

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

**Récupération du chrome (VI) par membranes polymères
d'inclusion avec le liquide ionique TOMAS**

Présenté par :

NOM : BELARBIA

PRENOM : LILA

NOM : AZIZ

PRENOM : KAMELIA

Soutenu publiquement, le 17/10/2020, devant le Jury composé de :

<i>Nom Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<i>Mr. ADKHIS Ahmed</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Président</i>
<i>Mr. MEZIANE Smail</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. SAHMOUNE Amar</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>rapporteur</i>
<i>Mme KLALECHE/ MITICHE Lynda</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Co-rapporteuse</i>

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux LPCM du département de chimie de la faculté des Sciences de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

On tient, tout d'abord, à remercier le Bon Dieu le tout puissant de nous avoir accordé la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire. Nos remerciements s'adressent aux merveilleuses personnes qui nous ont entourées et soutenues.

Nous tenons à remercier très sincèrement Monsieur SAHMOUNE AMAR, Professeur à l'UMMTO, de nous avoir accueilli au sein de son équipe de recherche et pour son soutien et ses encouragements ainsi que pour les nombreux conseils qu'il nous a prodigués

On exprime notre profonde et respectueuse gratitude à Madame KLALECHE/MITICHE Lynda, Maître de Conférences Classe A à l'UMMTO pour sa pédagogie, sa générosité, son soutien et pour tous les conseils fructueux qu'elle n'a jamais cessé de nous prodiguer.

Nous sommes très sensible à l'honneur que nous ont fait les membres de jury à savoir, Mr. ADKHIS Ahmed et Mr. MEZIANE Smail, Professeurs à l'Université Tizi-Ouzou, en acceptant de faire partie du jury de ce mémoire et de l'intérêt qu'ils manifestent ainsi pour notre travail.

Nos remerciements s'adressent aussi à tous les membres de notre équipe de recherche pour leur aide et pour leur disponibilité.

Un grand merci à nos familles, nos chers parents pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Enfin, on remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

Dédicaces

Sans l'aide de Dieu, ce travail n'aurait pas été fait.

Je tiens à dédier ce modeste travail

*À mes chers parents, à ceux qui sont ma raison d'être et qui ont offert
toute leur vie pour moi, par leurs sacrifices pour mon bonheur et la
réussite dans mes études.*

Mes chers frères

Mes sœurs

À toute ma famille et mes amies

*À tous les enseignants qui ont collaboré à ma formation depuis
mon premier Cycle d'études.*

À tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près durant mes études

À toute la promotion de Chimie physique 2020/2021

BELARBIA LILA

A l'aide de Dieu tout puissant, qui trace le chemin de ma vie

J'ai pu arriver à réaliser ce modeste travail que je le dédie :

A mes parents qui ont toujours veillé sur moi,

et m'ont toujours soutenu

A Mon cher Mari

Mon fils amazigh

Mes chers frères

Ma sœur

À toute ma famille et mes amies

*À tous les professeurs qui ont collaboré à ma formation depuis
mon premier Cycle d'études*

*À tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près durant mes
études*

AZIZ KAMELIA

Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : Généralités sur le chrome	
I.1. Les sources de pollution par les métaux lourds	3
I.1.1. Sources naturelles.....	3
I.1.2. Activités humaines	3
I.2. Le Chrome.....	4
I.2.1. Propriétés physiques.....	4
I.2.2. Propriétés chimiques	5
I.2.3. Spéciation et réactivité chimique du chrome dans l'environnement.....	6
I.2.4. Chrome hexavalent Cr(VI)	7
I.2.5. Spéciation du chrome (III) en solution.....	7
I.3. Toxicité du chrome(VI)	8
I.4. Applications du Chrome.....	9
I.4.1. Dans le secteur métallurgique	9
I.4.2. Dans l'industrie réfractaire.....	9
I.4.3. Dans l'industrie chimique	9
I.4.3.1. Le tannage	10
I.4.3.2. Les colorants	10
I.5. Avantages et inconvénients du chrome.....	10
I.5.1. Avantages.....	10
I.5.2. Inconvénients	10
Références bibliographiques.....	11
CHAPITRE II : Généralités sur l'extraction liquide-liquide et les membranes	
II.1. Extraction liquide-liquide	14
II.1.1. Définition	14
II.1.2. Paramètres d'extraction	14
II.1.3. Types d'extraction liquide-liquide.....	15
II.1.4. Loi de distribution - Constante de distribution	16
II.1.5. Coefficient de distribution D_M	17
II.1.6. Rendement ou efficacité de l'extraction (E_M)	17
II.1.7. Facteur de séparation (α_{MN})	18
II.1.8. Applications de l'extraction liquide-liquide	18
II.1.9. Inconvénients de l'extraction liquide-liquide	19

