3. Méthode d'analyse et caractérisation.....	38
III.3.1.Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA).....	38
III.3.2. Solutions étalons.....	41

SOMMAIRE

TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1 Introduction.....	42
IV.2. Domaine d'existence de Cr(VI) en solution aqueuse en fonction du pH.....	42
IV.3. Mécanisme de complexation.....	43
IV.4. Extraction liquide-solide de Cr(VI) par MLS.....	44
IV.5. Transport des ions chrome (VI) à travers une MLS.....	46
IV.5.1. Transport passif.....	46
IV.5.2. Transport actif.....	47
IV.6. Paramètre liés à la mise en forme de la membrane.....	48
IV.6.1 Profils des concentrations en fonction du temps.....	48
IV.6.2. Influence du temps d'imprégnation.....	49
IV.6.3. Effet de la concentration du transporteur.....	50
IV.7. Paramètres liés au procédé.....	51
IV.7.1. Influence du pH de la phase d'alimentation.....	51
IV.7.2. Effet de la concentration initiale du métal.....	53
CONCLUSION GENERALE.....	54
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	55

ANNEXES

ANNEXE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Image représentant une photographie du chrome métallique.	4
Figure I.2	Les différentes structures du chrome hexavalent.	8
Figure II.1	Schéma d'une membrane sélective.	11
Figure II.2	Procédure de formation de la membrane liquide émulsionnée.	12
Figure II.3	Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse (phase organique plus dense que la phase aqueuse).	13
Figure II.4	a) Schéma représentatif de la membrane liquide supportée.	14
Figure II. 4	b) Exemple d'un contacteur membranaire de fibres creuses, c) Coupe proposée par Sengupta.	15
Figure II.5	Schéma représentatif d'une membrane polymère plastifiée.	16
Figure II.6	Schéma du transport simple (passif).	20
Figure II.7	Schéma du transport facilité simple (actif).	21
Figure II.8	Schéma du co-transport.	22
Figure II.9	Représentation schématique du principe du contre-transport	23
Figure II.10	Diverses applications des liquides ioniques.	27
Figure III.1	La cellule de transport utilisée avec une MLS.	36
Figure III.2	Dispositif d'étude du transport d'ion métallique à travers une MLS.	37
Figure III.3	Appareil de la spectrométrie d'absorption atomique à flamme.	38
Figure III.4	Les instruments de base d'un dispositif de spectrophotomètre d'absorption atomique.	39
Figure III.5	Représentation schématique de l'appareillage du SAA	40

Figure III.6	Courbe d'étalonnage du chrome.	41
Figure IV.1	Diagramme de prédominance, la distribution relative des différentes espèces de Cr(VI) dans l'eau en fonction du pH et de la concentration du chrome	43
Figure IV.2	Variation du coefficient de distribution de Cr(VI) en fonction de la concentration de l'Aliquat 336.	45
Figure IV.3	Variation de la concentration du chrome(VI) dans les deux compartiments en fonction du temps.	46
Figure IV.4	Schéma du transport de Cr(VI) par l'Aliquat336.	47
Figure IV.5	Transport de Cr(VI) en fonction du temps dans les trois phases.	48
Figure IV.6	Evolution du rendement de transport à travers la membrane en fonction de la durée d'imprégnation.	49
Figure IV.7	Variation du rendement de transport en fonction de la concentration en transporteur.	50
Figure IV.8	Images des différentes membranes après le transport.	51
Figure IV.9	Variation du pH de la phase d'alimentation en fonction du temps.	52
Figure IV.10	Effet de la concentration initiale en métal sur le transport de Cr(VI).	53

ANNEXE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Principales caractéristiques physiques du chrome.	6
Tableau I.2	Exemples de composés communs du chrome	8
Tableau II.1	Principaux avantages et inconvénients des différentes techniques membranaires.	17
Tableau III.1	Liste des différents composés utilisés et leurs propriétés.	30
Tableau III.2	Caractéristiques physico-chimiques de l'Aliquat336.	34
Tableau III.3	Les principales propriétés physiques de chloroforme.	35
Tableau III.4	Les principales caractéristiques de la membrane Accurel.	35
Tableau III.5	Conditions standard d'analyse par la spectrophotométrie d'absorption atomique.	40

LISTE DES ABREVIATIONS

Aliquat 336 : Chlorure trioctylméthyl ammonium

MLV : Membranes liquides volumiques

MLE : Membranes liquides à émulsions

MLS : Membranes liquides supportées

MPP : Membranes polymères plastifiées

LI : Liquides ioniques

SAA : Spectrophotométrie d'absorption atomique

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Le chrome est considéré comme l'un des métaux lourds les plus toxiques, il est classé parmi les seize polluants les plus nocifs pour la santé humaine. Il est introduit dans le système aquatique par de nombreuses et diverses industries incluant le tannage du cuir, placage et finissage des métaux, fabrication des pigments, encres et peintures, traitement du bois et fabrication d'alliages. A la différence d'autres métaux lourds toxiques, les oxyanions de Cr (VI) ou les chromates sont tout à fait solubles en phase aqueuse presque à tout pH, et se trouvent, ainsi, très mobiles dans l'environnement.

Plusieurs méthodes de séparation et de pré-concentration ont été développées afin de récupérer et d'éliminer ces ions métalliques. Cependant, les effluents obtenus après traitement contiennent encore des taux non-négligeables du chrome. Pour répondre aux exigences des rejets liquides chromés (0.1 mg/l), on est appelé à la mise en œuvre de procédés permettant de récupérer le métal à l'état de traces. Les méthodes communes utilisées incluent la précipitation chimique, l'échange ionique, l'adsorption, l'extraction par solvant et les séparations membranaires. Toutefois la méthode conventionnelle la plus utilisée pour l'extraction du chrome (VI) est la précipitation chimique. Le Cr (VI) est d'abord réduit en Cr (III) puis précipité ; mais le processus est très laborieux, vu qu'il nécessite l'utilisation d'une grande quantité de produits chimiques.

Les techniques membranaires ont été largement étudiées, ces dernières décennies, pour l'extraction de Cr (VI). Les membranes liquides supportées (MLS) offrent des avantages qui sont, en plus du faible coût d'exploitation, la sélectivité, la grande efficacité de séparation et l'obtention de flux très élevés. Elles ont constitué une alternative très attractive à l'extraction liquide-liquide du fait qu'elles incorporent des complexants spécifiques dans leur structure ne nécessitant pas de volume de phase organique et réalisent l'extraction et la réextraction du métal en une seule étape. Cependant, le manque de stabilité de ces membranes limite leurs applications industrielles.

Ce travail de mémoire qui est présenté ici est consacré à l'étude du transport facilité du chrome (VI) à partir d'un milieu aqueux proche de celui des bains usés de chromage de la galvanoplastie, à travers les membranes liquides supportées (MLS) contenant un extractant-transporteur basique le chlorure trioctylméthyl ammonium (Aliquat 336), symbolisé par $(R_3(CH_3)N^+Cl^-)$ en examinant les principaux paramètres influençant le transport.

Ce mémoire est agencé entre trois grandes parties : synthèse bibliographique, matériel, et méthodes, et résultats et discussions.

La première partie, consacrée à l'étude bibliographique sur le sujet, elle est structurée en deux chapitres. Le premier chapitre porte sur des généralités sur le chrome et le deuxième chapitre donne un aperçu sur les procédés membranaires.

La troisième partie décrit la méthode expérimentale mise en œuvre pour la préparation de la membrane et pour la réalisation des expériences de transport. Elle présente également les moyens matériels, ainsi la description des techniques d'analyse exploitées pour la réalisation de ce travail.

Les résultats expérimentaux obtenus lors du transport du chrome hexavalent à travers une membrane liquide supportée (MLS) et leurs discussions ont fait l'objet de la troisième partie de cette étude. L'influence des différents paramètres tels que le temps imprégnation, le pH, la concentration de l'extractant, la concentration du métal dans la phase source sur le rendement de transport a été également étudiée.

Nous terminerons notre étude par une conclusion générale qui englobe les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I. Rappels bibliographiques

I.1. Introduction

Afin de présenter plus en détails le contexte de ce travail, ce chapitre est consacré à plusieurs généralités, il s'organise en neuf parties. Dans un premier temps, quelques généralités sur le chrome. Puis on s'intéressera de plus près à la toxicité du chrome, la chimie du chrome, la spéciation du chrome et les propriétés fondamentales, Passer en revue, les différentes structure du chrome en présentant les avantages et les inconvénients. Enfin on abordera de façon très brève les procédés d'élimination du chrome.

I.2. Revue sur le chrome

Le chrome est l'un des métaux les plus largement employés dans l'industrie grâce à la solidité, la dureté, la résistance à la corrosion et la capacité oxydante de certaines espèces. On ne le trouve pas à l'état natif, mais il est assez répandu dans la croûte terrestre sous forme combinée. Il a été découvert par Louis Nicolas Vauquelin en 1797 dans un minerai de Sibérie, ses premières utilisations apparurent avec l'élaboration de pigments vers l'année 1800 en France, Allemagne et Angleterre.

Le chrome est utilisé dans la métallurgie, galvanoplastie, production de peintures et de pigments, préservation du bois, tannage du cuir, l'exploitation minière et la production d'acier etc [1]. Cet élément existe dans la nature sous forme de minerai, les plus important sont : la chromatite $CaCrO_4$, la chromite $FeCr_2O_4$, la corcoise $PbCrO_4$. Enfin, certains composés du chrome sont quelquefois ajoutés à l'eau industrielle de refroidissement comme éléments anticorrosion.

Le chrome est présent en petites quantités dans la nature. Il est plus important dans les roches de type basique que dans celles de type siliceux. Le chrome est amphotère et peut exister dans l'eau sous plusieurs formes ; les eaux naturelles n'en contiendront à l'état de cation que lorsque le pH est bas.

I.3. La toxicité du chrome

La toxicité du chrome dépend de son état physico-chimique, les sels hexavalents sont considérés comme les plus dangereux. L'intoxication aiguë par le chrome se traduit par une tubulonéphrite parfois compliquée d'une hépatite toxique avec ictère. L'intoxication chronique à caractère professionnel développe des lésions cutanées et des muqueuses avec des

atteintes de l'appareil respiratoire (bronchites, asthme, cancers broncho-pulmonaires). Toutefois, il ne semble pas que l'absorption de chrome alimentaire constitue un risque carcinogène. L'O.M.S. a adopté comme valeur limite du chrome le chiffre de 0,05 mg/l. En raison du caractère cancérigène par inhalation, le Centre international de recherche sur le cancer a classé le chrome VI comme cancérigène pour l'homme. On doit souligner que la toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation [2].

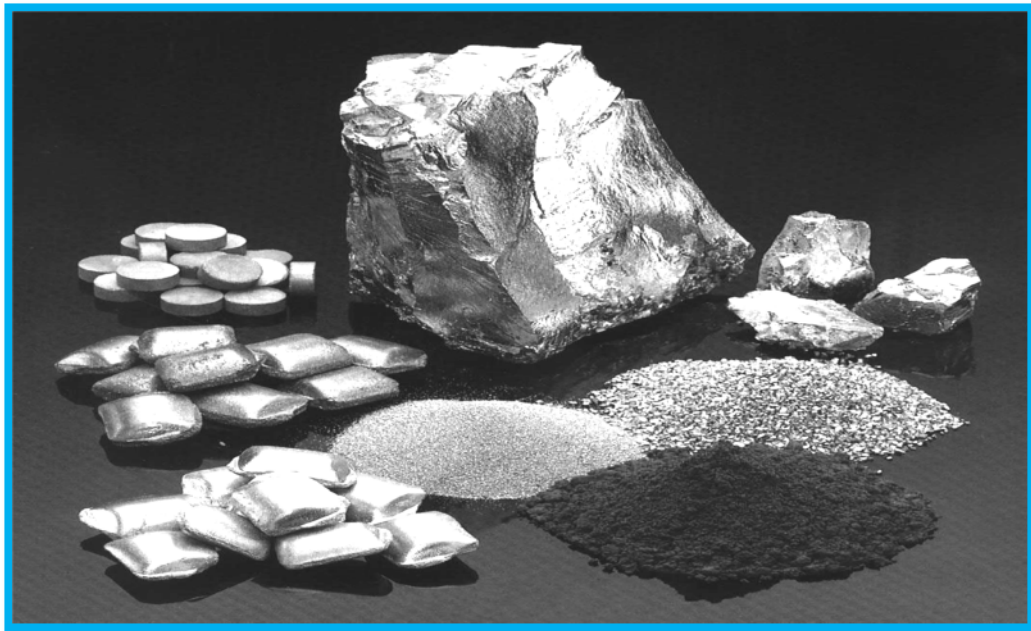


Figure I.1. Image représentant une photographie du chrome métallique.

I.4. La chimie du chrome

L'isotope le plus abondant du chrome est le $^{52}_{24}\text{Cr}$. Comme les autres métaux de transition, il existe de nombreux composés du chrome selon le nombre de valences dont les plus importants sont les composés de l'état II (chromeux), l'état III (chromique) et l'état VI (chromates) ; l'état II est basique, l'état III est amphotère et l'état VI est acide et basique. Cependant, seuls les états d'oxydation (III) et (VI) sont présents dans l'environnement. En effet, l'état chromique du Cr (II) est instable et passe facilement à l'état chromique du Cr (III) par oxydation. Cette instabilité limite l'utilisation de composés de chrome. Les composés chromiques, en revanche, sont très stables et sont utilisés dans de nombreux produits avec de multiples applications dans l'industrie. L'oxyde chromique et le sulfate de chrome basique sont les plus importants.

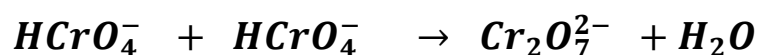
Le chrome à l'état d'oxydation +6, Cr(VI), est présent dans les applications industrielles les plus nombreuses, en raison de ses propriétés acides et oxydantes, et de sa capacité à former des sels fortement colorés et insolubles. Les composés les plus importants contenant du chrome hexavalent sont le bichromate de sodium, le bichromate de potassium et le trioxyde du chrome.

La plupart des autres chromates sont produits industriellement à partir de bichromates comme sources de Cr (VI). La principale application du chrome (VI) est le chromage ou la galvanoplastie du chrome sur de nombreux articles manufacturés, tels que les pièces automobiles et les équipements électriques. De grandes quantités du chrome allié au fer et au nickel sont utilisées pour obtenir l'acier inoxydable, d'une part, et le nickel, le titane, le niobium, le cobalt, le cuivre et d'autres métaux pour la fabrication d'alliages spéciaux, d'autre part [3].

I.5. Spéciation du chrome

La spéciation du chrome est étroitement liée aux conditions physico-chimiques du milieu (E et pH). Les variations de ces conditions conduiront à des changements d'état d'oxydation des espèces du chrome.

A des potentiels d'oxydo-réduction élevés, le Cr(VI) apparaît sous quatre formes : HCr_2O_4 (acide chromique), HCrO_4^- (bichromate), CrO_4^{2-} (chromate) et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dichromate) [4]. Les trois premières formes, de couleur jaune en solution, existent pour des concentrations en Cr(VI) inférieures à 1 mmol/l et dans des domaines de pH respectivement inférieurs à 0,74 et 6,5 et supérieurs à 6,5 [5]. La dernière forme, de couleur rouge-orangé en solution, apparaît par dimérisation en milieu acide et pour des concentrations en Cr(VI) supérieures à 10 mmol/l, selon la réaction :



Le bichromate de potassium orange très toxique $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ est un agent oxydant puissant, il est généralement utilisé comme réactif titrant et comme fixateur dans les bains de teinture industriels.

I.6. Propriétés fondamentales

Le chrome est un métal dur, d'une couleur gris aciers-argenté. Il est extrêmement résistant à la corrosion et au ternissement. Il est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau régale ou l'acide nitrique (HNO_3) concentrés ou dilués [5].

I.6.1. Propriétés physiques

Le chrome appartient aux éléments de transition du groupe (VI B) de la classification périodique des éléments, sa configuration électronique est $3d^5 4s^1$. Ces principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Propriétés atomiques		Propriétés physiques	
Symbole	Cr	Etat ordinaire	Solide
Numéro atomique	24	Température de fusion	2130k
Masse atomique	51,9961 u	Température de vaporisation	2945k
Rayon atomique (calc)	140 (166) Pm	Energie de fusion	16,9Kj/mol
Rayon de covalence	127 Pm	Energie de vaporisation	344,3Kj/mol
Electrons par niveau d'énergie	2, 8, 13,1	Volume molaire	$7,23 \times 10^{-6} m^3 / mol$
Etat d'oxydation	6, 3,2	Point de fusion	1907°C
Structure cristalline	Cubique centré	Point d'ébullition	2671°C

Tableau I.1. Principales caractéristiques physiques du chrome.

I.6.2. Propriétés chimiques

Comme tous les éléments de transition les propriétés chimiques du chrome diffèrent nettement selon l'état de valence du métal. Il peut exister sous plusieurs formes chimiques avec des degrés d'oxydation s'étendant de 0 à +6. Dans l'environnement, le chrome préexiste principalement sous deux formes stables, le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexavalent Cr(VI), espèces chimiques dont la présence est surtout liée à l'état oxydo-réducteur du milieu naturel [6].

I.7. Différentes structures du chrome

Dans les industries chimiques, ce sont surtout les bichromates qui sont les plus employés. Les sels hexavalents, totalement solubles, sont utilisés en tannerie, dans la peinture et la teinture, les explosifs, la céramique, le traitement du bois de même que par l'industrie papetière. Les sels trivalents sont utilisés comme mordants en teinture, en céramique, en verrerie et en photographie. Bien que le chrome puisse prendre neuf états d'oxydation différents, de (-II) à (VI), seul le chrome trivalent Cr (III) et le chrome (VI) sont communs en milieu naturel.

En outre la solubilité du chrome(VI) est importante alors que le chrome (III) est généralement peu soluble. Ainsi, à l'exception de l'acétate, du chlorure d'hexa hydrate et des sels de nitrate, les composés trivalents du chrome sont généralement insolubles dans l'eau, contrairement à la plupart des composés hexavalents. En effet, il est communément admis que le chrome(VI) est 500 fois plus toxique que le chrome (III) [7]. On peut citer des exemples de composés communs du chrome que l'on peut rencontrer sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Trivalents Cr (III)	<ul style="list-style-type: none"> • Oxyde chromique Cr_2O_3 • Sulfate chromique ($Cr_2(SO_4)_3$) • Minerai de chromite ($FeO.Cr_2O_3$)
Hexavalent Cr (VI)	<ul style="list-style-type: none"> • Trioxyde de chrome (CrO_3) • Acide chromique (H_2CrO_4) • Anhydrides de l'acide chromique : <ul style="list-style-type: none"> ✓ Chromate de sodium (Na_2CrO_4) ✓ Chromate de potassium ($K_2Cr_2O_4$) • Bichromates : <ul style="list-style-type: none"> ✓ Bichromate de sodium ($Na_2Cr_2O_7$) ✓ Bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) ✓ Bichromate d'ammonium ($(NH_4)_2Cr_2O_7$)

Tableau I.2. Exemples de composés communs du chrome [8].

Dans le milieu naturel, le chrome(VI) est fortement mobile, c'est un puissant oxydant, il présente une très grande solubilité qui lui confère cette grande mobilité en milieu aqueux, il se trouve essentiellement sous forme d'oxo-anions comme le montre la figure I.2.

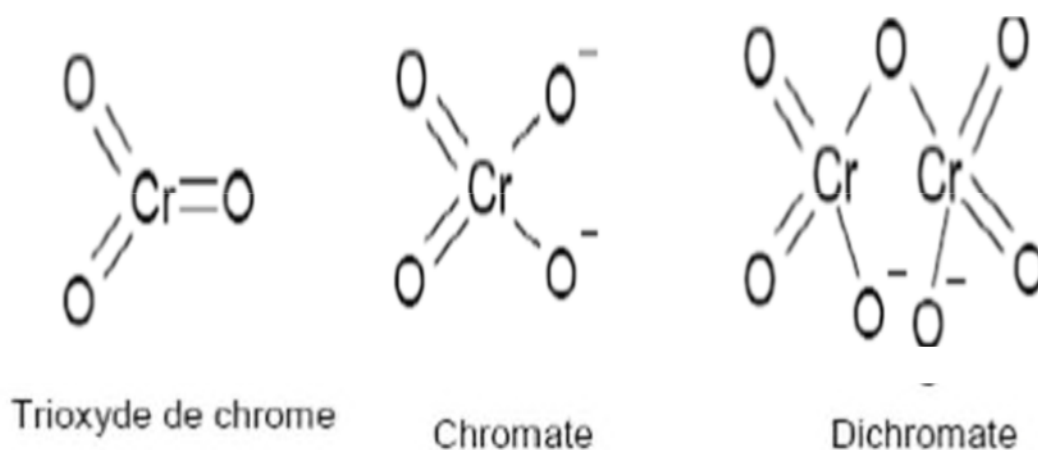


Figure I.2. Les différentes structures du chrome hexavalent.

I.8. Les avantages et les inconvénients du chrome

➤ Les avantages

- Une très bonne résistance à la corrosion et une bonne stabilité à haute température.
- Très bonne résistance à l'oxydation jusque à 700°C.
- Faible coefficient de frottement, très durs et excellente résistance à l'abrasion.
- Bonne conductivité électrique et thermique aussi une bonne adhérence surtout sur acier.

➤ Les inconvénients

- Rejet toxique dans l'environnement.
- Provoque des problèmes de santé comme les cancers de l'appareil respiratoire et des reins outre que ses propriétés cancérogènes, le chrome cause de sévères diarrhées, des ulcères, et irrite la peau et les yeux.
- Sa présence dans le sol peut inhiber la croissance des espèces végétales et des changements d'abondance des espèces et des modifications de la transformation de l'azote et des activités enzymatique.

I.9. Procédés d'élimination du chrome(VI)

Dans la littérature, plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élimination et la récupération du chrome. Nous développons ci-dessous les principaux procédés :

- Les procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, nanofiltration, ultrafiltration).
- Les procédés chimiques (coagulation, précipitation, complexation, extraction par solvant).
- Les procédés biologiques (bio-réduction, bio-rémédiation).
- Les procédés d'adsorption (échange d'ions, résine spécifique).

Dans notre travail, on s'intéressera aux procédés membranaires tels que les membranes liquides supportées (MLS).

Chapitre II

APERÇU SUR LES PROCÉDES

MEMBRANAIRES

II. Aperçu sur les procédés membranaires

II.1. Introduction

Les procédés membranaires connaissent une incroyable croissance depuis plusieurs années et font partie de nouvelles technologies qui peuvent jouer un rôle marquant, toutefois, dans la littérature, plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élimination et la récupération du chrome. Aussi efficaces dans le traitement des eaux usées, l'agro-alimentaire et en hydrométallurgie pour récupérer et concentrer des métaux à l'état de traces. Cependant, les membranes ont acquis une place importante dans cette technologie et sont utilisées dans différentes applications. Les principaux de cette technologie est le fait qu'elle nécessite peu de produits chimiques, consommation d'énergie relativement faible et une conduction de procédé facile et bien ordonnée.

Dans ce chapitre, nous développons les principaux procédés utilisés pour la récupération et l'élimination du chrome (VI). Parmi ces procédés, nous citons : procédés membranaires, extraction liquide-liquide, transport par membrane.

II.2. Définition d'une membrane

Une membrane est définie comme étant une couche mince semi-perméable qui joue le rôle d'une barrière sélective qui sépare les substances dissoutes ou non, sous l'action d'une force chimique (concentration) ou physique (pression). Les critères de séparation des particules, des molécules et/ou des ions peuvent être :

- La dimension et la forme ;
- La nature chimique ;
- L'état physique ;
- La charge électrique, etc.

Autrement dit, la membrane liquide est essentiellement constituée d'une couche (phase organique) qui sépare deux phases adjacentes (phase aqueuse) dont la partie du mélange retenu par la membrane est appelée retenta (ou concentrât) alors que celle qui traverse cette dernière est appelée perméat [9], la représentation schématique exposée par la figure II.1.

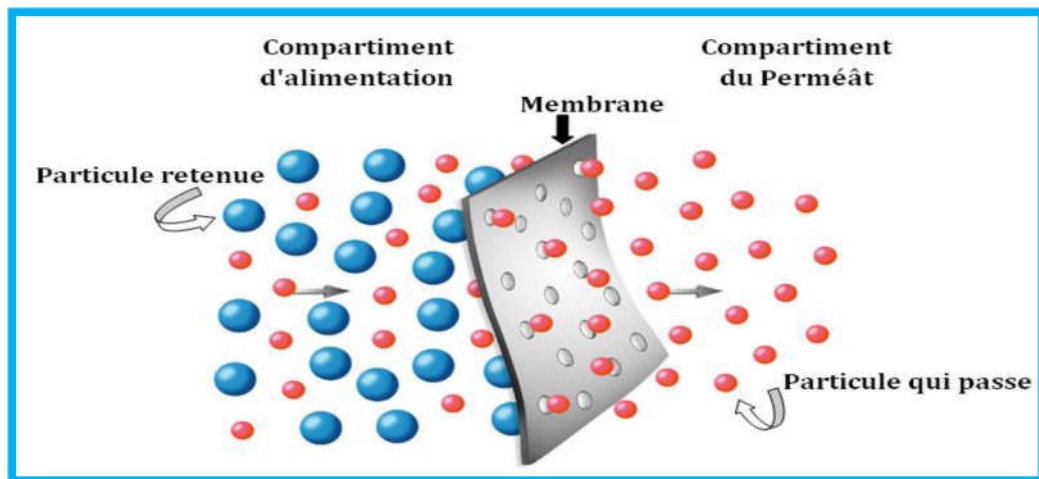


Figure II.1. Schéma d'une membrane sélective.

II.3. Choix de la membrane liquide

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

Elle doit :

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

II.4. Types de Membranes liquides

Cette technique d'extraction par membranes liquides est relativement récente. L'avantage des membranes liquides réside dans la possibilité d'utiliser des transporteurs d'extraction spécifiques permettant une sélectivité élevée même pour des espèces de même taille et de même charge.

Selon la méthode utilisée pour stabiliser un liquide entre deux phases aqueuses, il existe trois catégories essentielles de membranes liquides [9].

II.4.1. Membranes liquides à émulsions (MLE)

Les membranes en émulsion représentent une variante intéressante des membranes liquides. Cette technique est développée en formant une émulsion à deux phases non miscibles (phase interne et membranaire) puis en dispersant cette émulsion dans une troisième phase (la phase continue). En général, les phases interne et continue sont miscibles, la phase membranaire sépare physiquement la phase interne (phase réceptrice) de la phase externe (phase d'alimentation) et contient un tensioactif qui permet d'obtenir une émulsion qui assure l'encapsulation de la phase aqueuse dans la phase organique. Le transfert des constituants a lieu de l'extérieur de l'émulsion vers l'intérieur.

Les solutés à extraire vont diffuser ou transporter de la phase d'alimentation externe à la phase réceptrice en passant par une phase organique qui joue le rôle de frontière ou de barrière sélective. Après le traitement, l'émulsion est décantée puis cassée pour récupérer les produits concentrés dans la phase aqueuse réceptrice. Ce type de membrane a été développé en 1968 afin de récupérer des métaux comme le zinc, le nickel, le palladium et le cuivre, cette méthode est généralement applicable pour la séparation de métaux lourds. (Figure II.2) [10, 11]

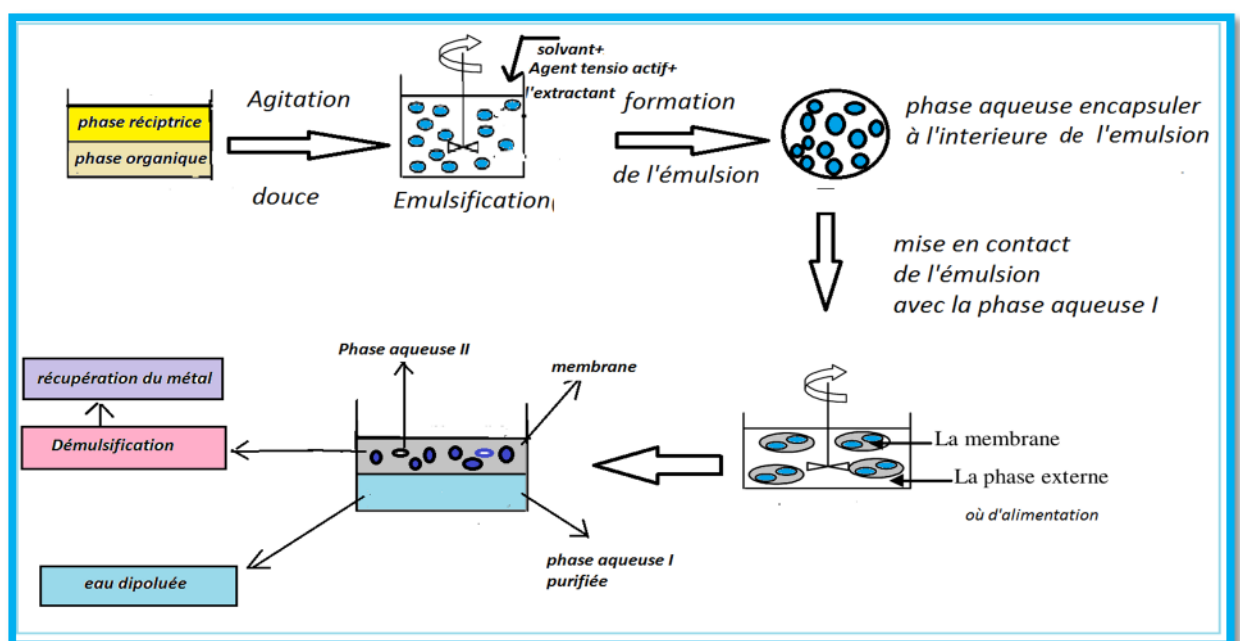


Figure II.2. Procédure de formation de la membrane liquide émulsionnée.

II.4.2. Membranes liquides épaisses ou volumiques (MLV)

Ce type de membrane liquide est le plus utilisé à l'échelle du laboratoire dans le but d'étudier la séparation et la récupération des ions métalliques dans des solutions aqueuses de natures différentes en utilisant différents extractants. Parmi ces travaux, on peut citer la récupération du chrome (VI) et de l'uranium avec des calixarènes comme transporteur, l'extraction et le transport du chrome (VI) par triphényl phosphine (TPP) [12].

Les membranes liquides épaisses constituent un outil fondamental pour l'étude théorique du phénomène de transport.

La phase membranaire est constituée d'un transporteur spécifique dissous dans un solvant organique. Cette phase membranaire est mise en contact avec deux phases aqueuses (alimentation et réceptrice), qui sont agitées séparément afin d'éviter leur mélange. L'étude du dispositif « pont de Schuman » (Figure II.3).

Dans ce type de système, le volume de la phase membranaire est important par rapport aux phases d'alimentation et réceptrice ce qui consiste l'utilisation d'une quantité considérable de l'agent transporteur.

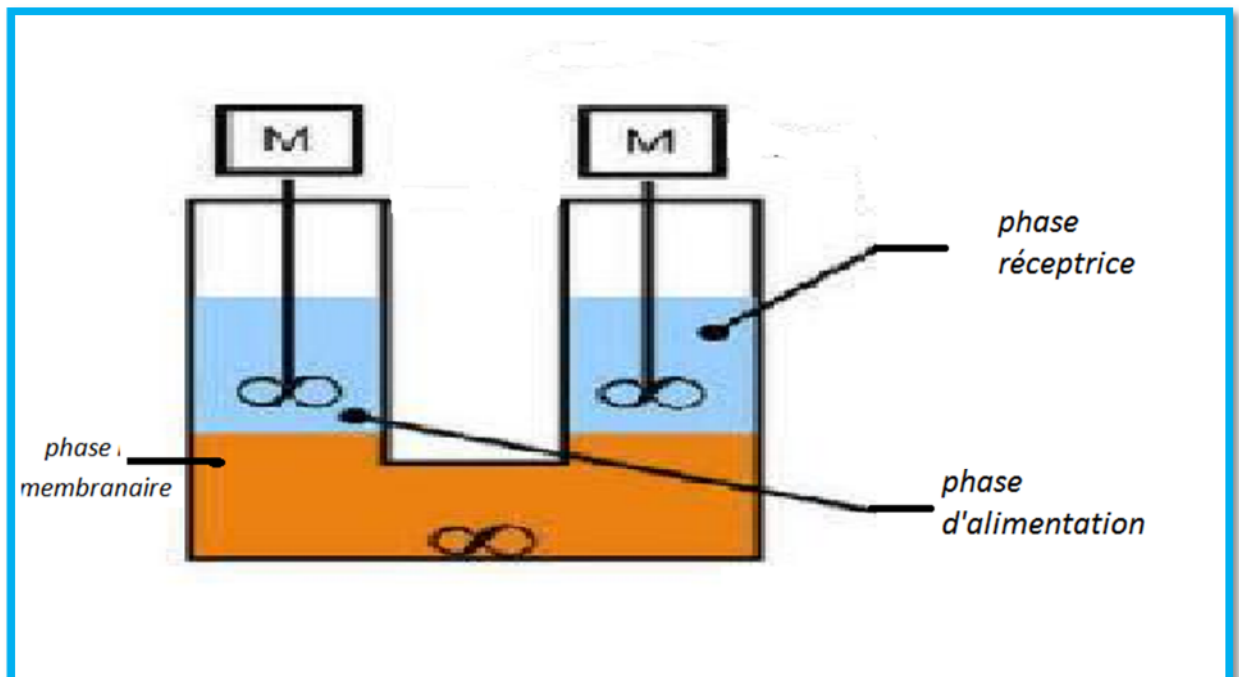


Figure II.3. Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse (phase organique plus dense que la phase aqueuse).

II.4.3. Membranes liquides supportées (MLS)

Le terme membrane liquide supportée définit comme étant un système qui est constitué d'un support polymère microporeux inerte, chimiquement stable où les pores sont imprégnés avec un solvant organique immiscible à l'eau et contenant un ligand hydrophobe adéquat comme transporteur des espèces chimiques à séparer. Ce terme se réfère également aux membranes liquides soutenues des deux côtés par des supports solides poreux.

Les membranes liquides supportées (MLS) ont trouvé leurs applications principales dans la technologie de séparation. Elles sont applicables à la séparation et la concentration de métaux toxique à partir des solutions aqueuses diluées [13].

Dans la littérature, beaucoup de travaux de séparation et de récupération de métaux contenus dans des solutions aqueuses de compositions différentes, ont été réalisés avec ce type de membrane. Comme exemple, nous citons l'extraction des ions métalliques, métaux précieux et métaux alcalins [14,15].

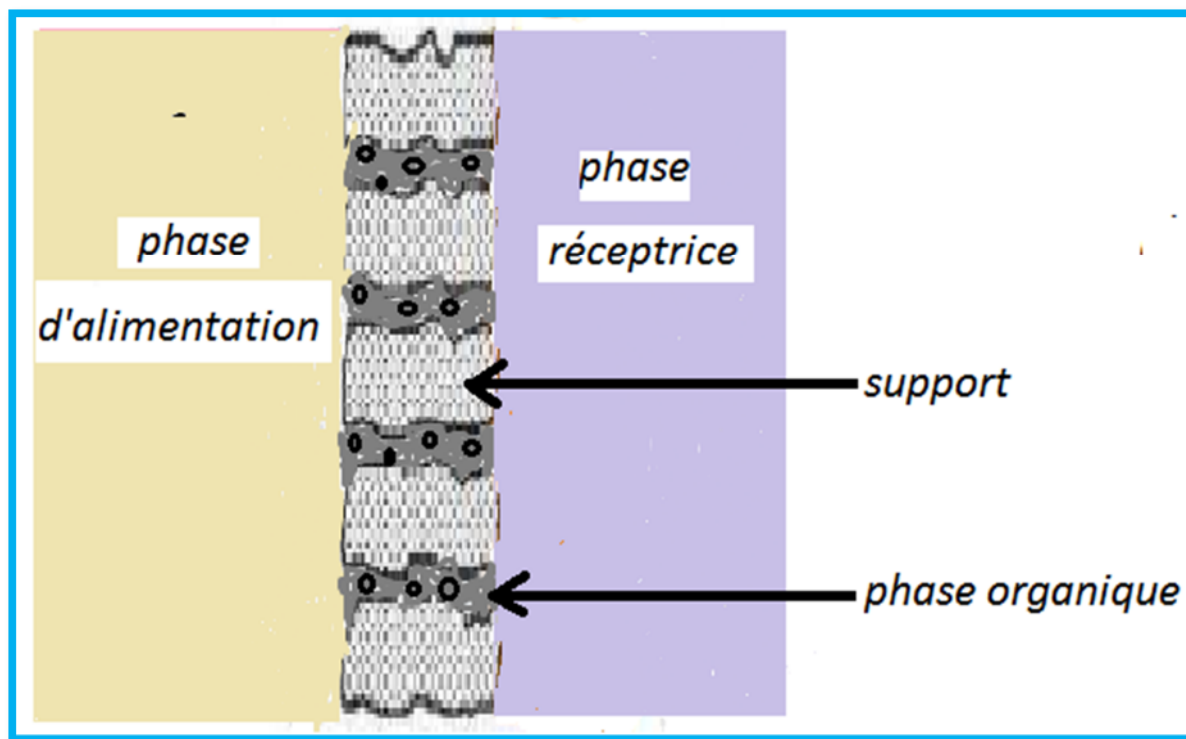


Figure II.4. a) Schéma représentatif de la membrane liquide supportée.