II.2. Aperçu sur les procédés membranaires.....	19
II.2.1. Définition d'une membrane	19
II.2.2. Choix des membranes liquides	20
II.2.3. Structures des membranes	20
II.3. Type des membranes.....	20
II.3.1. Membranes solides	21
II.3.2. Membranes liquides	21
II.3.2.1. Membranes liquides épaisses ou volumiques.....	22
II.3.2.2. Membranes liquides supportées.....	22
II.3.2.3. Membranes liquides émulsionnées.....	23
II.3.3. Instabilité des membranes liquides	25
II.4. Membranes polymères à inclusion ou plastifiées (MPI)	27
II.5. Transport facilité à travers les membranes liquides.....	27
II.5.1. Principe	27
II.5.2. Type de transport	28
II.6. Composition d'une membrane polymère plastifiée	31
II.6.1. Polymère de base	31
II.6.2. Plastifiant (modificateur)	31
II.6.3. Extractant ou transporteur.....	32
II.6.4. Mécanisme de transport à travers les membranes polymères plastifiées.....	34
II.7. Généralités sur les liquides ioniques.....	35
II.7.1. Définition	35
II.7.2. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques.....	35
II.7.3. Stabilité thermique et point de fusion	36
II.7.4. Utilisation des liquides ioniques dans les procédés de séparation.....	36
Références bibliographiques	37

CHAPITRE III : Techniques expérimentales

III.1. Introduction	40
III.2. Réactifs chimiques.....	40
III.3. Transporteur.....	41
III.4. Support polymère	42
III. 5. Plastifiant et solvants.....	42
III.5. 1. Plastifiant.....	42
III.5.2. Solvants organiques.....	43
III.5.3. Elaboration d'une membrane polymère à inclusion (MPI)	43

III.6. Matériel et méthodes d'analyse et caractérisation.....	44
III.6.1. Montage de transport.....	44
III.6.2. Techniques d'analyse et de caractérisation	45
III.6.2.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique.....	45
III.6.2.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB)	47
III.6.2.3. Spectroscopie infrarouge (IR)	48
III.6.2.4. Résonance magnétique nucléaire (RMN)	48
III.6.2.5. Mesure de la densité par un pycnomètre	49
Références bibliographiques.....	50

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV. 1. Introduction	52
IV.2. Préparation et caractérisation du salicylate de trioctylméthylammonium (TOMAS) 52	52
IV.3. Extraction L-L de Cr(VI) par le salicylate de trioctylméthylammonium (TOMAS) 53	53
IV.4.: Transport du chrome (VI) par le TOMAS à travers la MPI.....	54
IV.4.1. Profil des concentrations de Cr(VI) transportés à travers la MPI par le TOMAS en fonction de temps	54
IV.4.2. Influence de la concentration en plastifiant.....	55
IV.4.3. Influence de la concentration du transporteur	56
IV.5. Mécanisme d'extraction et de transport de chrome (VI) par le TOMAS.....	57
IV.5.1. Domaine d'existence du chrome (VI) en fonction du pH	57
IV 5.2. Equilibres d'extraction et de transport du chrome(VI) par le TOMAS	59
IV.6. Caractérisation des membranes MPI.....	60
IV.6.1. Spectre infrarouge de TOMAS	60
IV.6.2. Analyse par RMN.....	60
IV.6.2.1. RMN du carbone ¹³ C de TOMAS	61
IV.6.2.2. RMN du proton ¹ H de TOMAS	61
IV.6.3. Spectre de CTA	62
IV.6.4. Superposition des deux spectres TOMAS et CTA.....	63
IV.6.5. Spectre infrarouge de membrane avant le transport.....	64
IV.6.6. Spectre infrarouge de membrane après transport.....	65
IV.6.7. Superposition des deux membranes avant et après transport.....	66
IV.7. Images MEB des membranes MPI.....	66
Références bibliographiques.....	68
CONCLUSION GENERALE	70

Liste des abréviations

LISTE DES ABRÉVIATIONS

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

2-NPOE : 2-nitro phényl octyl éther

TAC : Triacétate de cellulose

IR: Spectroscopie infrarouge

MEB: Microscope Electronique à Balayage

RMN: Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

SAA: Spectrophotométrie d'Absorption Atomique

TOMAS: Trioctylméthyl ammonium salicylate $R_4N^+Sal^-$

TMS: Tetraméthylsilane

Sal⁻ : $HO-C_6H_4-COO^-$

FTIR ou SITF: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Les métaux lourds Cr(VI), Pb(II), Hg(II), Cd(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), etc. fréquemment rencontrés dans les eaux souterraines et de surfaces sont présents à l'état de traces et leur toxicité se développe par concentration au fur et à mesure de leur adsorption dans la chaîne alimentaire et dans l'environnement. L'industrie est la principale source de leur rejet dans l'environnement. Du fait de la gravité de leurs effets fortement toxiques sur la santé et des contaminations de l'environnement, des réglementations ont été adoptées et des normes de rejet en termes de concentrations de plus en plus faibles à respecter par les industriels ont été définies pour chaque métal. En ce qui concerne le chrome (VI), la concentration requise pour les influents industriels liquides est de 0,1 mg/l en Cr(VI) et celle de l'eau destinée à la consommation prélevée au robinet est de 50 µg/l. Les techniques de traitement des eaux usées chargées en chrome (VI) les plus utilisées sont : l'échange d'ions sur résines cationiques, l'adsorption sur du charbon actif, la floculation, la précipitation de Cr (VI) sous forme d'hydroxyde Cr(OH)₃. Actuellement, les membranes d'affinité incorporant des liquides ioniques comme nouveaux extractants considérés comme des « solvants verts » très efficaces et très sélectifs vis-à-vis de plusieurs métaux sont de plus en plus préconisées comme une alternative à ces techniques conventionnelles.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la récupération du Cr(VI) à l'état de traces par la technique d'extraction liquide-liquide et par membrane polymère d'inclusion (MPI) avec un nouveau liquide ionique, le salicylate trioctylméthyl ammonium (TOMAS). La présentation de ce travail est structurée en trois chapitres :

- Dans le premier chapitre nous présenterons des généralités sur la pollution engendrée par les métaux lourds et en particulier par le chrome(VI), les propriétés physiques et chimiques et les applications les plus importantes du chrome.
- Dans le second chapitre, nous décrirons les procédés d'extraction liquide-liquide et de membrane d'affinité avec un bref aperçu des liquides ioniques utilisés.
- Dans le troisième chapitre, nous présenterons les réactifs chimiques, le matériel et les techniques d'analyse utilisés.
- Dans le quatrième chapitre, nous exposerons les résultats des extractions, de la caractérisation physico chimique de la membrane MPI étudiée et ceux du transport du chrome(VI) à travers cette dernière obtenus sous différentes conditions.