L'utilisation des fibres creuses en extraction connaît un nouvel intérêt, sengupta et son équipe ont proposé un système de membrane liquide supportée en utilisant le module de fibres creuses. La phase organique est comprise entre deux supports solides poreux (Figure II.4). Elle s'écoule à l'extérieur des fibres creuses (calandre), alors que les deux phases aqueuses circulent à l'intérieur des fibres.

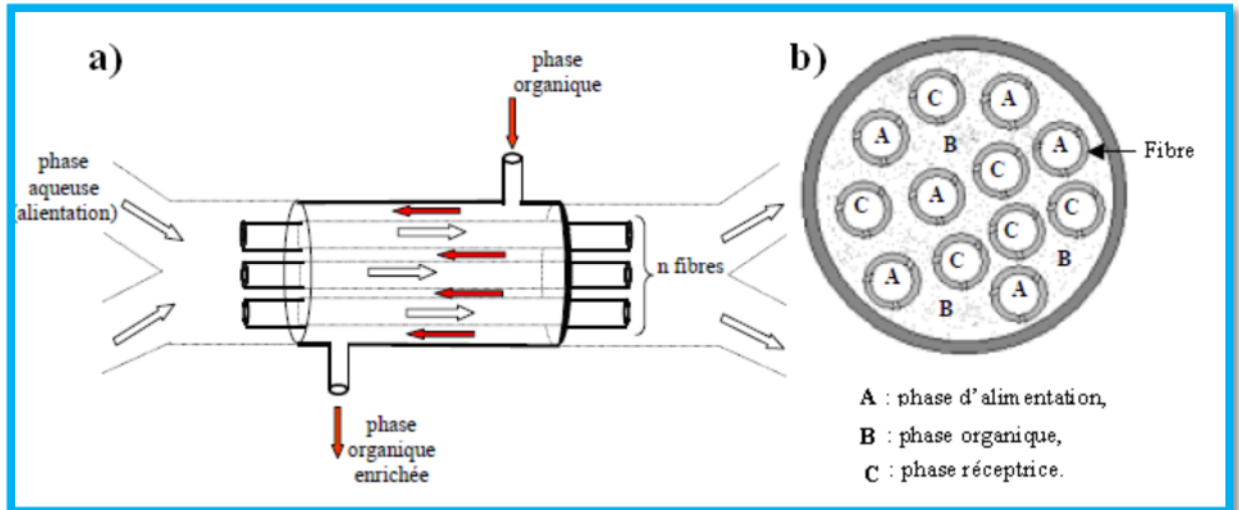


Figure II. 4. b) Exemple d'un contacteur membranaire de fibres creuses, c) Coupe proposée par Sengupta.

II.5. Membranes polymères plastifiées (MPP)

II.5.1. Définition d'une MPP

Les membranes polymère plastifiée (d'inclusion) constituent une nouvelle classe de membranes qui ont été développées pour une variété d'applications en science de séparation [16]. La stabilité des membranes polymères plastifiées par rapport à d'autres membranes liquides est l'une des principales raisons pour la séparation sélective et la récupération des ions métalliques ainsi que nombreux solutés organiques.

Ce type de membrane appartient au procédé de dialyse, puisque seules les molécules de soluté vont traverser la membrane sous l'effet du gradient de concentration entre les deux compartiments comme force motrice.

Une membrane polymère plastifiée est un système constitué essentiellement d'un transporteur piégé dans une matrice polymère plastifiée à l'aide d'un plastifiant approprié. Elles sont généralement composées d'un support polymérique, d'un agent d'extraction (transporteur ou le complexant), et un plastifiant.

Elle est préparée en mouillant une solution composée d'un extractant, d'un plastifiant et d'un polymère de base pour former un film mince, flexible, homogène et stable.

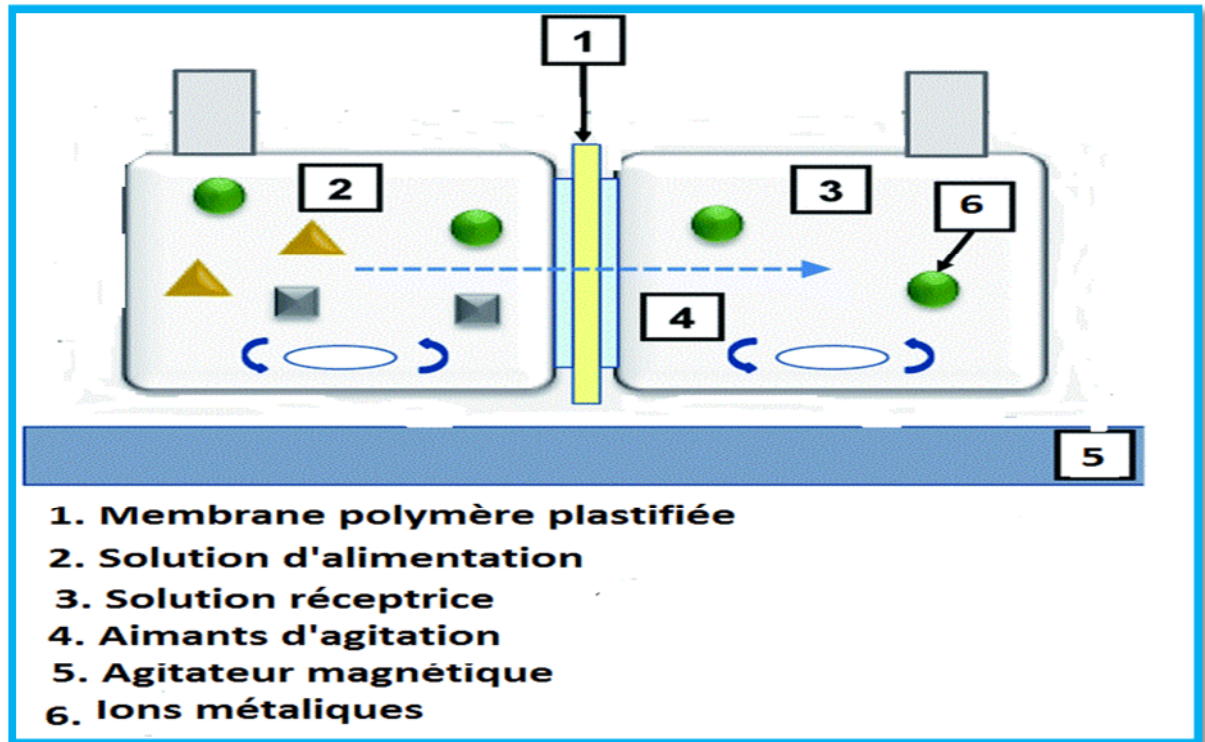


Figure II.5. Schéma représentatif d'une membrane polymère plastifiée.

Les principaux avantages et inconvénients des différentes techniques membranaires sont illustrés dans ce tableau ci-dessous :

Techniques	Avantages	Inconvénients
<p>Membranes liquides épaisses ou volumiques (MLV)</p>	<p>-Nécessite de grand volume de solvant.</p> <p>-Applicables pour des solutions diluée et concentrées.</p> <p>-Régime de fonctionnement stable.</p>	<p>-Leurs utilisation se fait uniquement à l'échelle de laboratoire.</p> <p>-Faible surface spécifique.</p>
<p>Membranes liquides à émulsion (MLE)</p>	<p>-Surface interfaciale élevée.</p> <p>- Diffusion à travers la membrane plus élevée que dans les autres types de membranes (flux très élevée).</p> <p>-Possibilité d'une récupération totale.</p>	<p>-Pas de stabilité de l'émulsion.</p> <p>-Nécessite l'utilisation de tensioactif.</p> <p>-Durée de vie courte (osmose).</p>
<p>Membranes liquides supportées (MLS)</p>	<p>-De très faible utilisation du solvant.</p> <p>-Durée de vie importante 100heures.</p> <p>-Flux de transport élevé.</p>	<p>-Fuite où perte de solvant extractant dans la phase aqueuse.</p> <p>-Efficaces uniquement pour les solutions diluées.</p>
<p>Membranes polymères plastifiées (MPP)</p>	<p>-Très stable que les MLS.</p> <p>-Le transporteur est immobilisé dans la matrice de la membrane avec le plastifiant qui empêche toutes fuites de ce dernier dans les deux phases aqueuses.</p>	<p>-Flux est faible.</p>

Tableau II.1. Principaux avantages et inconvénients des différentes techniques membranaires.

II.5.2. Composition d'une membrane polymère plastifié

Les membranes polymères plastifiées (MPP) sont composées d'un polymère de base, un plastifiant pour fournir l'élasticité et un transporteur pour assurer le transport facilité des espèces chimiques à séparer.

❖ Polymère de base

Les polymères qui forment le squelette d'une MPP sont généralement des thermoplastiques.

Le choix du polymère joue un rôle important dans l'élaboration d'une membrane de point de vue stabilité mécanique. Cependant, le polymère doit être chimiquement inerte et parfaitement hydrophobe, de plus la dimension de ces pores doit être compatible avec les rayons atomiques de ces ions. En effet, le triacétate de cellulose (TAC) et le polychlorure de vinyle (PVC) sont parmi les polymères de base les plus utilisés dans la préparation des MPP car ils fournissent une grande résistance mécanique aux membranes et sont compatibles avec la plupart des transporteurs. Néanmoins, seules quelques études ont été récemment portées sur l'effet de leurs propriétés sur la performance de MPP [17].

❖ plastifiants

Le rôle du plastifiant est de pénétrer entre les chaînes du polymère en neutralisant les groupements polaires existant dans le polymère ou pour augmenter simplement la distance entre les molécules de polymère et par conséquent de réduire la puissance des forces intermoléculaires, fournit l'élasticité, la souplesse et améliore ainsi la compatibilité des constituants des membranes. Bien qu'il existe un grand nombre de plastifiants disponibles dans le commerce, peu d'entre eux ont été testé pour des applications dans les MPP. Parmi eux, le 2-nitrophényloctyl éther (2-NPOE) et le 2-nitrophényl pentyl éther (2-NPPE) ont été utilisés dans la majorité des études réussies.

Les plastifiants sont généralement des composés organiques contenant une chaîne d'alkyle hydrophobe avec un ou plusieurs groupements polaires hautement solvant.

❖ Transporteur

Le transport à travers les MPP se fait 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. Les classes les plus connues des réactifs d'extraction à savoir basiques, acides et chélatantes, neutres ou chargées et aliphatiques ou cycliques ont tous été étudiés dans les MPP. Les phénomènes de transport actuels dans les MPP sont toutefois relativement complexes et peuvent être fortement influencés par les propriétés physico-chimiques de l'extractant et le soluté ciblé, mais aussi par la composition chimique de la phase membranaire, ainsi que la nature des deux phases d'alimentation et de réception [18].

II.6. Mécanismes de transport associé aux membranes liquides

En générale, le transfert d'une espèce à travers une membrane liquide est le résultat d'une diffusion simple et d'un transport facilité. La diffusion simple est considérée par la suite comme un phénomène négligeable par rapport au transport facilité. Ceci permet de proposer un mécanisme comprenant les étapes suivantes :

- Sorption de l'espèce A à l'interface de la phase d'alimentation.
- Réaction entre l'espèce A et le transporteur T à la première interface (formation du complexe).
- Diffusion du complexe AT de la phase membranaire à la deuxième interface.
- Décomplexations du complexe et régénération du transporteur à la deuxième interface.
- Diffusion de l'espèce A au voisinage de la phase réceptrice.

II.7. Types de transport

Le transport d'une espèce M d'une phase à une autre peut se faire par la diffusion des molécules individuelles ou par un flux induit de concentration, un courant électrique, une température, une pression ou autres gradients.

Le flux de transfert est déterminé à partir de la première loi de Fick :

$$J_M = \Delta n_M / S \cdot \Delta t = D \cdot \Delta C / l = P \cdot \Delta C$$

J_M : flux molaire (moles, $cm^{-2} sec^{-1}$);

$\Delta n_M / \Delta t$: nombre de moles de M qui traversent par unité de temps la surface S de la membrane;

S: surface de la membrane (cm^2);

ΔC : gradient de concentration de M sur l'épaisseur de la membrane;

l: épaisseur de la membrane;

D: coefficient de diffusion dans la membrane;

P: coefficient de perméabilité de l'espèce M dans la membrane ($cm h^{-1}$).

Suivant le nombre d'espèces présentes dans le système et la composition de la membrane différents types de transport sont à distinguer :

II.7.1. Transport simple (passif)

Dans la membrane qui ne contient que le diluant sans complexant, l'espèce à transporter diffuse de la phase la plus concentrée vers la phase la moins concentrée c.à.d. dans le sens du gradient de concentration jusqu'à atteindre un état d'équilibre défini par l'égalité des potentiels chimiques des espèces à transporter dans les deux phases :

$$\mu_i^{(I)} = \mu_i^{(II)}$$

Avec :

μ_i : le potentiel chimique de l'espèce (i) et (I), (II) sont respectivement la phase source et la phase réceptrice.

La Figure II.6 présente ce mécanisme de transport. Dans ce type de transport la diffusion dépend de la qualité de la membrane (nature, charge et dimension des pores).

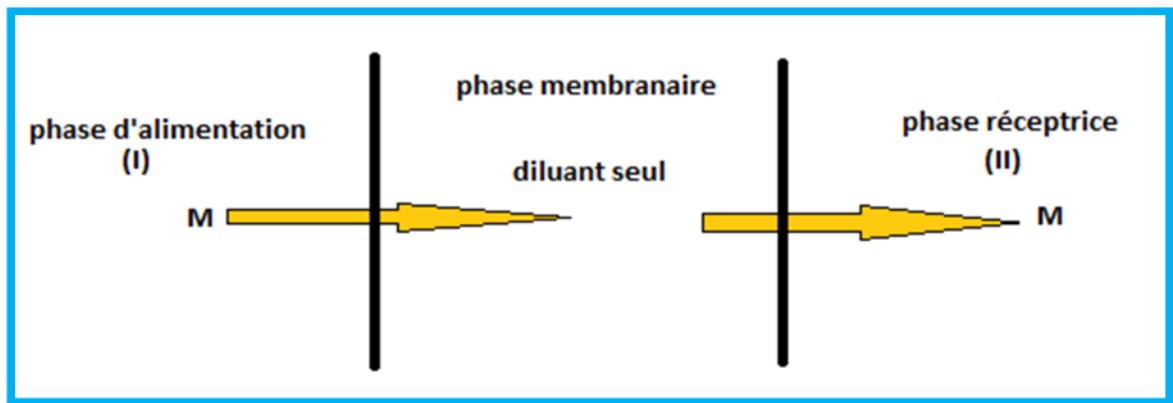


Figure II.6. Schéma du transport simple (passif).

II.7.2. Transport facilité simple

Dans le cas d'un transport simple facilité, le passage de l'espèce M de la phase d'alimentation à travers la membrane se fait en présence d'un transporteur L.

La membrane est constituée d'un support organique qui contient un extractant-transporteur et la phase d'alimentation contient une seule espèce chimique.

Le complexe (soluté-transporteur) ML_{org} formé à la première interface diffuse à travers la membrane jusqu'à la deuxième interface où l'espèce chimique est libérée dans la phase réceptrice.

Le transporteur L intervient seulement sur la diffusion de M, mais pas sur l'état finale, c'est un catalyseur, il n'influe pas sur l'équilibre de la membrane. (Figure II.7).

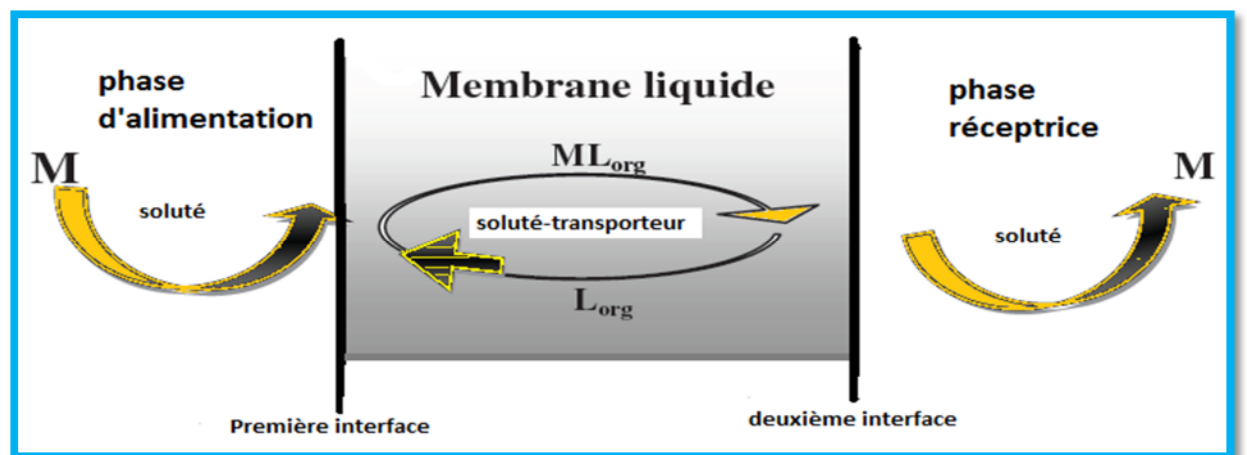


Figure II.7. Schéma du transport facilité simple (actif).

II.7.3. Transport couplé

Le transport couplé dépend de la présence d'un transporteur dans la membrane et met en jeu plusieurs espèces chimiques dans les phases aqueuses.

Ce transport peut se faire soit par le co-transport, soit par le contre transport afin de maintenir l'électro-neutralité dans la membrane.

II.7.3.1. Co-transport

Ce type de transport est observé avec des extractants neutres. Dans la phase d'alimentation il présente deux espèces chimiques M^{m+} et X qui sont transportées sous la forme d'une paire d'ions vers la phase réceptrice. Le complexe $(M^{m+}mX^{-} \cdot L)$ est formé à la première interface avec les deux espèces par le transporteur « L » présent dans la

membrane. Ce complexe diffuse dans la direction du gradient de concentration vers la seconde interface où les ions M^{m+} et mX^- seront libérés dans la phase réceptrice et le transporteur revient à la première interface.

L'anion X^- « contre-ion » accompagne le cation qui peut être muni par un autre sel qui n'est pas transporté par le cation, ce qui permet d'élever la concentration de ce contre-ion dans la phase source et de favoriser la formation du complexe $(M^{m+} mX^- L)$, accélérant ainsi le transport par effet d'un sel de fond (Figure II.8).

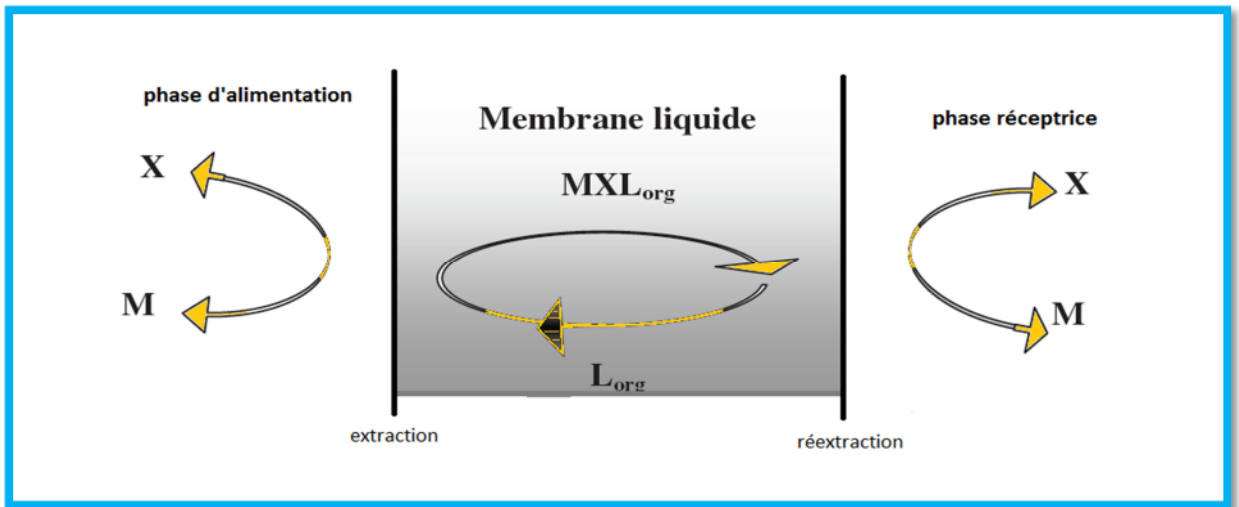
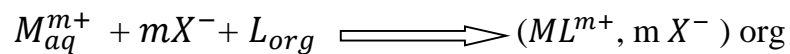


Figure II.8. Schéma du co-transport.

A chaque interface l'équilibre suivant est vérifié :



Avec : $[M]_{aqI} [X]_{aqI} = [M]_{aqII} [X]_{aqII}$

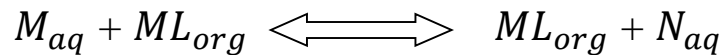
C'est l'équilibre de DONNAN ou les potentiels chimiques sont égaux dans les deux phases ;

$$\sum \mu_i (I) = \sum \mu_i (II)$$

Avec : μ_i : potentiel chimique de l'espèce i

II.7.3.2. Contre transport

Deux ions de même signe réagissent avec le transporteur qui les déplace dans deux directions opposées selon l'équilibre suivant :



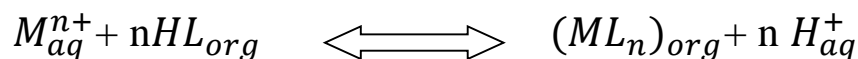
Où :

L : le ligand,

M : l'ion transporté de la phase source vers la phase réceptrice.

N : l'ion transporté dans le sens opposé.

Ce modèle de transport peut être représenté par des transporteurs acides HL selon l'équilibre suivant :



HL change son proton H^+ par un cation M^{n+} de la phase d'alimentation à la première interface pour créer le complexe ML_n qui passe à travers la membrane vers la seconde interface où l'extractant libère le cation M^{n+} dans la phase réceptrice ; d'où il faut à nouveau un proton H^+ pour régénérer l'extractant HL qui revient vers la première interface. L'augmentation de pH entre la phase source « pH élevé » et la phase réceptrice « pH bas » est nommé la pompe pH.

La Figure II.9 montre ce mécanisme de transport comme suit :

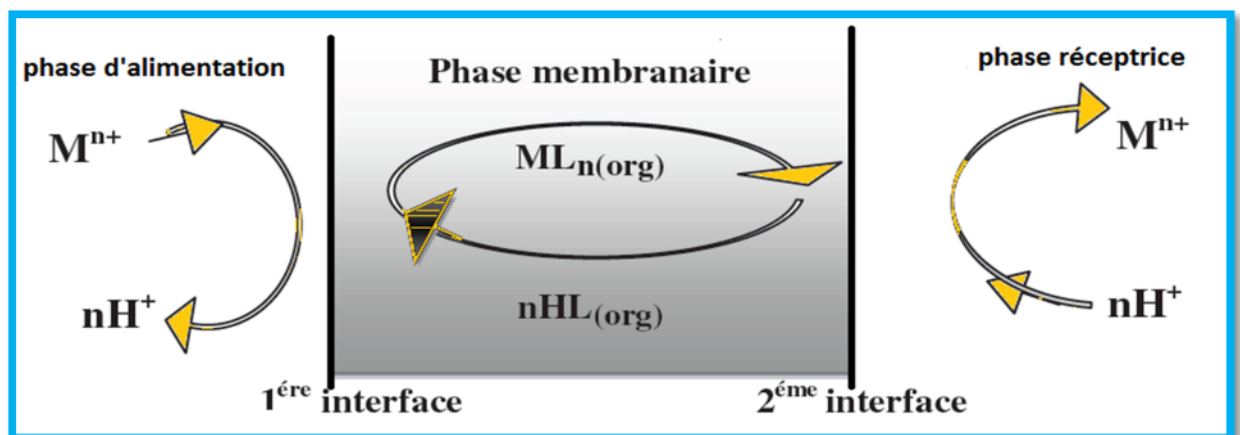
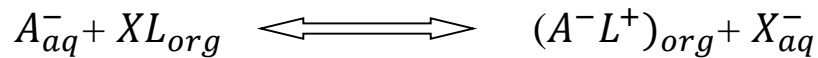


Figure II.9. Représentation schématique du principe du contre-transport.

Le contre-transport peut également être donné par un transporteur basique ou ayant une charge négative selon l'équilibre suivant :



L'agent complexant XL_{org} change son anion X^- avec un autre anion A pour créer le complexe $(A^-L^+)_{org}$ qui passe à travers la membrane vers la seconde interface où l'anion A sera libéré dans la phase réceptrice, et le ligand L^+ attaché avec un autre anion Y^- présent dans la phase réceptrice pour donner le complexe (L^+Y^-) qui revient à travers la membrane vers la première interface où l'ion Y^- sera libéré dans la phase source.

II.8. Paramètres affectant l'efficacité du transport à travers une membrane

On peut distinguer deux types de paramètres influençant l'efficacité d'une membrane liquide.

II.8.1. Paramètres internes

a) Concentration du transporteur dans la membrane

L'efficacité de transport augmente linéairement avec la concentration du transporteur jusqu'à atteindre une valeur maximale. En effet, l'augmentation de la concentration du transporteur dans la membrane permet d'augmenter le nombre de sites complexant, ce qui induit l'augmentation du flux de transport. Au-delà d'une concentration limite, la concentration du transporteur n'a aucun effet sur le flux de transport. Des concentrations très élevées en transporteur provoquent la chute du flux de transport comme l'ont pu le constater quelques auteurs [19,20], une forte concentration en transporteur augmente la viscosité de la phase organique, ce qui diminue la diffusion du complexe au sein de la membrane.

b) Stabilité de complexe transporteur- soluté

Le complexe formé à la première interface (phase source/membrane) doit être soluble dans la membrane et en suite diffusé à travers la membrane pour atteindre la deuxième interface (membrane/phase réceptrice). La stabilité du complexe formé influe sur l'efficacité du transport. Une forte stabilité peut rendre la réaction de décomplexations à la deuxième interface difficile.

II.8.2. Paramètres externes

a) Concentration de la phase source

Une augmentation de la concentration en soluté et la présence d'autres sels entraînent une augmentation de la vitesse de transport, mais une concentration très élevée en soluté dans la phase source peut conduire à une valeur limite du flux. Ceci peut s'expliquer par une saturation des sites de complexations à l'interface phase source/membrane [21]. La valeur du pH et la vitesse d'agitation des deux phases aqueuses ont aussi un effet sur l'efficacité de transport du soluté à travers la membrane, qui peut se traduire par un meilleur transfert du métal aux interfaces d'entrée et de sortie de la membrane [22].

b) Concentration de la phase réceptrice

La valeur du pH, la concentration et la nature de l'agent extractant, utilisé pour la réextraction du soluté à l'interface (membrane/phase réceptrice), sont les principaux facteurs qui affectent l'efficacité du transport.

II.9. Généralités sur les liquides ioniques

II.9.1. Définition

Les liquides ioniques (LI) sont des liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100°C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau) mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante, sont stables à l'air et à l'eau et peuvent être manipulés comme des solvants classiques, contrairement aux sels fondus qui ne sont utilisables qu'en milieu inerte, à haute température et qui sont très corrosifs [23].

Les LI sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique. Leur aspect et celui d'un liquide classique un peu visqueux, mais ils sont constitués uniquement d'ions.

II.9.2. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

Le nombre de publications portant sur les liquides ioniques a augmenté de façon très nette. Cette croissance remarquable est due à l'importance des LI dans de multiples applications industrielles en raison de leurs propriétés physico-chimiques très intéressantes :

- ✓ Volatilité négligeable due à la faible pression de vapeur.
- ✓ Stabilité thermique élevée et densité ionique élevée.
- ✓ Ininflammabilité.
- ✓ Grande capacité à dissoudre de nombreux composés organiques et inorganiques.
- ✓ Tolérance aux acides forts.

Les propriétés des LI sont principalement liées à leur possibilité d'agir en tant que donneur ou accepteur de liaison d'hydrogène. Les interactions de Van Der Waals sont l'un des paramètres importants qui dépendent fortement du type d'anion mis en jeu. Ces propriétés sont modulables, il suffit en effet de changer la nature du cation ou de l'anion pour modifier l'une des caractéristiques.

Stabilité thermique et point de fusion

Les liquides ioniques sont des composés d'une grande stabilité thermique, ils sont caractérisés par des températures de fusion relativement basses et des températures de décomposition élevées (350-400°C), ils possèdent un très large domaine de température dans lequel ils sont à l'état liquide (de l'ordre de 200-300°C) et un domaine de stabilité thermique très grand. La température de fusion des liquides ioniques dépend :

- **De la nature du cation** : Les cations encombrés et qui portent des substituants dissymétriques conduisent à des liquides ioniques à un point de fusion plus bas.
- **De la taille de l'anion** : Plus l'anion est volumineux, plus le point de fusion du liquide ionique est bas.

II.9.3. Utilisation des liquides ioniques dans les procédés de séparation

Les procédés de séparation sont au cœur de l'industrie chimique dans des domaines variés tels que la pétrochimie, l'hydrométallurgie, les industries pharmaceutique, agroalimentaire ou encore nucléaire. Grâce à leurs propriétés, les liquides

ioniques sont envisagés pour deux techniques de séparation : la distillation extractive et l'extraction liquide-liquide (Figure II.10).

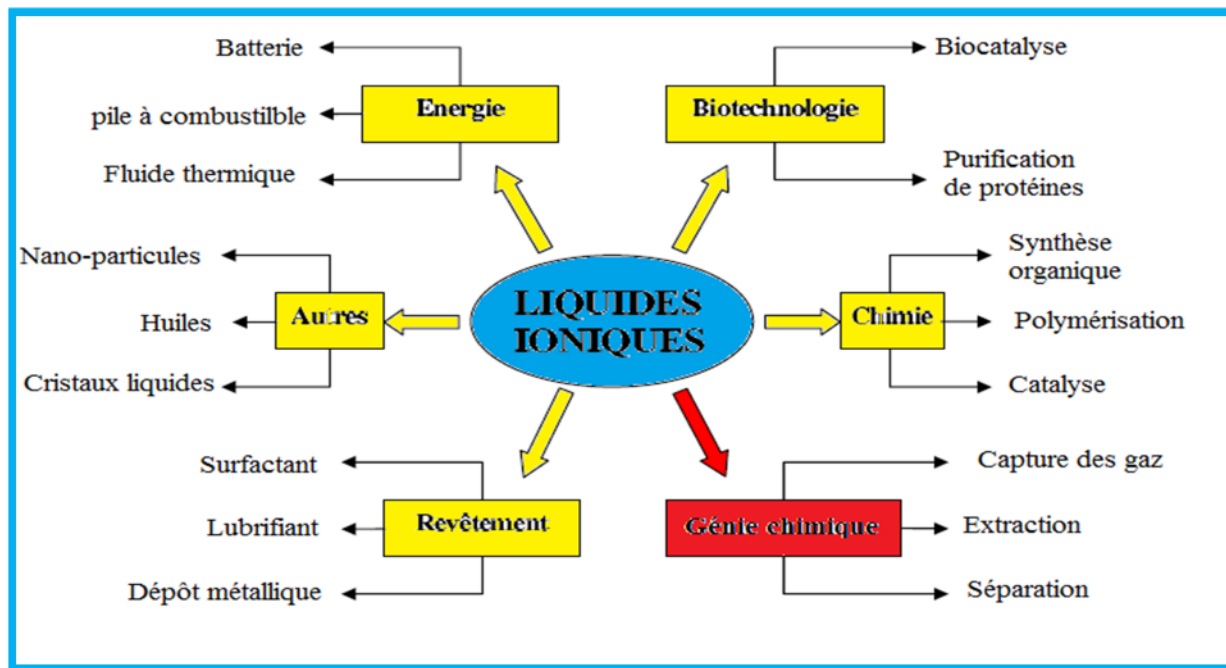


Figure II.10. Diverses applications des liquides ioniques.

II.10. Rappels bibliographiques sur le transport du chrome

Plusieurs études ont porté sur le transport du chrome à travers les membranes d'affinité et une variété d'extractants a été utilisée, on peut citer quelques travaux réalisés dans ce cadre.

Le transport du chrome (VI) par le tri-n-octylamine à travers une MLS a été étudiée par kozlowski et coll [24] et ils ont indiqué qu'à partir d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration initiale en chrome 1.0 à 0 ppm on peut d'atteindre un rendement de 99 % d'extraction.

Aguilar et coll. [25] ont obtenu une perméabilité de transport de Cr (VI) maximale par une MLS contenant le Cyanex 923 comme extractant à pH 1 et la perméabilité de Cr (VI) enregistre une diminution avec l'augmentation du pH dans l'intervalle de 1 à 5.

Vincent et Guibal. [26] ont constaté que le pH de la solution source est le paramètre clé pour l'extraction de Cr (VI) par l'Aliquat 336 dans un module de fibre creuse. Ils ont également noté que la diminution de l'efficacité d'extraction est directement rattachée à la spéciation de Cr(VI).

Rodríguez et coll. [27] ont utilisé une MLS contenant le liquide ionique Cyphos IL101 en tant que support pour le transport de Cr(VI). Dans des conditions optimisées, 90% de récupération ont été obtenus après 5 h d'extraction à partir d'une solution d'alimentation contenant 7 mg l^{-1} de Cr (VI) dans un milieu à $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ en HCl.

Dans une autre étude, Kabay et coll. [28] ont constaté que l'efficacité d'extraction de Cr (VI) par des résines imprégnées d'une solution contenant l'Aliquat 336 est restée presque constante pour des valeurs de pH allant de 3,2 à 8,1.

Park et coll.[29] ont étudié le transport facilité de Cr(VI) à travers une MLS constituée de chlorure de trioctylméthyl ammonium comme support dans la membrane de polytétrafluoro éthylène microporeux hydrophobe, en utilisant du bichromate de potassium du côté alimentation et de l'hydroxyde de sodium du côté bande.

Alonso et Pantelides [30] ont présenté la modélisation et la simulation d'une installation complète d'élimination et de récupération de Cr(VI) avec l'Aliquat 336 en utilisant un module à fibres creuses.

Huang et coll. [31] ont étudié le transport de Cr (VI) à partir de solutions aqueuses de pH entre 2 et 4 à travers une membrane liquide supportée avec de l'oxyde de tri- *n* - octylphosphine (TOPO) dissous dans du kérosène, en utilisant la membrane poreuse polyfluorure de vinylidène (PVDF) avec une taille moyenne de pore de 0,45 μm , de porosité de 75% et d'épaisseur de 125 μm . Dans la gamme de pH de 2 à 4, les espèces prédominantes de Cr(VI) sont HCrO_4^- et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Le transport est contrôlé par la diffusion dans la membrane.

Kemperman et coll. [32] ont montré à partir de l'équation de Laplace, que les MLS constituées des supports avec une faible dimension des pores sont plus stables que celles utilisant des supports avec de larges pores.

Neplenbroek et coll. [33] ont montré pour leur part que les supports Accurel qui présentent des caractéristiques physiques (porosité, dimension et distribution des pores, géométrie des pores, interconnexion des pores, épaisseur, etc.....) différentes de celles des supports de type Celgard, sont plus stables, un support d'épaisseur importante résiste mieux aux solvants organiques mais les flux de transport obtenus avec ce type de supports sont plus faibles.

Senhadji et coll. [34] ont proposé une méthode basée sur l'utilisation d'une MPP contenant l'Aliquat 336 comme transporteur pour l'extraction de Cr (VI) à partir des solutions acides. Ces membranes ont montré une grande efficacité d'extraction atteignant les 90 % avec les deux types de polymères utilisés le triacétate de cellulose (TAC) et le chlorure de polyvinyle (PVC). Un pH de 1.2 est recommandé pour la réalisation de l'extraction dans les conditions optimales déterminées.

Mitiche [35] a utilisé les ligands organophosphorés tels que le triphényl phosphine (TPP), l'oxyde de tri-n-octyl phosphine (TOPO), le tri-n-butyl phosphate (TBP) pour la récupération du chrome (VI) en utilisant une membrane liquide épaisse. Les résultats de cette étude montrent que le TPP est un très bon extractant d'acide chromique, l'espèce extraite prédominante dans la phase organique est une paire d'ions $[(H_3OE)^+HCr_2O_7^-]$. Les sulfates sont faiblement coextraits, malgré la présence d'une forte concentration d'acide sulfurique en phase aqueuse.

Chapitre III

METHODES EXPERIMENTALES

III. Méthodes expérimentales

III.1.Introduction

Ce présent chapitre est consacré à la description du mode opératoire, les produits chimiques utilisés, le matériel ainsi les différentes techniques expérimentales d'analyse et de caractérisation employées dans ce travail afin d'étudier le transport du chrome (VI) à travers une membrane liquide supportée (MLS).

III.2. Réalisation des expériences du transport des ions métalliques

Dans toutes les expériences de transport, la solution aqueuse (I) a été préparée à base de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) dissoute dans l'acide chlorhydrique (HCl) à différentes pH, et la solution aqueuse (II) contient l'hydroxyde de sodium NaOH de concentration 0.1M.