Nous terminons notre étude par une conclusion générale où tous les résultats importants obtenus sont récapitulés.

CHAPITRE I

Généralités sur le chrome

I. Généralités sur le chrome

I.1 Sources de pollution par les métaux lourds

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine qui ont un fort impact toxicologique dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As) ; le cadmium (Cd) ; le chrome (Cr) ; le cuivre (Cu) ; le mercure (Hg) ; le manganèse (Mn) ; le nickel (Ni) ; le plomb (Pb) ; l'étain (Sn) ; le zinc (Zn). Ils ont des impacts sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme [1].

Le chrome est l'un des métaux lourds le plus utilisé dans les industries de tannage du cuir, dans les industries du textile, du traitement du bois et de l'agro-alimentaire. Le chrome (VI) est la forme la plus problématique du chrome, sous cette forme le chrome est très toxique et présente une très grande solubilité dans l'eau. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes [2]

I.1.1 Sources naturelles

Comme les autres substances, les métaux sont présents dans notre environnement en quantités plus ou moins importantes, pouvant aller de traces jusqu'au métal pratiquement pur dans certains gisements miniers entraînés par les phénomènes naturels dans le géo cycle de la matière [3] (érosion des sols et des roches, transport aérien...) ils peuvent se trouver à des concentrations, souvent, non négligeables dans les eaux naturelles.

Les sols dérivés de l'érosion des roches volcaniques acides (rhyolites, granites), contiennent généralement moins des éléments essentiels (Cu, Co, Zn...) que ceux issus de roches sédimentaires (argiles, schistes). La redistribution des éléments à lieu grâce aux phénomènes géophysiques d'érosion, de lessivage, ou aux activités chimiques et biologiques de solubilisation, précipitation ou complexation.

I.1.2 Activités humaines

Le développement considérable des activités humaines a entraîné, depuis le début du siècle, une augmentation des besoins en matières premières, y compris en métaux [4] Cette consommation s'est traduite par une croissance parallèle des rejets dans l'environnement.

L'augmentation des concentrations en cations métalliques dans les eaux naturelles a conduit par le passé à des accidents tristement célèbres.

Les procédés utilisés par les industries d'extraction minières et les fonderies (broyage, filtration, lavage, fusion raffinage.....) génèrent des quantités importants des métaux lourds dans les effluents et l'atmosphère. Par la suite, il y'a toutes les industries de transformation utilisant les métaux sous une quelconque forme (métallurgie galvanoplastie, tannerie, les activités de combustion des énergies fossiles (centrales, thermique, industrie automobile) et les usines d'incinération ou de traitement de déchets [5]. Chaque année, les secteurs agricoles utilisent aussi des dizaines de milliers de tonnes de métaux lourds comme micro nutriments (Zn, Mn, Fe, Cu, Mo), comme fertilisants phosphatés (Zn, Cd, Cu, Ni, Pb, Cr) et dans la fabrication des pesticides (Cu, As, Pb, Hg, Zn).

I.2. Chrome

Le chrome a été découvert en 1797 par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin le nom dérive du mot grec chrome qui signifie couleur. Le nom a été attribué à cause de la grande diversité couleurs des composés du chrome. Très répandu dans la nature, c'est le 21^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre avec 0,035% de FeCr_2O_4 ses minéraux les plus importante sont la chromite FeCr_2O_4 et la corcoise PbCrO_4 [6].

Ses premières utilisations apparurent avec l'élaboration des pigments vers l'année 1800 en France, en Allemagne et en Angleterre. Quelque année après, le chrome a été largement utilisé dans diverses applications industrielles exploitant ses couleurs et aussi d'autres qualités telles que : sa solidité, sa dureté, sa résistance à la corrosion et la capacité oxydante de ses formes [7].

Vu son grand nombre de qualités, le chrome est de plus en plus utilisé dans plusieurs domaines, ce qui a induit des quantités importantes de déchets chromés qui sont rejetées dans l'environnement.

I.2.1. Propriétés physiques

Le chrome fait partie de la série des métaux de transition. C'est un métal dur, d'une couleur gris acier-argenté. Sa masse atomique est de 51.996 de densité 7.14, son point de fusion est 1840°C et son point d'ébullition est 2642°C.