III.2.1.Produits chimiques

Les produits chimiques et les réactifs utilisés dans cette étude sont consignés dans le tableau suivant :

Composés	Etat physique	Masse molaire (g/mole)	Fournisseur	Pureté (%)
K_2CrO_7	Cristaux	194,2	Ridel-de Haen	99
HCl	Liquide incolore	36,5(d=1,12)	SIGMA-ALDRICH	37.25
NaOH	cristaux	40	Ridel-de Haen	98
Aliquat-336	liquide visqueux	404,16	SIGMAALDRICH	
$CHCl_3$	Liquide incolore	119,38	SIGMA-ALDRICH	

Tableau III.1. Liste des différents composés utilisés et leurs propriétés.

III.2.2. Les expériences

Afin de contribuer aux études menées au sein du laboratoire, nous avons orienté notre travail sur la réalisation d'un transport à travers des membranes liquides supportées.

La première étape consiste à faire tous les calculs afin de trouver les quantités nécessaires des produits à utiliser.

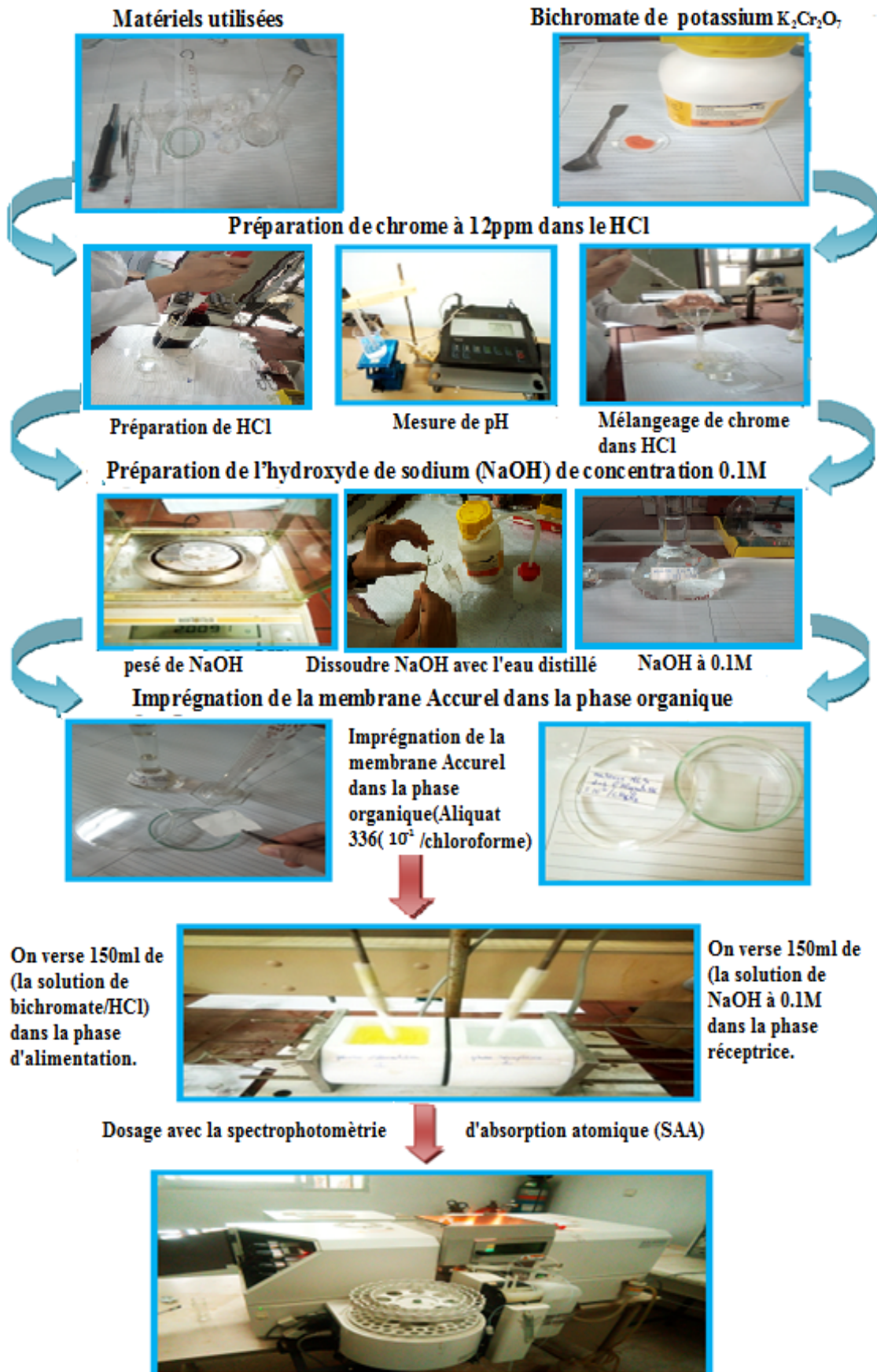
La deuxième étape consiste à préparer les produits dont on a besoin tels que :

- Préparation de l'Aliquat 336 dans le chloroforme ($CHCl_3$) à différentes concentrations à 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-4} .
- Préparation du chrome à 12ppm à partir de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$).
- Préparation de l'acide chlorhydrique (HCl) à différentes valeurs de pH : 1.5, 3, 4.3.
- Préparation de l'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration 0.1M.
- La solution organique d'imprégnation est obtenue en dissolvant l'Aliquat336 dans du chloroforme pendant une durée de 24h.

III.2.2.1. Appareils et instruments utilisés

- Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique de type SARTORIUS BP 121S.
- Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre type WTW 526-538, utilisant une électrode combinée.
- Un spectromètre d'absorption atomique à flamme du type SHIMADZU AA-6800, a été utilisé pour le dosage du chrome.
- Verreries ordinaires (boîte de pétri, bêcher.....) et de mesure (fiolle jaugée, éprouvettes, pipettes.....) et une micropipette (500 μ L).

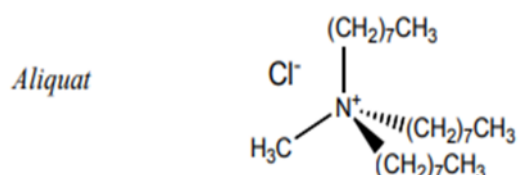
III.2.2.2. Protocole expérimental



III.2.3. Transporteur

Dans ce travail, nous avons également choisi l'Aliquat 336 comme transporteur, il s'agit d'un sel d'ammonium quaternaire liquide utilisé comme un catalyseur de transfert de phase et comme extractant basique dans l'extraction et la récupération de métaux. Il est fabriqué par méthylation d'une trioctyl/décylamine mixte, qui est capable de former des sels solubles dans l'huile d'espèces anioniques à pH neutre ou légèrement alcalin.

L'Aliquat 336 présente de diverses propriétés comme : la stabilité chimique, composé organique insoluble dans l'eau possédant un caractère basique associé à un ion chlorure. Il est un excellent transporteur de soluté, sous forme ionique $(R_3NCH_3)^+Cl^-$.



Vu que la structure de l'ammonium quaternaire possède une charge positive permanente, il peut former des sels avec des anions sur une gamme très large de pH. Pour cette raison, l'Aliquat336 trouve beaucoup d'applications environnementales. Le tableau suivant représente les différentes caractéristiques de liquide ionique utilisé dans notre travail :

Nom	Aliquat336
Nom systématique	N-Methyl-N,N,N-trioctylammonium chloride
Formule brute	$CH_3N [(CH_2)_7CH_3]_3^+Cl^-$
Formule développée	
Masse molaire	$426.40 \text{ g.mol}^{-1}$

Etat physique	Liquide visqueux
Température d'ébullition	225°C
Température de fusion	-20°C
Densité	0,884 g/cm ³
Viscosité	1500 mPa.s
Point d'éclair	132°C
Tension de surface	28

Tableau III.2. Caractéristiques physico-chimiques de l'Aliquat336.

L'Aliquat336 trouve plusieurs applications à l'échelle industrielle telle que le traitement des déchets : la récupération des sels acides et la suppression de certains métaux lourds des eaux usées, aussi pour contrôler la mousse lors du traitement des eaux usées contenant des tensioactifs anioniques. Il est utilisé comme un agent antistatique pour la fabrication de textiles et de moquettes et pour la décoloration et désodorisation des bouillons de fermentation. L'Aliquat336 est utilisé dans l'extraction par solvant pour la purifier et la récupérer des complexes ioniques suivants : cadmium, cobalt, molybdène, fer, les terres rares, tungstène, uranium, vanadium et le zinc.

III.2.4. Solvant organique

Le solvant utilisé au cours de nos expériences est le chloroforme appelé également trichlorométhane de formule brute $CHCl_3$. Il est défini comme étant agent d'extraction industriel ou solvant pour de nombreux matériaux organiques. Il a été utilisé comme anesthésique dans les blocs opératoires. Ses principales propriétés physiques sont les suivantes :

Solvant	Chloroforme
Formule brute	CHCl ₃
Etat physique	Liquide
Densité	1,47(20°)
Masse molaire(g/mole)	119,378

Solubilité dans l'eau	Insoluble
Viscosité (mPa.s)	0,58
moment dipolaire (μ)	1,15
Température d'ébullition ($^{\circ}$C)	61,0 - 61,5
Masse Volumique (g/ml)	1,4798
Constante diélectrique (ϵ)	4,81
Fournisseur	CARLO ERBA

Tableau III.3. Les principales propriétés physiques de chloroforme.

III.2.5. Matrices polymères

III.2.5.1. Supports polymères des MLS

Les supports utilisés pour la préparation des membranes liquides supportées sont des films en polypropylène de type Accurel fournis par Akzo Nobel.

Le tableau III.4 regroupe les principales caractéristiques de la membrane utilisée.

Support	Diamètre des pores (μm)	Epaisseur (μm)	Porosité θ
Accurel	0,2	160	0.75

Tableau III.4. Les principales caractéristiques de la membrane Accurel.

III.2.6. Elaboration d'une MLS

Les membranes liquides supportées ont été préparées selon la méthode par immersion simple, le support est immergé dans la phase organique dans une boîte de pétri. Il est ensuite immédiatement placé dans la cellule de transport. Un temps d'imprégnation de 24h est nécessaire pour laisser diffuser la solution organique dans les pores du support.

III.2.7. Cellule de transport

Les expériences de transport ont été réalisées dans une cellule en téflon à deux compartiments d'un volume de 150 ml chacun : Le compartiment amont contenant la solution source, il s'agit dans notre cas d'une solution du chrome dans de l'acide HCl à différentes pH et le compartiment aval contenant la solution réceptrice, contient du NaOH à 0,1M. La membrane a été placée entre les deux compartiments maintenue en contact avec les deux solutions. (Figure III.1).

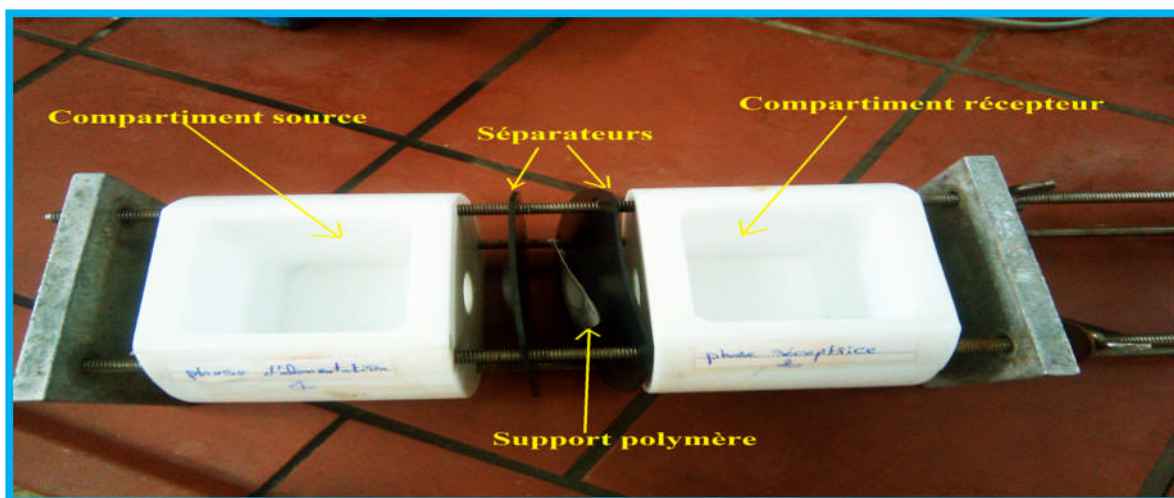


Figure III.1. La cellule de transport utilisée avec une MLS.

Le dispositif de transport est constitué principalement de deux demi-cellules en téflon. Ces deux réservoirs ont sur leur face de contact une ouverture circulaire de 1 cm de rayon. La membrane de surface 3,14 cm² est placée entre les deux joints en viton d'étanchéité résistants aux solutions organiques, le serrage des deux cellules est assuré à l'aide de quatre boulons en acier, des agitateurs mécaniques pour assurer l'homogénéité des solutions.

↳ Analyse

Le support microporeux (Accurel) imprégné dans la phase organique est placé en sandwich entre les deux joints par simple serrage, l'ensemble support-joint-cellule est maintenu fixe. Après avoir mis en place les agitateurs, les phases aqueuses sont introduites et agitées. Le temps $t=0$ correspond au démarrage de l'agitation.

Les deux compartiments (amont et aval) sont agités à une vitesse fixée à 600 tours/min avec des moteurs électriques munis de deux agitateurs.

Des prélèvements de 0.5ml de la phase d'alimentation contiennent l'élément chrome et de la phase réceptrice à des intervalles de temps réguliers (30min, 1h, 2h, 4h, 8h et 24h)(La dilution de 10 fois se fait à l'aide de NaOH0.1M) puis la quantité de chrome hexavalent dans les deux phases est dosée par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA).



Figure III.2.Dispositif d'étude du transport d'ion métallique à travers une MLS.

Le taux de récupération des ions métalliques de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice est donné par l'équation suivante :

$$\text{Récupération}(\%) = \frac{C_t \text{ Réceptrice}}{C_0 \text{ Source}} \times 100$$

Pour décrire l'efficacité de l'élimination des ions métalliques à partir de la phase source, le taux d'élimination est décrit comme suit :

$$\text{Elimination}(\%) = \frac{C_0 \text{ Source} - C_t \text{ Source}}{C_0 \text{ Source}} \times 100$$

Où :

C_0 : est la concentration initiale du Cr(VI) dans la phase d'alimentation.

$C_{t\text{Source}}$ et $C_{t\text{Réceptrice}}$: représentent respectivement les concentrations du Cr(VI) dans la phase source et réceptrice à l'instant t .

III.3. Méthode d'analyse et caractérisation

III.3.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

La Spectrophotométrie d'Absorption Atomique est l'une des méthodes très sensibles et largement utilisées pour doser plus de 70 éléments du tableau périodique. Elle permet le dosage de ces éléments à l'état de traces. Cette technique a été utilisée dans notre travail pour doser le métal(chrome). L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à flamme du type SHIMADZU AA-6800.



Figure III.3. Appareil de la spectrométrie d'absorption atomique à flamme.

Principe

La solution d'analyse est alors aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur, ensuite chauffée dans une flamme produite par la combustion d'un combustible (acétylène) et d'un carburant (air), l'eau s'évapore et les atomes restent à l'état libre, les atomes ainsi portés à haute température dans la flamme, absorbe de l'énergie apportée soit par la flamme ou une source lumineuse (une lampe à cathode creuse) passent à l'état excités.

Les mesures des dosages sont réalisées à des longueurs d'onde fixes choisies en fonction des éléments recherchés. Alors l'absorbance dépend du nombre d'atomes présent à l'état fondamental dans la flamme et sur le trajet optique du rayonnement lumineux.

La relation qui donne l'absorbance est semblable à celle de Beer Lambert :

$$A = K l C = \log I_0/I$$

A: absorbance

K: coefficient d'absorption pour une longueur d'onde λ choisie.

l : longueur du chemin optique

C : concentration de l'élément à doser

I_0 : rayon lumineux incident

I : rayon lumineux transmit

Les instruments de base d'un dispositif de spectrophotomètre d'absorption atomique comportent quatre parties principales : (1) une source (lampe à cathode creuse), (2) un brûleur et un nébuliseur, (3) d'un monochromateur et (4) un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

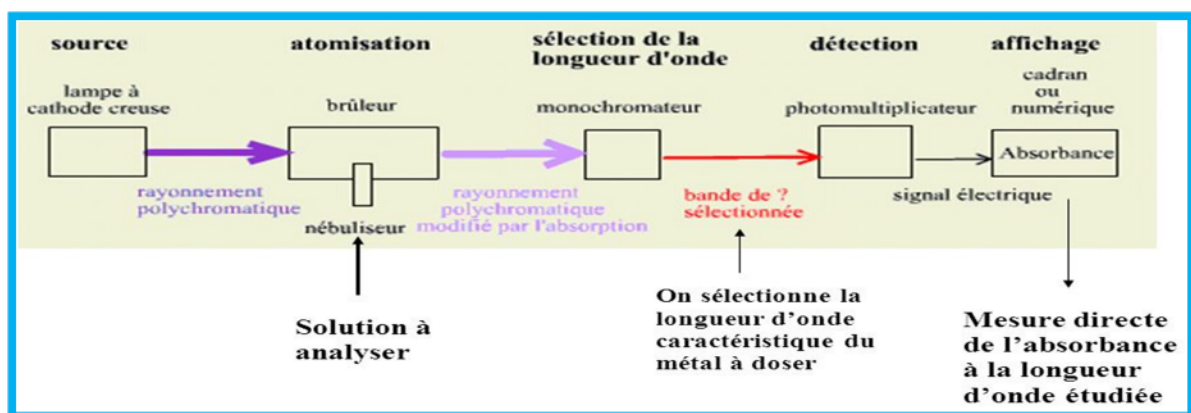


Figure III.4. Les instruments de base d'un dispositif de spectrophotomètre d'absorption atomique.

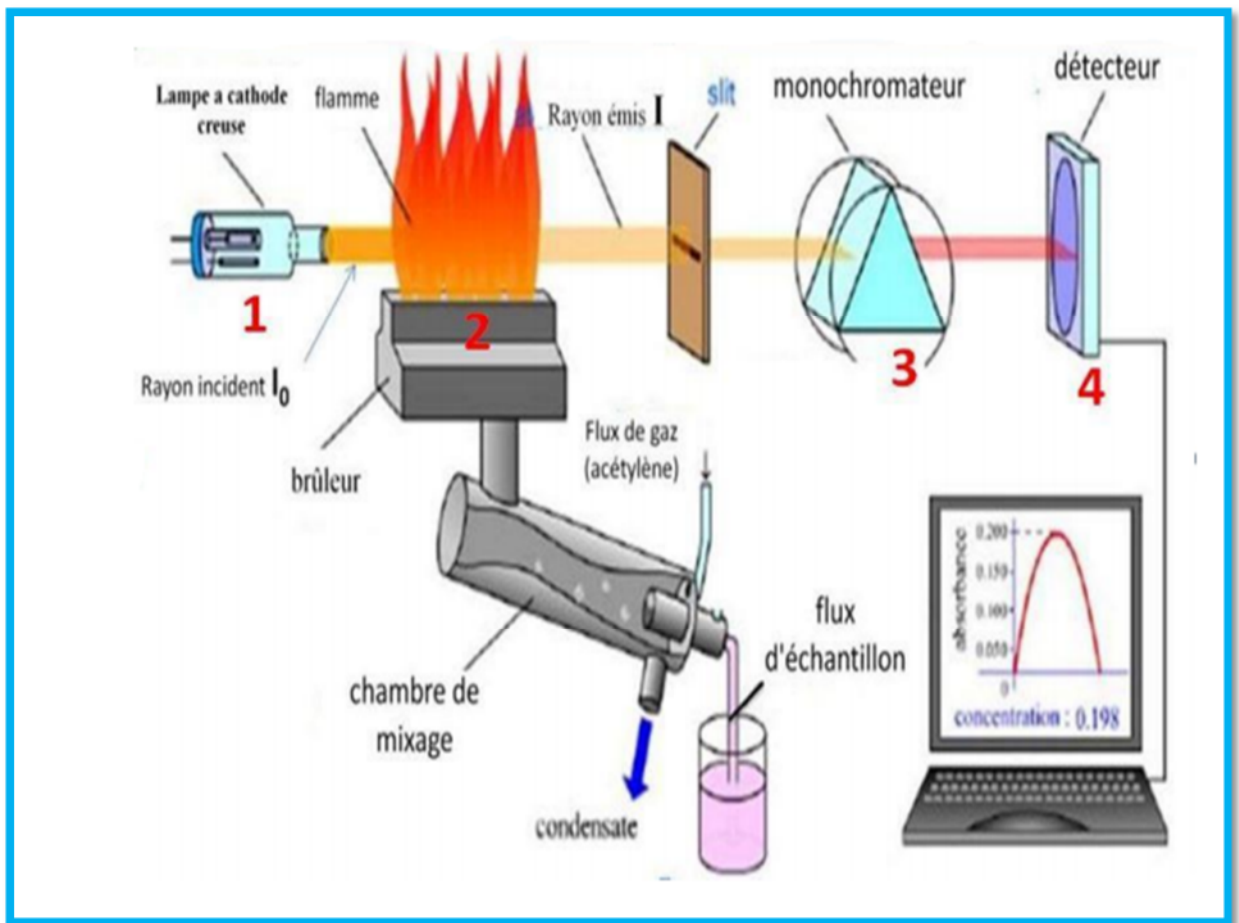


Figure III.5. Représentation schématique de l'appareillage du SAA.

Pour doser chaque élément, on doit se rapporter aux conditions spectrales du dosage des métaux, qui sont résumées dans le tableau III.4 présent ci-dessous.

Eléments	Domaines de linéarité (µg)	Longueur d'onde λ(nm)
Chrome	0,5- 2	357,90

Tableau III.5. Conditions standard d'analyse par la spectrophotométrie d'absorption atomique.

III.3.2. solutions étalons

Considérant les travaux antérieurs, les solutions étalons de chrome sont préparées à partir du sel de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) à 100ppm par une simple dilution ($NaOH$ à 10^{-3}) de façon à obtenir trois solutions de concentration (0.5ppm, 1ppm et 2ppm), l'analyse est faite avec la SAA à une longueur d'onde de 357.9nm. La courbe d'étalonnage est représentée ci-dessous :

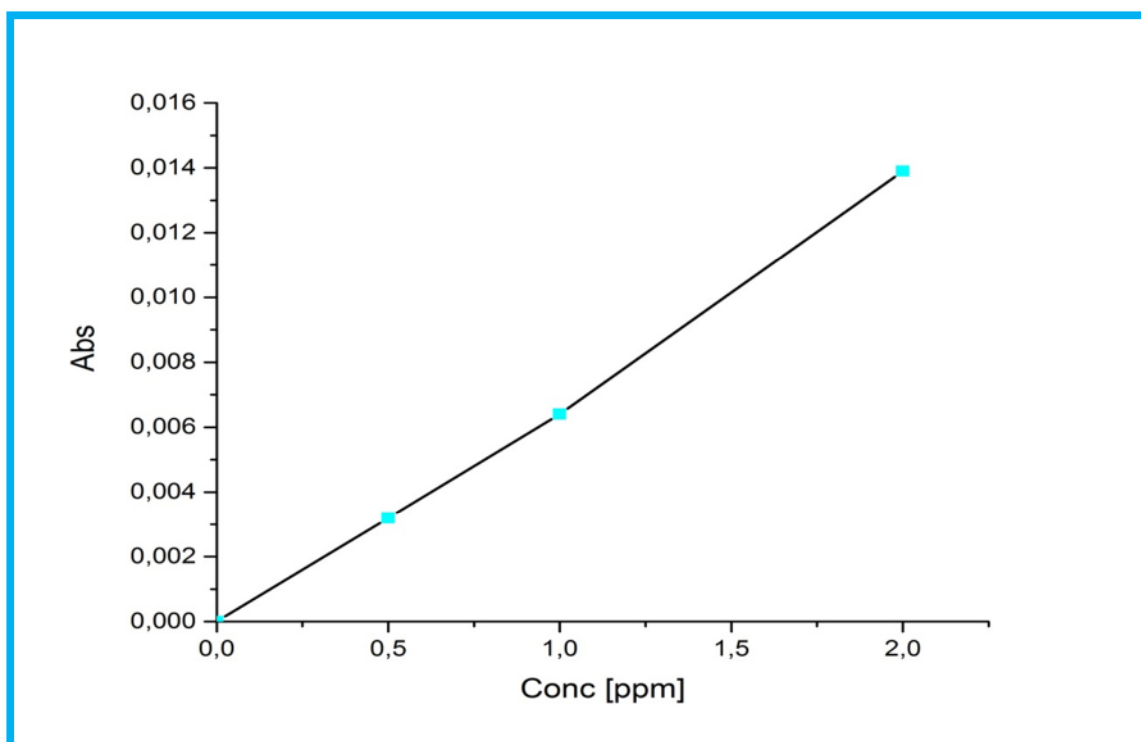


Figure III.6. Courbe d'étalonnage du chrome.

Chapitre IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV. Résultats et Discussions

IV.1 Introduction

Des expériences de transport des ions Cr(VI) ont été effectuées dans la cellule de transport classique en utilisant des membranes liquides supportée (MLS) de type Accurel imprégnées dans une phase organique constituée d'un extractant basique (Aliquat336) dissous dans un diluant (CHCl_3) pendant 24 heures.

Après avoir terminé les mesures et collecté les résultats de différentes caractérisations qui ont été menés aux laboratoires, ils seront présentés, interprétés et discutés au cours de ce chapitre, dans la perspective, on va étudier l'influence de différents paramètres sur le transport du chrome tels que :

- Profils des concentrations en fonction du temps.
- Influence du temps d'imprégnation.
- Effet de la concentration du transporteur.
- Influence du pH de la phase d'alimentation.
- Effet de la concentration du métal.

IV.2. Domaine d'existence du Chrome (VI) en solution aqueuse en fonction du pH

Le chrome hexavalent en solution aqueuse se trouve sous différentes formes anioniques. En termes de spéciation, la distribution de ces espèces dépend de la concentration totale en chromates et de l'acidité du milieu (pH) de la solution. L'ensemble des équilibres ioniques décrit par les « équations-bilan » suivantes résume les équilibres réactionnels impliqués majoritairement majoritaire [36].

Réaction	$\log K (25^\circ \text{C})$
$\text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCrO}_4^-$	- 0.8
$\text{HCrO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	-6.5
$2 \text{HCrO}_4^- \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	1.25

Le diagramme de la répartition des différentes espèces chromiques relatif à la concentration en fonction du pH, est donnée la figure IV.1.

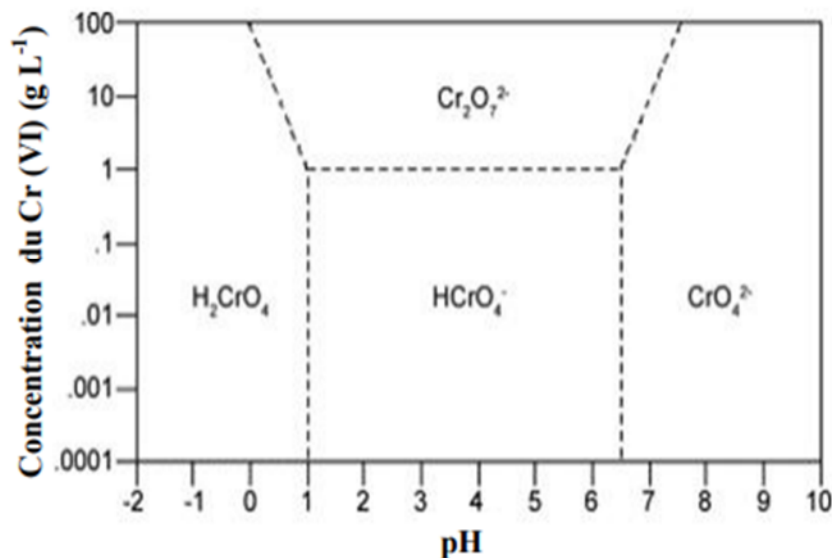


Figure IV.1. Diagramme de prédominance, la distribution relative des différentes espèces de Cr(VI) dans l'eau en fonction du pH et de la concentration du chrome [37].

La distribution des espèces Cr(VI) dépend de la concentration totale de Cr(VI) ainsi que du pH d'équilibre de la solution. HCrO_4^- et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sont les espèces prédominantes pour les $\text{pH} < 6,5$ et CrO_4^{2-} est l'espèce prédominante à $\text{pH} > 6,5$.

IV.3. Mécanisme de complexation

La distribution du chrome (VI) entre une phase aqueuse (contenant le Cr (VI) à une concentration initiale de 12ppm) et une phase membranaire (MLS), a été déterminée. La membrane et les solutions aqueuses ont été agitées énergiquement pendant 2 heures (temps déterminé préalablement comme étant suffisant pour atteindre les conditions d'équilibre).

Le coefficient de distribution entre la membrane et la phase aqueuse est calculé selon la relation suivante, donnée par Rodriguez et coll [38].

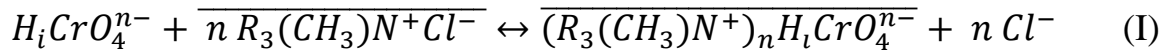
$$D = \frac{[\overline{\text{Cr(VI)}}]}{[\text{Cr(VI)}]} = \frac{(C_0 - C_f) V_{aq}}{C_f M} \quad (1)$$

Où C_0 est la concentration initiale du chrome dans la phase aqueuse,

C_f est sa concentration à l'équilibre dans la même phase,

V_{aq} est le volume de la phase aqueuse, M est la masse de la membrane et la barre indique l'espèce dans la phase organique.

L'extraction du chrome(VI) par l'Aliquat 336 est accomplie par formation de paires d'ions selon le schéma réactionnel suivant :



Où $R_3(CH_3)N^+Cl^-$ est l'Aliquate 336 et la barre indique les espèces dans la phase organique.

La constante de l'équilibre d'extraction de l'équation (2) est définie par :

$$k_{ext} = \frac{\overline{[(R_3(CH_3)N^+)_n H_iCrO_4^{n-}]} [Cl^-]^n}{[H_iCrO_4^{n-}] [R_3(CH_3)N^+Cl^-]^n} = \frac{\overline{[Cr(VI)]} [Cl^-]^n}{[Cr(VI)] \overline{[R_3(CH_3)N^+Cl^-]^n}} \quad (2)$$

L'équation du bilan massique de l'Aliquat 336 est donnée par l'expression suivante :

$$\overline{[R_3(CH_3)N^+Cl^-]} = \overline{[R_3(CH_3)N^+Cl^-]} + n \overline{[Cr(VI)]} \quad (3)$$

Si on considère que la concentration de Cr(VI) complexé par l'Aliquat 336 se trouvant dans la membrane est négligeable devant celle de l'Aliquat 336 libre, par combinaison des équations 1, 2 et 3 on obtient la relation suivante :

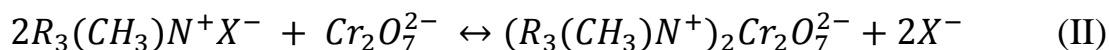
$$\log D = \log K_{ext} + n \log \overline{[R_3(CH_3)N^+Cl^-]} - n \log [Cl^-] \quad (4)$$

IV.4. Extraction liquide-solide de Cr(VI) par MLS

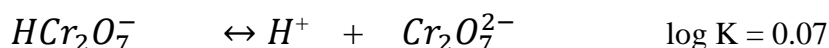
L'extraction liquide-solide a été effectuée en vue d'obtenir des informations concernant la stœchiométrie du complexe formé (Cr(VI)-Aliquat336) dans la matrice membranaire.

La figure IV.2 montre que la représentation graphique de Log D en fonction de Log [Aliquat 336] est une droite de pente n égale à 2.07. Ceci indique que la réaction de complexation donnant lieu à l'extraction de Cr(VI) implique une association de deux molécules d'Aliquat 336 avec une espèce en Cr(VI). Les entités extraites sont donc les ions $Cr_2O_7^{2-}$, qui sont formées par dimérisation des espèces $HCrO_4^-$ et qui sont largement prédominants dans ces conditions opératoires [39] et non l'espèce $HCr_2O_7^-$ déterminée par Mitche et coll [40] sous d'autres conditions expérimentales de pH.

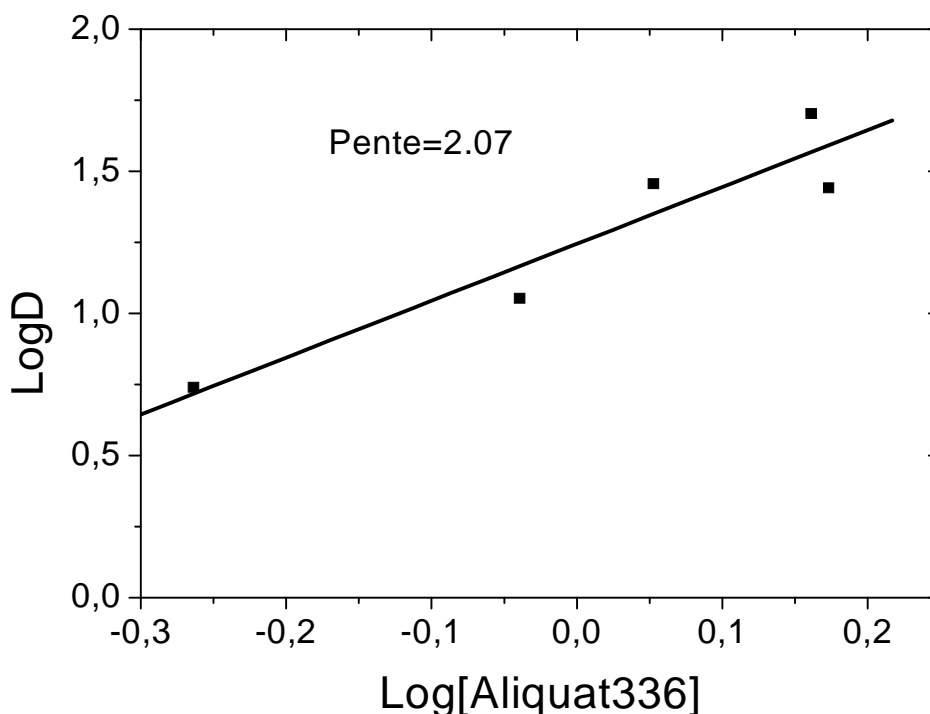
Le mécanisme de complexation dans ce cas est donné par l'équation- bilan suivante:



L'extraction de cette espèce est la plus probable dans ces conditions vu le pourcentage d'existence de cet anion donné par le diagramme de répartition des espèces chromiques en fonction du pH (figure IV.1). Ce résultat est en bon accord avec ceux présentés par Cabatinguan et coll [41], ils ont rajouté un équilibre de dissociation acide suivant :



Ils ont aussi tracé un diagramme de distribution des espèces pour une concentration totale de $7.67 \cdot 10^{-3}$ M en chrome. Ils ont conclu que $HCrO_4^-$ et $Cr_2O_7^{2-}$ sont les espèces prédominantes pour les $pH < 6,5$ et leurs concentrations paraissent indépendantes du pH dans l'intervalle 2-5. Aux $pH > 6,5$ c'est l'espèce CrO_4^{2-} qui est prédominante.



**Figure IV.2. Variation du coefficient de distribution de Cr(VI) en fonction de la concentration de l'Aliquat 336, [Cr(VI)]=12ppm dans HCl
Membrane : Accurel dans (Aliquat336/CHCl₃).**

IV.5. Transport des ions chrome (VI) à travers une MLS

IV.5.1. Transport passif

Le transport passif ne fait intervenir que les propriétés physiques de la membrane où le transport du métal à travers la membrane n'est régi que par le gradient de concentration du métal entre les deux compartiments.

La figure IV.3 montre les résultats du transport du chrome(VI) obtenus en utilisant une membrane de type Accurel imprégnée par le chloroforme (CHCl_3) en absence de transporteur, dont la concentration initiale du chrome dans la phase d'alimentation est de concentration 10^{-3} M avec un $\text{pH} = 3$ et la phase réceptrice est une solution de NaOH à 0.1M.

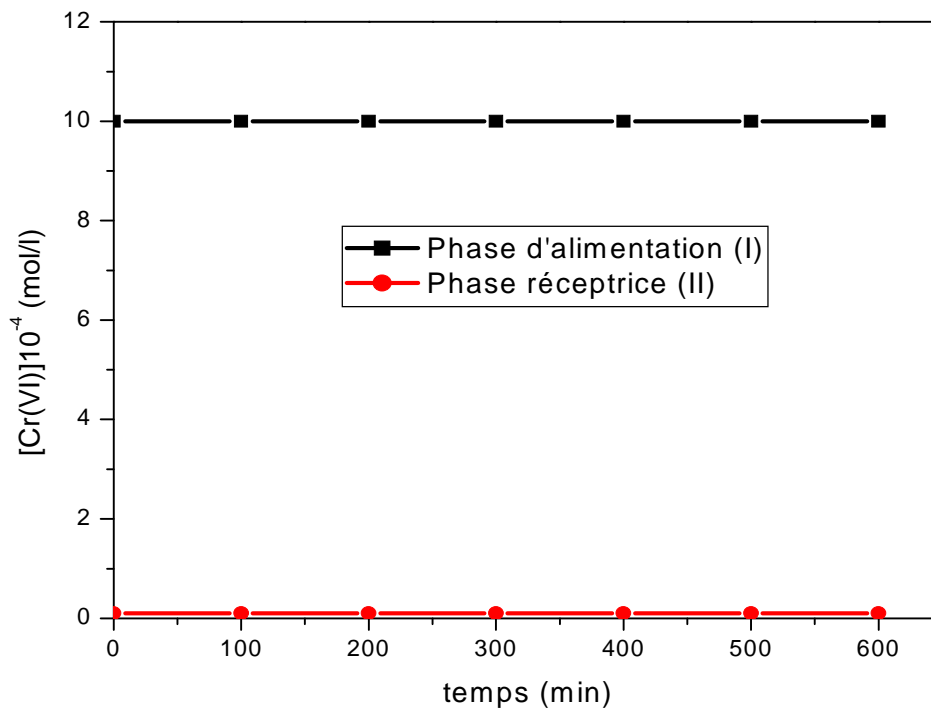


Figure IV.3. Variation de la concentration du chrome(VI) dans les deux compartiments en fonction du temps, Phase I : $[\text{Cr(VI)}]$: 12ppm à $\text{pH} = 3$, Phase II : NaOH à 10^{-1} M, membrane Accurel/ CHCl_3 .