Il appartient à la première série (groupe VI_b). Il est extrait des mines sous forme minéral de chromite FeCr_2O_4 . Il est obtenu commercialement en chauffant le minéral en

présence d'aluminiums ou de silicium. Les utilisations industrielles de ce métal sont nombreuses. Les industries qui utilisent le chrome sont multiples. Le chrome est utilisé dans la fabrication des alliages et dans les traitements métalliques contre la corrosion et autre attaques oxydantes depuis la fin du dix-neuvième siècle. Cet élément est également utilisé dans les industries chimiques, ou il sert de catalyseur dans la synthèse organique ; dans l'industrie peintures et colorants, les industries agroalimentaires et dans la production de films photographiques et de cassettes magnétiques [9]

I.2.2. Propriétés chimiques

Les états d'oxydation les plus communs du chrome sont (+2) ; (+3) ; (+6) ; (+3) étant le plus stable et (+4) et (+5) sont relativement rares. Cependant seuls les états d'oxydation (+3) et (+6) sont présents dans l'environnement à noter que le Cr^{+6} d'origine anthropique et se transforme naturellement Cr^{+3} .

Le chrome (III) forme en solution des sels stables avec la majorité des anions ; il forme des complexes avec la plupart des ligands donneurs d'électrons tels que l'eau, l'ammoniaque et d'autres ligands organiques contenant des atomes donneurs d'électrons (O, N, S...etc.) comme les acides aminés. Les complexes du chrome formé ont une tendance d'être absorbés par les matières solides et des composés macromoléculaires, diminuant de ce fait la mobilité et la disponibilité de Cr^{3+} dans les eaux. Le tableau regroupe quelques propriétés physico-chimiques du chrome.

Numéro atomique	24
Structure cristalline	Cubique centré
Masse volumique (g/cm^3) à 20°C	7.19
Masse atomique (g/mol)	51.9986
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Rayon atomique A°	1.66
Volume molaire (Cm^3/mol) à 20°C	7.23
Electronégativité	1.66
Énergie de première ionisation (KJ/mol)	652.9
Énergie de fusion (KJ/mol)	16.9
Énergie de vaporisation (KJ/mol)	344.3
Pression de vapeur (Pa)	990(1856.85°C)

Point de fusion °C	1907
Point d'ébullition °C	2671
Conductivité électrique S·m ⁻¹	7.74 * 10 ⁶
Conductivité thermique à 0-100°C W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	93.7

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques du chrome

I.2.3. Spéciation et réactivité chimique du chrome dans l'environnement

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

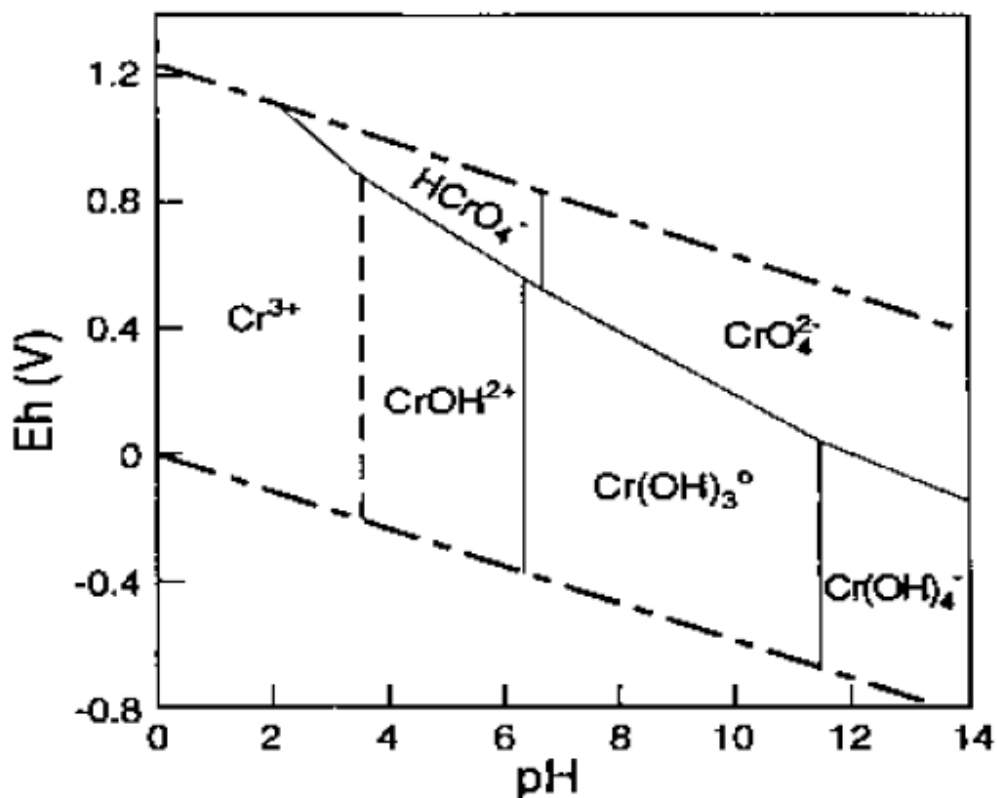


Figure I.1 Diagramme potentiel du chrome.

La figure I.1 représente le diagramme de spéciation E-pH généralisé pour le chrome en milieu aqueux. Le chrome peut exister sous les degrés d'oxydation allant de 0 à (+VI). Cependant, dans les systèmes environnementaux le Cr(III) est considéré comme la forme la plus stable.

I.2.4. Chrome hexavalent

Le chrome hexavalent (Cr(VI)) est un oxydant très puissant, on le retrouve sous des formes d'oxo-anions qui sont très solubles dans l'eau et qui répondent aux équations suivante selon le pH du milieu [10].