Les résultats montrent que le transport des chromates à travers la membrane est nul, sa concentration dans la phase d'alimentation reste toujours constante de l'ordre 10^{-3} M et qu'aucune trace du chrome (VI) n'est détectée dans la phase réceptrice après un temps de contact de 10h.

En conclusion, le transport des ions Cr(VI) ne peut être réalisé par la membrane ne contenant que le solvant, la présence d'un transporteur est donc nécessaire pour assurer l'affinité de la membrane pour le transport de ces espèces métalliques.

L'imprégnation du support polymère avec une solution contenant le solvant et le transporteur donnent lieu à la formation d'une membrane liquide supportée (MLS) assurant un transport de type facilité et actif. La facilitation est assurée par l'intervention du complexant dans le processus de transport.

Dans ce qui suit, nous allons présenter les résultats obtenus de l'étude de l'effet de plusieurs paramètres sur le transport facilité des ions Cr(VI) par MLS contenant l'Aliquat 336 comme transporteur.

IV. 5.2. Transport actif

Le transfert des ions Cr(VI) à partir du compartiment extraction vers le compartiment réextraction, à travers la membrane, s'effectue par transport actif.

Le soluté active le transporteur à l'interface I et à l'interface II le transporteur est désactivé par le contre-ion X^- .

La diffusion de l'espèce Cr(VI) à travers la membrane est facilitée par la présence du transporteur Aliquat 336 qui joue le rôle de catalyseur.

La figure IV.4 représente le transport du chrome (VI) par l'Aliquat 336 à travers la membrane (MLS).

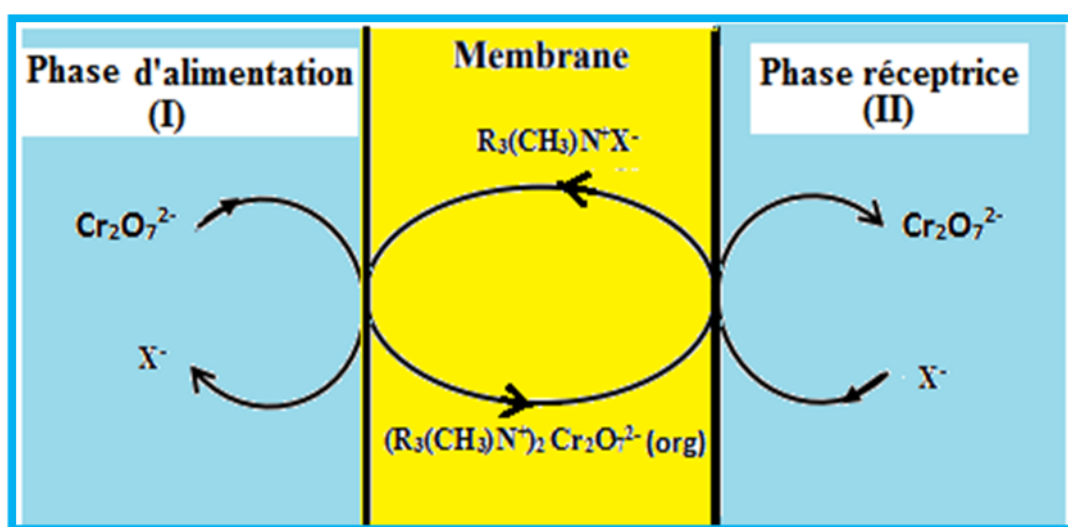


Figure IV.4. Schéma du transport de Cr(VI) par l'Aliquat336.

A la première interface, une association de deux molécules d'Aliquat 336 avec une espèce en Cr(VI) forme le complexe $(R_3(CH_3)N^+)_2Cr_2O_7^{2-}$ qui est soluble dans la membrane et diffuse à travers celle-ci jusqu'à la deuxième interface. Le transporteur libère $Cr_2O_7^{2-}$ dans la phase aqueuse II ; cette étape régénère le transporteur, qui diffuse de nouveau à travers la membrane dans le sens inverse.

Afin d'obtenir les meilleures performances des MLS, deux types de paramètres seront développés : les paramètres internes liés à la membrane et les paramètres externes liés au procédé.

IV.6. Paramètre liés à la mise en forme de la membrane

IV.6.1 Profils des concentrations en fonction du temps

Nous avons suivi l'évolution de la concentration de Cr(VI) dans la phase d'alimentation, la phase réceptrice et dans la membrane. La phase d'alimentation est constituée de l'acide chlorhydrique à 10^{-5} M en présence de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) à 12 ppm. Ceci est illustré par la figure IV.5.

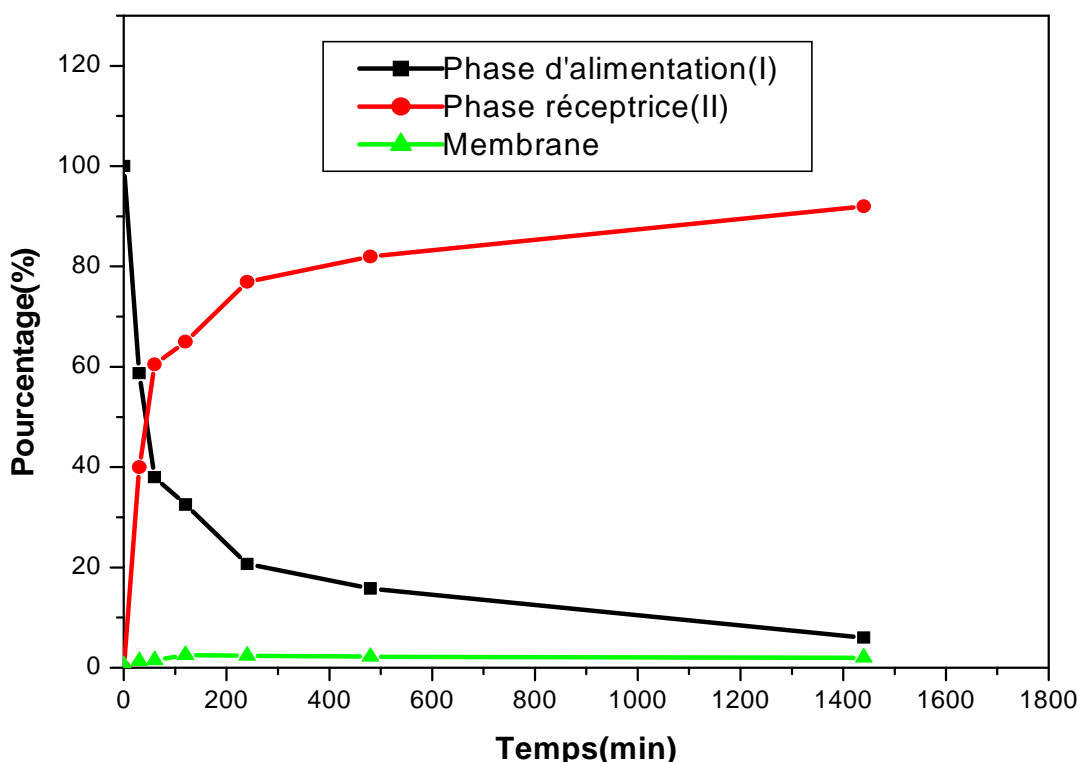


Figure IV.5. Transport de Cr(VI) en fonction du temps, phase I: Cr(VI)=12 ppm, HCl à pH= 4.3, phase II : NaOH 0,1M, membrane MLS (Accurel/ $CHCl_3$).

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que la concentration de Cr(VI) dans la phase d'alimentation diminue considérablement au cours du temps. La concentration de Cr(VI) dans la phase réceptrice augmente linéairement jusqu'à 40 % pendant 30 min de transport, après ce temps, un état d'équilibre est alors établi entre la quantité de Cr(VI) sortant de la phase d'alimentation et celle entrant dans la phase réceptrice. Nous obtenons un rendement de l'ordre de 92 % au bout de 24 h.

Durant les premières heures de transport nous observons une faible accumulation de Cr(VI) dans les pores de la membrane, elle reste constante après 8 h de transport.

IV.6.2. Influence du temps d'imprégnation

Les membranes ont été préparées par simple imprégnation du support dans la phase organique. Afin d'étudier l'influence du temps d'imprégnation du support dans la phase organique sur le rendement de transport des ions Cr(VI), les supports de type Accurel ont été immergés dans une solution organique (chloroforme) à la concentration $10^{-1}M$ en Aliquat 336 pendant un temps t variable. Après le temps t d'imprégnation, la membrane a été placée dans la cellule et appliquée au transport du chrome.

La figure IV.6 représente l'évolution du rendement de transport en fonction du temps d'imprégnation du support 2h, 8h, 24h et 72h.

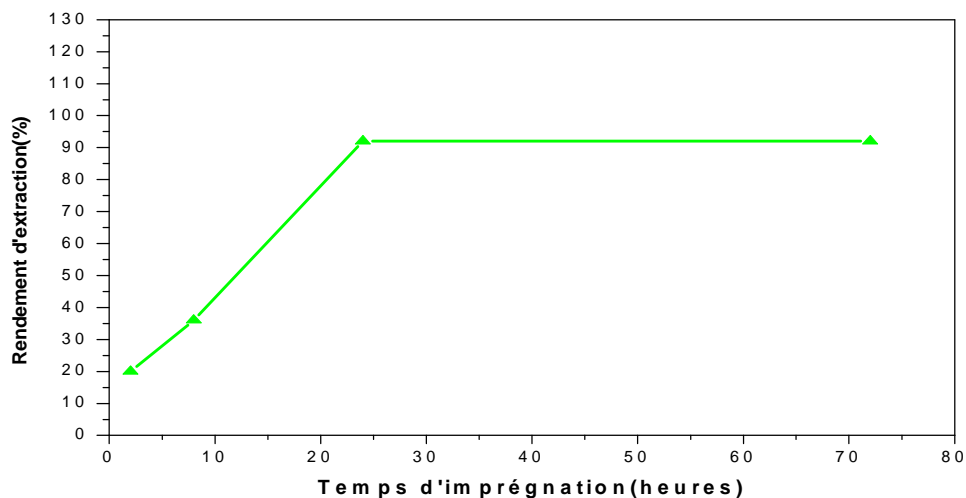


Figure IV.6. Variation de rendement d'extraction sur la membrane en fonction de la durée d'imprégnation.

On observe que le rendement d'extraction augmente avec le temps d'imprégnation mais au-delà de 24h un palier de saturation est atteint.

Un temps d'imprégnation de 24h semble plus intéressant pour des raisons pratiques qui ont été étudiées. Dans la suite de ce travail, le temps d'imprégnation est fixé à 24h.

Gherrou et coll. [42] ont étudié l'évolution du flux de transfert des ions Ag(I) en utilisant un éther couronne (DB18C6) dans le chloroforme en fonction du temps d'imprégnation. Ils ont constaté une chute brutale des flux après 26 jours d'imprégnation. Ils expliquent ce phénomène par la dégradation du support sous l'action du solvant. Elle est due aux interactions chimiques et physiques entre les molécules du solvant et le support et elle induit une augmentation de l'épaisseur du support membranaire.

IV.6.3. Effet de la concentration du transporteur

Vu que les membranes d'affinité sont conçues pour éliminer des ions métalliques à l'état de traces, sachant que le transporteur joue un rôle important dans le transport des espèces métalliques à travers ces membranes. Pour cela, nous avons étudié l'effet de la concentration du transporteur dans la membrane sur l'efficacité de transport du chrome(VI). Des membranes MLS avec des quantités d'Aliquat 336 variables 10^{-4} , 10^{-2} et 10^{-1} M ont été préparées en maintenant la concentration de l'ion métallique dans la phase d'alimentation constante $\text{Cr(VI)} = 12\text{ppm}$ à $\text{pH} = 3$.

La figure IV.7. Montre la variation de la quantité de chrome(VI) exprimée en pourcentage dans la phase réceptrice au cours du temps.

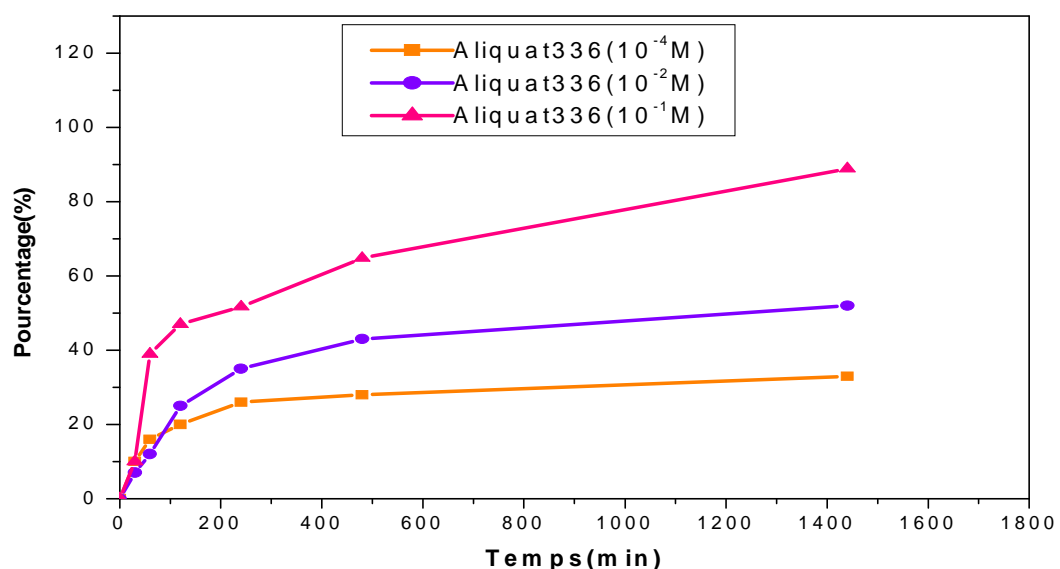
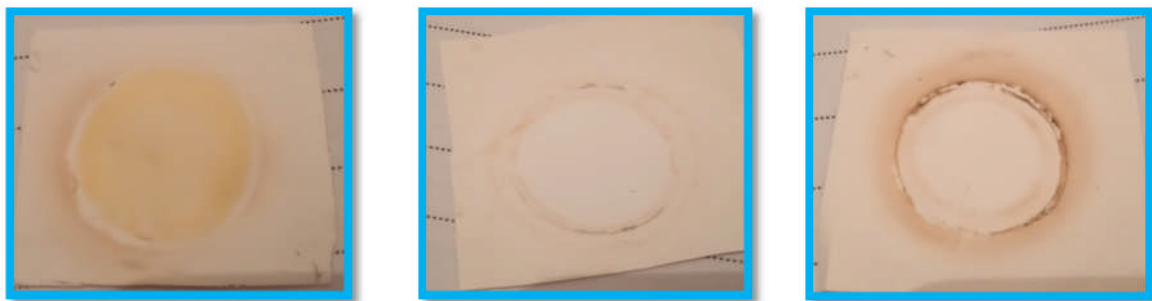


Figure IV.7. Variation de la concentration de Cr(VI) dans la phase réceptrice en fonction du temps, Phase I : $\text{Cr(VI)} = 12\text{ppm}$, HCl à 10^{-3}M , Phase II : NaOH à 0.1M , membrane Accurel, Aliquat 336/ CHCl_3 .

Nous constatons que le pourcentage de Cr(VI) dans la phase réceptrice croît avec l'accroissement de la concentration du transporteur (Aliquat 336). Nous remarquons que cette dernière atteint un rendement de 33% pour une concentration en Aliquat 336 de 10^{-4} M puis elle croît jusqu'à une valeur de 52 % pour une concentration en Aliquat 336 à 10^{-2} M. Au-delà de cette concentration, le pourcentage de Cr(VI) dans la phase réceptrice atteint une valeur maximale qui est de 88.9 % pour une valeur limite en Aliquat 336 égale à 10^{-1} M.

La concentration 10^{-1} M en Aliquat 336 est maintenue comme étant la concentration optimale pour les expériences de transport qui suivent.

Les trois membranes Accurel à différentes concentrations de transporteurs (Aliquat 336) sont illustrées ci-dessous.



a) Accurel /Aliquat 336
à 10^{-4} M

b) Accurel/Aliquat 336
à 10^{-2} M

c) Accurel /Aliquat 336
à 10^{-1} M

Figure IV.8. Images des différentes membranes après le transport.

IV.7. Paramètres liés au procédé

IV.7.1. Influence du pH de la phase d'alimentation

Comme la distribution des espèces anioniques de chrome dépend essentiellement du pH du milieu, il pourrait être un paramètre principal pour l'extraction de Cr (VI) par les MLS.

Pour déterminer l'influence de pH sur le transport des ions Cr(VI) de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice par l'Aliquat336, nous avons suivi l'influence du pH de la phase d'alimentation en utilisant la concentration 10^{-1} M optimale en Aliquat 336 dans la MLS. Le transport des ions Cr(VI) de la phase d'alimentation composée du milieu aqueux acide chlorhydrique (HCl) à différentes valeurs de pH vers la phase réceptrice composée de NaOH à 0.1M.

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.9. Cette dernière montre la variation de la concentration du chrome (VI) exprimée en pourcentage en fonction du temps pour des valeurs du pH variables de l'ordre de 1.5, 3 et 4.3.