La figure I.1 montre qu'à faibles valeurs de pH, proche de 0, H_2CrO_4 et l'espèce dominant alors qu'entre 0 et 5.9 environ, c'est l'espace anionique HCrO_4^- qui est majoritaire. Pour des pH > 6, l'ion chromate CrO_4^{2-} est le prédominant. Etant donné qu'on ne retrouve pas de pH proche de 0 dans les matrices environnementales, seuls les espèces anioniques. HCrO_4^- et CrO_4^{2-} sont présentes dans les systèmes naturels. Au de 0.01M environ (520mg/l^{-1}), on observe la dimérisation du chromate CrO_4^{2-} [11] en bichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ surtout à de faibles valeurs de pH [19,20] (équations I-3 et I-4):



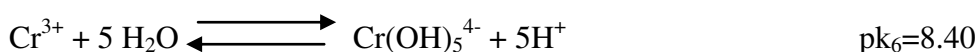
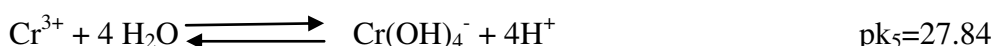
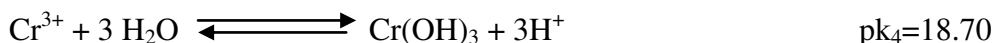
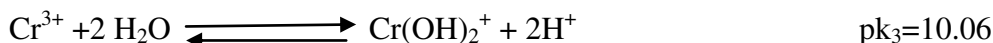
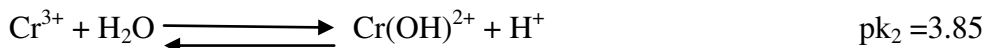
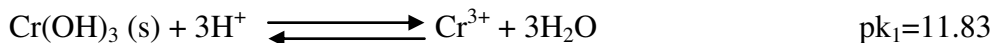
Dans les eaux polluées par le chrome (VI), l'ion chromate prédominant, pour une concentration en ion CrO_4^{2-} de l'ordre de 5mg/l à pH égal à 7, l'équation I-4 donne un rapport $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] / [\text{CrO}_4^{2-}]$ de 0.04.

C'est pour cette raison que la chimie de l'environnement se limite souvent à l'étude de l'ion chromate plutôt que à celle de l'ion dichromate. La solubilité des sels du chrome(VI) dans l'eau peut être très importante, elle dépend de plusieurs paramètres tel que le cation auquel il est associé, la concentration est le pH. Ainsi, le chromate de potassium K_2CrO_4 présente une solubilité de 38.96 g/l à 20°C [12].

I.2.5. Spéciation du chrome (III) en solution

L'ion chromique Cr^{3+} s'hydrolyse très facilement pour produire principalement les espèces suivantes : $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, et $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ [9].

Les équilibres correspondant à ces différentes formes peuvent être représentés par les réactions suivantes:



A partir de ces équilibres et des valeurs de constantes correspondantes, Lyva-Ramos et coll [13] ont établi en solution aqueuse le diagramme de spéciation de Cr(III) en fonction de pH (Figure I.2).

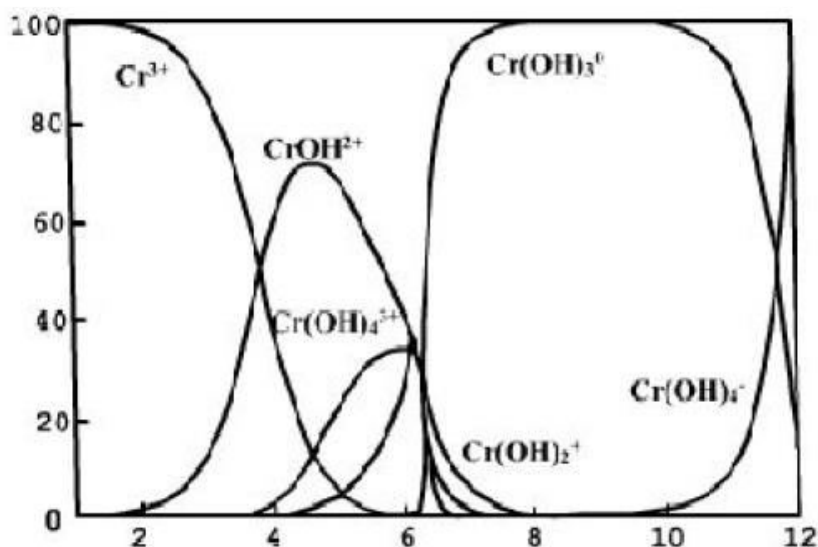


Figure I.2. : Diagramme de spéciation du chrome (III) en fonction du pH.

I.3. Toxicité du chrome (VI)

Le chrome sous la forme trivalente et à l'état de trace est un oligo-élément, il intervient dans diverses réactions biochimiques du métabolisme des lipides. Et des lipides principalement l'absorption excessive du chrome (III) peut aussi provoquer des problèmes de santé tout comme des perturbations du métabolisme en l'occurrence le diabète. Par contre, le chrome (VI) est très toxique et présente diverses conséquences sur la santé, sur la

faune et la flore même, à de faibles concentrations. En faible quantité, le chrome sous sa forme trivalente est indispensable pour la vie humaine, par contre, une exposition répétée et régulière au chrome hexavalent peut induire une toxicité aigüe et grave pour la santé [8].

Les principales nuisances provoquées par le chrome hexavalent sont les phénomènes allergiques, les éruptions cutanées, les ulcères d'estomac et les effets cancérigènes [14].

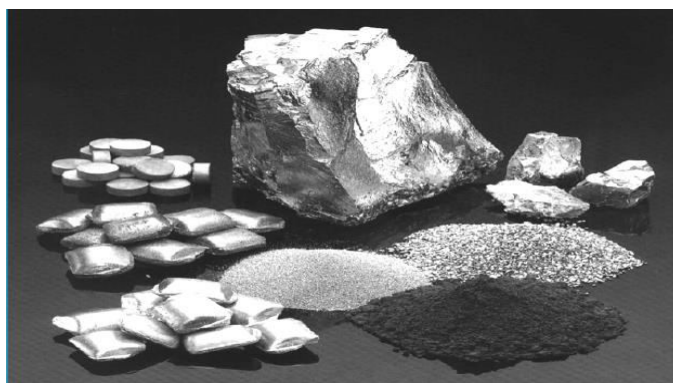


Figure I.3: Image représentant une photographie du chrome métallique.

I.4. Applications du chrome

Le chrome trouve plusieurs applications industrielles et joue un rôle important à savoir [15] :

I.4.1. Dans le secteur métallurgique

En métallurgie pour améliorer la résistance à la corrosion et rajouter un fini brillant :

- Comme constituant d'alliage (par exemple dans l'acier inoxydable),
- Dans le plaquage au chrome (chromage),
- Dans l'aluminium anodisé.

I.4.2. Dans l'industrie réfractaire

L'industrie des matériaux réfractaires fait usage de la chromite à forte teneur en aluminium. Et à teneur relativement faible en fer et en silice. Les réfractaires à base de chrome sont utilisés dans une variété de matériaux verre, ciment briques réfractaires pour hauts fourneaux, aciers et alliages au fer nickel.

I.4.3. Dans l'industrie chimique

Actuellement, soixante-dix composés du chrome ont une utilisation commerciale, seuls quelques-uns sont produits en grande quantité et on les rencontre dans les domaines suivants :

I.4.3.1. Le tannage

Introduit au milieu du XIX^e siècle, il est fondé sur la tendance de Cr (III) à former des complexes stables avec les protéines.

Cette réaction rend le cuir résistant aux attaques bactériennes et augmente sa stabilité dans l'environnement ambiant. Les sulfates basiques de chrome utilisés sont produits directement à partir de bichromate de sodium ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

I.4.3.2. Les colorants (pigments, teintures)

Les chromates et les oxydes sont utilisés dans les colorants les peintures. Au début de XIX^{ème} siècle, le chromate de plomb, d'un jaune vif, bien opaque et résistant à la lumière, est utilisé comme pigment, ses couleurs vont du jaune vert au jaune orangé mais ont l'inconvénient d'être toxiques.

I.5. Avantages et inconvénients du chrome

I.5.1. 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 adhérence surtout sur acier [16].

I.5.2. 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 cancérigènes, le chrome cause également 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 [17].

Références bibliographiques

- [1] I. Ait khaldoun. Optimisation du transport des cations Cu(II), et Cd(II) par le tri-n-butylphosphate (TBP) à travers les membranes d'affinité. Mémoire de magister. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.2011.
- [2] A. Boudaa. Récupération et séparation du système Co (II)/Ni à partir des solutions chlorhydriques. Mémoire de magister. Université Houari Boumediene (USTHB)-Alger.2012.
- [3] Al Zoubi W., Kandil F, Chebani M.K. Arabian Journal of chemistry, 2011 doi :10.1016/j. arabjc.2011.06.023
- [4] S. Almi, R. Benakcha, D. Barkat. Extraction behavior of copper (II) with salicylideneaniline and salicylidene toluidine isomers in chloroform from sulfate medium. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-organic, and Nano-Metal, Chemistry, 2015,46, 274-279.
- [5] M.D. Hurwitz.US Parent 2, 582,128. Chem. Abstr, 1952,46,8146
- [6] M. A. Didi, A.R. Sekkal, D.villemin . Procédés de pollution par extractions sur membranes liquides supportées et liquide-liquide du chrome (III) en milieu chlorure avec l'acide di-2-ethylhexyl-phosphorique et l'oxyde de trioctyl-phosphine-bas sur leur mélange synergique.Université de Tlemcen,Université de France.2006.
- [7] K. Anarakdim.Modélisation et optimisation du procédé d'Extraction du chrome Hexavalent par Membranes liquides émulsionnées. Mémoire de master. Université A. Mira.Bejaia.2013.
- [8] A.Ababsa. Elimination des métaux lourds par complexation-Ultrafiltration. Etude expérimentale de l'ultrafiltration. Mémoire de magister. Université Mohamed Chérif Messaadia Souk Ahras. 2013.
- [9] Gokce C, Gup R. synthesis, characterization and DNA interaction of new copper(II) complexes of Schiff base-arylhdrazones bearing naphthalene ring.Journal. of photochemistry and photobiology. B, Biology, 2013, 122, 15-23
- [10] E. Nieboer, A. A. Jusys, Biologic chemistry of chromium. In: Nriagu J.O., Nieboer E. (Eds.), chromium in natural and humain environments. John wileyet sons New York, (1988) 21-81.
- [11] C. F. Jr. Baces, R. E. Messmer, the hydrolysis of cations. John wileyetSons, New York (1986).