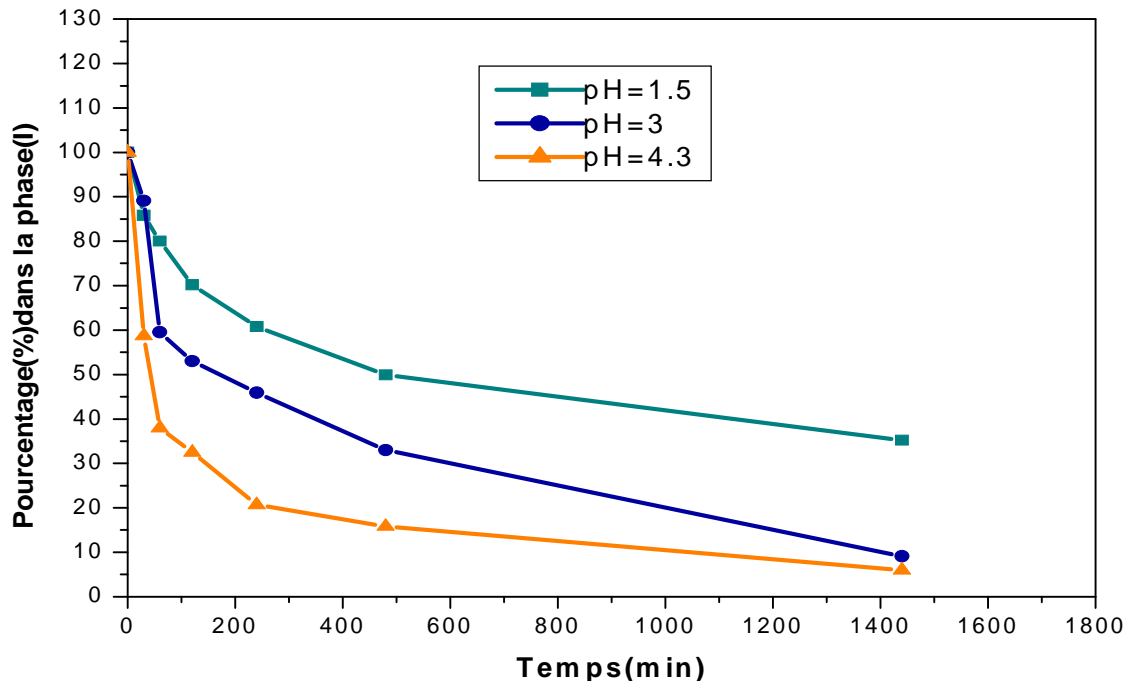


Figure IV.9. Variation du pH de la phase d'alimentation en fonction du temps, Phase I : Cr(VI)=12ppm, à pH =1.5, 3 et 4.3, Phase II : NaOH à 0.1M.

Nous constatons que le pourcentage d'extraction dans la phase d'alimentation diminue au cours du temps avec l'augmentation du pH pour des valeurs allant de 1.5 à 4.3. Le taux de récupération à pH égale à 1.5 et à pH égale à 3 respectivement est de 62.8% et 88.9%, à pH égale à 4.3 le rendement atteint 92%. La diminution de pourcentage dans la phase d'alimentation peut être expliquée par la diminution de la fraction des espèces $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en solution avec l'augmentation du pH, cette espèce se révèle être prédominante dans cette gamme de pH comme il a été déjà mentionné précédemment.

A pH = 8,0, l'efficacité d'extraction obtenue est très proche de celle acquise à pH = 1.5. Ceci peut être expliquée par les affinités d'association proches de l'Aliquat 336 avec les espèces HCrO_4^- et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ qui sont les espèces prédominantes à pH 1.5 et 8.0 respectivement [34].

Pour la suite de notre travail, nous avons fixé la valeur du pH de la phase d'alimentation égale à 4.3.

IV.7.2. Effet de la concentration du métal

L'étude de l'influence de la variation de la concentration du chrome(VI) sur le rendement de transport a été réalisée dans l'intervalle de concentration du métal allant de 6 à 20 ppm à pH égale à 4.3 dans la phase d'alimentation. Les autres paramètres ont été maintenus constants.

La figure VI.10 représente le taux de récupération en fonction de la concentration en chrome(VI) dans la phase d'alimentation.

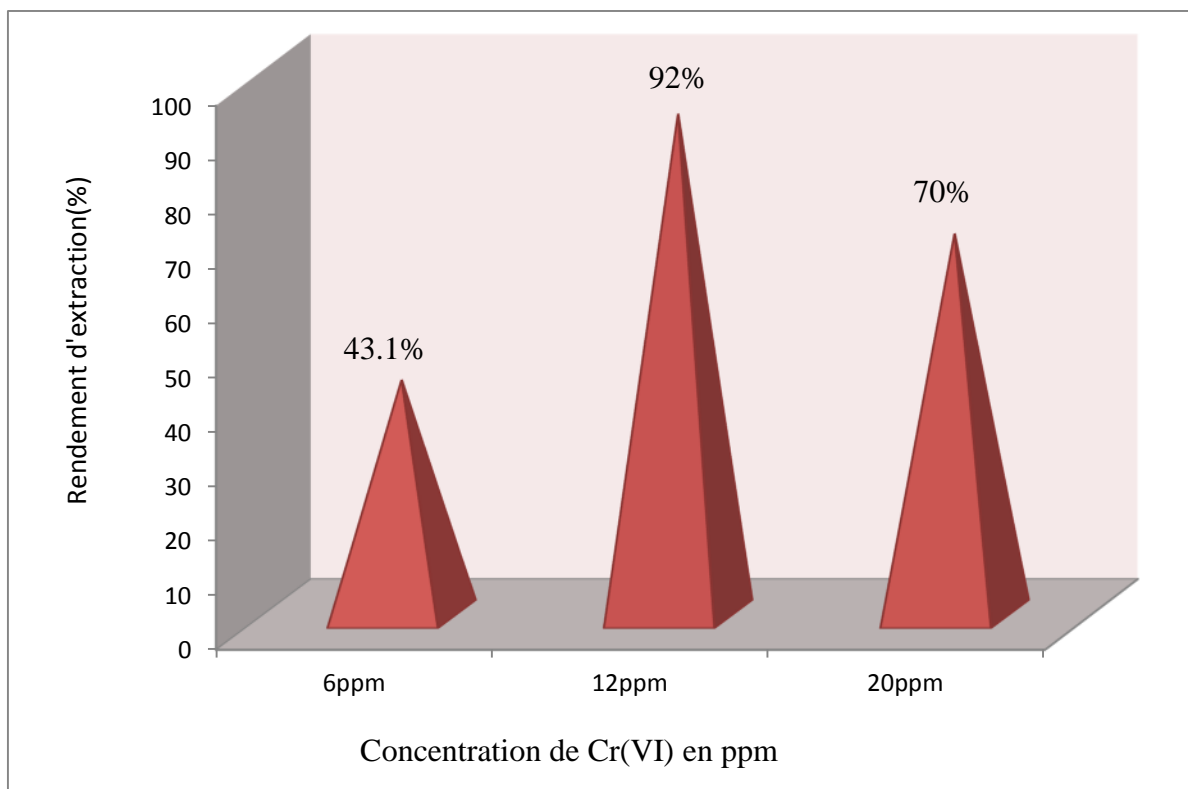


Figure IV.10. Effet de la concentration initiale en métal sur le transport de Cr(VI), Phase I : Cr(VI) allant de 6 à 20ppm à pH=4.3, Phase II : NaOH à 0.1M.

La figure traduit les résultats obtenus pour des concentrations variables en chrome(VI). On constate que pour une concentration initiale, donnée en Cr(VI), l'efficacité du transport de Cr(VI) augmente, ceci est nettement observé pour une concentration de 12ppm où on atteint un rendement de transport maximal de 92%.

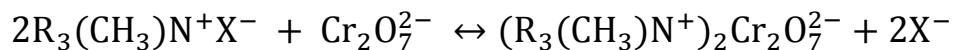
La diminution du rendement de transport du chrome avec l'augmentation de sa concentration initiale est enregistrée pour une concentration égale à 20 ppm, ceci peut être expliqué probablement par la saturation de la membrane.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Notre étude s'est articulée autour de l'optimisation des conditions opératoires de transport du chrome hexavalent à travers une membrane liquide supportée (MLS) contenant un complexant spécifique qui est un liquide ionique de type ammonium : le chlorure trioctylméthyl ammonium (Aliquat 336), symbolisé par $(R_3CH_3N^+Cl^-)$ pour le traitement de milieux liquides chargés en ions métallique toxiques.

L'extraction liquide-solide a été réalisée dans le but d'obtenir des renseignements sur la stœchiométrie du complexe résultant de l'association du métal et du transporteur formé à l'interface solution aqueuse-membrane. La représentation graphique de Log D en fonction de Log [Aliquat 336] est une droite de pente voisine de 2. Les entités extraites sont donc les ions $Cr_2O_7^{2-}$, qui sont formés par dimérisation des espèces $HCrO_4^-$ et qui sont largement prédominants dans nos conditions opératoires. Le mécanisme de complexation dans ce cas est donné par l'équation- bilan suivante :



Le transfert de Cr(VI) à travers la membrane, de la phase source vers la phase réceptrice, dépend principalement de la concentration initiale en transporteur dans la membrane et de la concentration initiale du métal dans la phase d'alimentation. Le rendement d'extraction augmente avec le temps d'imprégnation, mais au-delà de 24h un palier de saturation est atteint.

Les résultats des expériences de transport du chrome(VI) aux conditions optimales des différents paramètres liés aux deux phases aqueuses (source et réceptrice) et de la composition de la membrane ont montré que le transport du chrome (VI) est quantitatif avec un taux égal à 92 % au bout de 24 h pour une membrane MLS avec une quantité d'Aliquat 336 égale à $10^{-1}M$ dans le chloroforme.

L'Aliquat 336 extrait le chrome(VI) d'une façon très efficace, l'ensemble des résultats obtenus confère à l'Aliquat un intérêt particulier dans le transport du chrome(VI) par la membrane liquide supportée.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L.T. Rodríguez, J. Manuel Vargas Morales, Juan F. Cárdenas-González, (International Journal of Applied Science and Technology), (2015) Vol. 5, No. 1.
- [2] El Fadel, D., Kherici, N., Djorfi, S., Romeo, M., & Caruba, R. (Etude de l'influence de la pollution de l'oued Seybouse sur l'aquifère d'Annaba (Algérie Nord-orientale) par le chrome et le cuivre), La Houille Blanche, (2005), (1) ,73.
- [3] I. M. Trifi. (Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée), Université Paris-Est, (2012), Français.
- [4] F.C. Richard, A.C.M. Bourg, (Aqueous geochemistry of chromium, A review. Water Research), 25(7), (1991), 07, 816.
- [5] M. E. Losi, C.Amrhein, Jr. WT. Frankenberger, (Environmental biochemistry of chromium), Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 136, (1994), 91.
- [6] A. Ababsa, Mémoire de Magister, (Élimination des métaux lourds par Complexation-Ultrafiltration. Etude expérimentale de l'ultrafiltration), Université Mohamed Cherif Messaadia Souk Ahras, (2013).
- [7] O.M.S., (The Hazards to Health of persistent Substances in Water), 1972, HELIN, 159.
- [8] Y. Chennet, Mémoire de Magister, (contribution au dosage et la spéciation du chrome par SAA et spectrophotomètre UV), USTHB, (2008).
- [9] H. El Khabbaze, Thèse de Doctorat, (Traitement des solutions modèles du lait par des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse), Université Mohammed-Agdal, (2008).
- [10] L. Mitiche-Klaleche, Thèse de Doctorat, (Extraction et transport des ions Cu (II), Zn(II) et Cd(II) par membrane liquide supportée (MLS) et par membrane polymère plastifiée (MPP) contenant la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI), Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO), (2010).
- [11] Z. Ykene, Thèse de Magister, (Transport facilité des cations Zn^{+2} et Cd^{+2} à travers une membrane liquide supportées (MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP)), UMMTO, (2011).
- [12] A. Sahmoune, L. Mitiche, (Extraction and transport of chromium (VI) through a bulk liquid membrane containing triphenylphosphine), Annali di chimica, 94, (2004), 929.
- [13] M. E. Campderros, J. Marchese, (Transport of Niobium (V) through a TBP-Aliquat 336 supported liquid membrane from chloride solutions), Hydrometallurgy, 61, (2001), 89.

- [14] G.E.P. Box, K.B. Wilson, (On the experimental design for attainment of optimum conditions), *Journal of the Royal statistical Society*, 13, (1951), 1.
- [15] H. C. Visser, F. de Jong, D. N. Reinhoudt, (Kinetics of carrier-mediated alkali cation transport through supported liquid membranes: Effect of membrane solvent, coTransported anion, and support), *J. Mem. Sci.*, 107, (1995), 267.
- [16] 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)), *J. Membr. Sci.*, (2006), 281, 7.
- [17] A. Maurel, *Livre : Techniques séparatives à membranes : Considérations théoriques*, *Techniques de l'ingénieur*, J2 790, (1988), 1.
- [18] C. Kozłowski, 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, *Fizykochem*), *Probl. Miner.*, 36, (2002), 1.
- [19] M. S. El Sayed, (Uranium extraction from guattar sulfate leach liquor using Aliquat-336 in a liquid emulsion membrane process), *Hydrometallurgy* 68, 51, (2003).
- [20] A. M. Sastre, A. Madi et F. J. Alguacil, (Facilitated supported liquid-membrane transport of gold (I) using Lix 79 in cumene), *J. Mem. Sci.*, 166(2), (2000), 213.
- [21] N. Bukhari, M. Ashraf Chaudry, M. Mazhar, (Cobalt (II) transport through triethanolamine-cyclohexanone MLS), *J. Mem. Sci.*, 234(1-2), (2004), 157.
- [22] N. M. Kocherginsky, (Big Carrousel mechanism of copper removal ammoniacal wastewater through supported liquid membrane), *Sep. Purif. Technol.*, 54, 104, (2007).
- [23] G. Santarini, (Sels fondus : Les problèmes de corrosion et d'électrometallurgie dans le domaine nucléaire). *Journal of Nuclear Materials*, 99(2-3), 1981, 269.
- [24] C. A. Kozłowski, W. Walkowiak, W. Pellowski, J. Koziol, (Competitive transport of toxic metal ions by MPP), *J. Radio. Nucl. Chem.*, 253(3), (2002), 389.
- [25] F.J. Alguacil, A.G. Coedo, M.T. Dora, (Transport of chromium VI through a Cyanex 923-xylene flat-sheet supported liquid membrane). *Hydrometallurgy*, 57, (2000) 51.
- [26] T. Vincent, E. Guibal, (Cr(VI) Extraction Using Aliquat 336 in a Hollow Fiber Module Made of Chitosan), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001), 1406.
- [27] E. Rodríguez de San Miguel, X. Vital, J. Gyves (Cr(VI) transport via a supported ionic liquid membrane containing CYPHOS IL101 as carrier: System analysis and optimization through experimental design strategies). *Journal of hazardous materials*, 273, (2014), 253.

- [28] N. Kabay, M. Arda, B. Saha, M. Streat, (Removal of Cr(VI) by solvent impregnated resins (SIR) containing aliquat 336), *Reactive & functional polymers* 54, (2003), 103.
- [29] S. W. Park, Kim, G. W., Kim, S. S., & Sohn, I. J. (Facilitated transport of Cr (VI) through a supported liquid membrane with trioctylmethylammonium chloride as a carrier. *Separation Science and Technology*, (2001), 36(10), 2309.
- [30] A. I. Alonson, C. C. Pantelides, (Modeling and simulation of integrated membrane processes for recovery of Cr(VI) with Aliquat 336), *J. Mem. Sci.*, 110(2), (1996), 151.
- [31] Huang, TC; Huang, CC; Chen, DH; *Sep. Sci. Technol.* (1998), 33, 1919.
- [32] A. J. B. Kemperman, D. Bargeman, T. V. D. Boomgaard H. Strathman, (Stability of supported liquid membranes State of the art), *Sep. Sci. Technol.*, 31(20), (1996), 2733.
- [33] A. M. Neplenbroek, D. Bargeman, C. A. Smolders, (Mechanism of supported liquid membrane degradation-emulsion formation), *J. Mem. Sci.*, 67 (2-3), (1992), 133.
- [34] O. Kebiche Senhadji, S. Sahi, S. Tingry, M. Benamor, P. Seta, (Extraction du Cr(VI) par membrane polymère a inclusion), *Sci. Technol*, 27 Vol B, (2008), 43.
- [35] L. Mitiche, Thèse de Magister, (Extraction et transport à travers une membrane liquide du chrome hexavalent à l'aide de ligands organophosphorés et de polyéthers), UMMTO, (2002).
- [36] D. Zhao, A. K. S. Gupta, L. Stewart, (Selective Removal of Cr (VI) Oxyanions with a New Anion Exchanger), *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 4383.
- [37] M. A. Hughes, M. T. Leaver, (The solvent extraction of anions from chromium bearing liquors-binary equilibria), *Inter. Solv. Extr. Conference (ISEC)*, 2, 1147.
- [38] E. Rodriguez de San Miguel, A.V. Garduno-Garcia, J.C. Aguilar, (Gold (III) transport through polymer inclusion membranes: Efficiency and pertraction mechanism using Kelex100 as carrier), *Industrial Engineering Chemical Reseach*, 46, (2007), 2861.
- [39] .M. Scindia, A.K. Pandey, A.V.R. Reddy, S.B, (Chemically selective membrane optode for Cr (VI) determination in aqueous samples), *Anal. Chim. Acta* 515 (2004) 311.
- [40] L. Mitiche, A. Sahmoune, (Extraction de l'acide chromique par des extractants organophosphorés, effet des diluants chlorés), *J. Soc. Alger. Chim.*, 14, (2004), 171.
- [41] L. K. Cabatingan, R.C. Agapay, J. L. L. Rakels, M. Ottens, L.A.M. van der Wielen, (Potential of Biosorption for the Recovery of Chromate in Industrial Wastewaters) , *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 2302.
- [42] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari et E. Drioli., (Facilitated co-transport of Ag (I), Cu(II) and Zn(II) ions by using a crown ether as carrier Influence of the SLM preparation method on ions flux), *Sep. Sci. Technol.*, 37 (10), (2002), 2317.

RESUME

Le présent travail est consacré à l'étude du transport facilité du chrome (VI) à partir d'un milieu acide à travers une membrane liquide supportée (MLS). Ces membranes ont été préparées par immersion simple du support Accurel dans le chloroforme contenant le chlorure trioctylmethyl ammonium (Aliquat 336) comme extractant-transporteur basique. La phase d'alimentation est constituée de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) et de l'acide chlorhydrique (HCl) tandis que la phase réceptrice est constituée de l'hydroxyde de sodium (NaOH). Les entités extraites sont les ions $Cr_2O_7^{2-}$, qui sont formés par dimérisation des espèces $HCrO_4^-$ qui sont largement prédominants dans nos conditions opératoires. Le transfert de Cr(VI) à travers la membrane dépend principalement de la concentration initiale en transporteur dans la membrane et de la concentration initiale du métal dans la phase d'alimentation. Les résultats des expériences de transport du chrome(VI) aux conditions optimales des différents paramètres liés aux deux phases aqueuses (source et réceptrice) et de la composition de la membrane ont montré que le transport du chrome (VI) est quantitatif avec un taux égal à 92 % au bout de 24 h à une concentration égale à $10^{-1}M$ en Aliquat 336. L'ensemble des résultats obtenus confère à l'Aliquat un intérêt particulier dans le transport du chrome(VI) par la membrane liquide supportée.

Mots clés : Membrane liquide supportée (MLS), Transport facilité, Aliquat 336, Chrome(VI).