- [12] P. Pascal, Combinaison du chrome avec l'oxygène. In : P. Pascal, chrome, complexes du chrome, Molybdène-Nouveau Traité de chimie Minérale, Tome XIV, Paris : Masson, (1959) 167-310.
- [13] D. Barkat M. kameche, Tayeb A, Benabdellah T, Derriche Z. Ionic strength effect on the liquid-liquid extraction of zinc(II) and cadmium(II) from sulphate medium by 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one in chloroform. Phys. Chem. Liq., 2004, 42,53-61
- [14] A. Alidi, Etude de l'élimination de chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse de doctorat. Université Mohammed V-Agdal Rabat.Maroc.2006
- [15] L. Jeam, Mobilisation du chrome et du nickel à partir des sols contaminés en présence d'un complexant. Thèse doctorat. Université de Limoges.2007.
- [16] D.Begrache, Elaboration de membranes d'affinité pour la récupération du chrome hexavalent. Thèse de Magister. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ozou. 2011.
- [17] D. Samak, Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base de l'argile. Thèse de doctorat. Ecole Doctorat Terre Univers et Environnement.Bamako.2008.

CHAPITRE II

Généralités sur l'extraction liquide-liquide et les membranes

II. Généralités sur l'extraction liquide-liquide et les membranes

II.1. Extraction liquide-liquide

II.1.1. Définition

L'extraction liquide-liquide appelée aussi extraction par solvant, est une méthode physico-chimique de séparation et de concentration d'éléments chimiques. Elle est basée sur la distribution d'un soluté métallique A entre deux phases liquides non miscibles dont l'une est aqueuse et l'autre organique. La phase organique constituée par un ou plusieurs extractants dissous dans un diluant est encore appelée solvant. C'est une méthode de choix qui permet de résoudre plusieurs problèmes de séparation et de purification des métaux grâce à son efficacité et sa sélectivité [1].

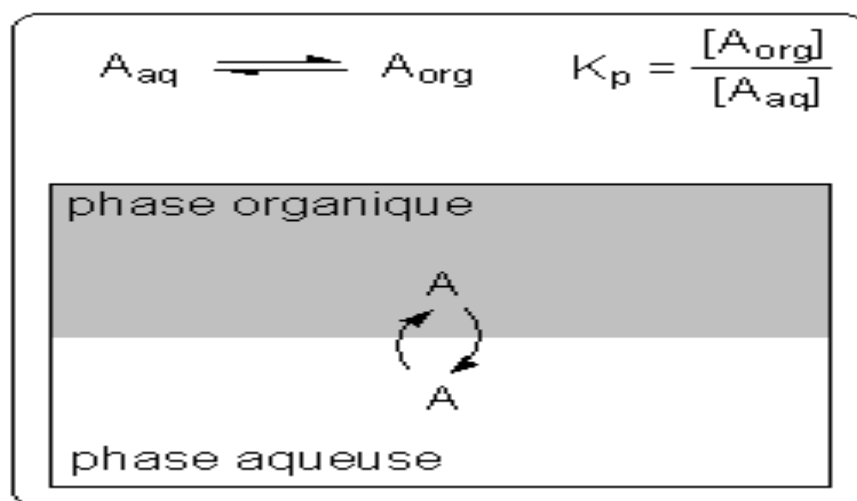


Figure II.1: Équilibre de partage d'un soluté A entre deux phases liquides Non-miscibles (aqueuse et organique).

II.1.2. Paramètres d'extraction

L'extraction est conditionnée par différents paramètres physiques tels que la température et l'agitation, et dépend aussi d'un certain nombre de paramètres chimiques liés à la phase organique (concentration et nature de l'extractant, nature du diluant) et la phase aqueuse (concentration et nature des ions métalliques) [2].

□ *Choix du diluant*

Les extractants sont généralement des composés organiques à poids moléculaires élevés ou des liquides visqueux ou même solides. Ils doivent être dissous dans un diluant organique qui devra avoir les propriétés suivantes :

La plupart des diluants organiques utilisés en extraction liquide-liquide sont exempts d'atomes fortement donneurs, ainsi ils ne forment pas de liaisons de coordination avec le métal. On peut les classer, suivant leur nature :

- a) Non polaire (hydrocarbures aliphatiques) ;
- b) Polaire et polarisable (hydrocarbures aromatiques halogénés) ;
- c) Non polaire mais polarisable (hydrocarbures aromatiques, halocarbures) ;
- d) polaire, polarisable et susceptible d'établir des liaisons hydrogène (CHCl_3); ils peuvent agir à travers des forces dispersives, d'interactions de dipôles et parfois à travers des liaisons Π ou H.

Ce diluant doit avoir une grande inertie chimique, une faible volatilité et une densité suffisamment différente de celle de l'eau pour permettre une bonne séparation des phases. Les solvants les plus utilisés sont : les alcools volumineux, les composés substitués chlorés et les solvants polaires de grande constante diélectrique [3].

□ *Choix de l'agent extractant*

Le choix de l'extractant est une opération très délicate. Celui-ci doit répondre à plusieurs critères parmi lesquels on cite :

- Une très bonne stabilité chimique vis-à-vis des milieux réactionnels rencontrés au cours des différentes opérations d'extraction, de reflux et de réextraction ;
- Une solubilité élevée du complexe extractant-métal dans la phase organique ;
- Une grande sélectivité vis à vis du soluté à extraire. Le facteur de séparation ou coefficient de sélectivité peut atteindre des valeurs de 10^4 à 10^6 , impossibles à atteindre par d'autres procédés de séparation, c'est le cas des produits de fission de l'uranium irradié par extraction au tri-n-butyl phosphate.
- Une forte capacité d'extraction, caractérisée par des valeurs élevées des coefficients de distribution (rapport de la concentration du soluté en phase organique, à sa concentration dans la phase aqueuse);
- un faible coût; une faible toxicité; des vitesses d'extraction et de réextraction rapides.

II.1.3. Types d'extraction liquide-liquide

La formation des complexes métalliques électriquement neutres (et lipophiles) est nécessaire au transfert de phase. Elle peut être obtenue grâce à une interaction chimique entre l'ion métallique et la molécule organique extractante. Selon la nature chimique de

l'extractant et le type d'interaction, on classe les phénomènes d'extraction en quatre catégories [4].

- ✓ Extraction par solvatation (extractant neutre).
- ✓ Extraction par échange de cations (extractant acide).
- ✓ Extraction par échange d'anions (extractant basiques).
- ✓ Extraction par chélation (agent chélateur).

II.1.4. Loi de distribution - Constante de distribution.

Le partage d'une espèce M entre deux phases liquides non miscibles, mises en contact par agitation, implique l'égalité des potentiels chimiques μ de M entre les deux phases:

$$\mu_{M(aqu.)} = \mu_{M(org.)}$$

Les indices aqu. et org. Désignent respectivement les phases aqueuse et organique.

Par définition,

$$\mu_{M(aqu.)} = \mu_{M(aqu.)}^{\circ} + RT \log a_{M(aqu.)}$$

$$\mu_{M(org.)} = \mu_{M(org.)}^{\circ} + RT \log a_{M(org.)}$$

- a : activité thermodynamique de M dans la phase aqueuse et organique.

- μ_{M}° : potentiel chimique standard de M dans la phase aqueuse et organique.

A l'équilibre d'extraction :

$$\mu_{M(aqu.)} = \mu_{M(org.)} \Leftrightarrow a_{M(org.)} / a_{M(aqu.)} = e^{+\Delta U^{\circ} / RT} = P_M \quad (1.1)$$

La loi (1.1), dite loi de distribution (loi thermodynamique), implique qu'à la température et pression constante, le rapport $a_{M(org.)} / a_{M(aqu.)}$ soit constant à l'équilibre.

$$a_{M(org.)} / a_{M(aqu.)} = P_M \quad P_M \text{ est la constante de distribution}$$

Dans chaque phase, l'activité thermodynamique « a » est liée à la concentration

« C_M » par la loi de Bertholet Nernst :

$$a_M = f_M \cdot C_M \quad f_M: \text{facteur d'activité}$$

On a:

$$P_M = f_{M(\text{org.})} \cdot C_{M(\text{org.})} / f_{M(\text{aqu.})} \cdot C_{M(\text{aqu.})} = e^{+\Delta U^0} / RT \quad (1.2)$$

La détermination de la constante de distribution P_M pourra être réalisée :

- Si l'on connaît les facteurs d'activités (calculés par la loi de Debye-Huckel pour les solutions électrolytiques [5] ;
- Si l'on travaille avec des solutions diluées (alors $f_M \rightarrow 1$, $f_M \approx 1$).

Cependant, si on travaille à force ionique constante dans la phase aqueuse, P_M peut être alors intégré dans une constante conditionnelle P'_M ($f_M \rightarrow 1$)

$$\text{Alors :} \quad P'_M = C_{M(\text{org.})} / C_{M(\text{aqu.})} \quad (1.3)$$

II.1.5. Coefficient de distribution D_M .

Les relations (1.2) et (1.3) ne sont valables que si le soluté se trouve sous la même forme chimique dans les deux phases. Comme cela est rarement le cas, un paramètre plus utile est alors utilisé ; le coefficient de distribution D_M .

$$D_M = \sum C_{M(\text{org.})} / \sum C_{M(\text{aqu.})}$$

$\sum C_M$: concentration totale du métal sous toutes ses formes dans la phase aqueuse où Organique.

II.1.6. Rendement ou efficacité de l'extraction (E_M)

L'extraction liquide-liquide d'une espèce peut être exprimée par son efficacité ou le taux de cette espèce extraite en phase organique et s'exprime en pourcentage (%).

$$\begin{aligned} E_M &= 100 C_{M(\text{org.})} \cdot V_{M(\text{org.})} / (C_{M(\text{org.})} \cdot V_{M(\text{org.})} + C_{M(\text{aqu.})} \cdot V_{M(\text{aqu.})}) \\ &= 100 D_M / (D_M + (V_{M(\text{aqu.})} / V_{M(\text{org.})})) \end{aligned}$$

Dans le cas où les volumes des deux phases sont égaux ($V_{M(\text{aqu.})} / V_{M(\text{org.})} = 1$):

$$E_M = 100 D_M / (D_M + 1)$$

II.1.7. Facteur de séparation (α_{MN})

Le coefficient de sélectivité ou le facteur de séparation (α_{MN}) de deux espèces métalliques M et N est défini comme étant le rapport de leurs coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions.

$$\alpha_{MN} = D_M / D_N$$

On obtiendra une séparation d'autant plus efficace que la valeur de α_{MN} est différente de l'unité. Cette condition n'est valable que si les valeurs D_M et D_N ne sont pas très élevées.

II.1.8. Applications de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation et de purification efficace et économique. Elle est utilisée avantageusement pour la purification des métaux à partir de leurs minerais et pour la séparation d'éléments métalliques de propriétés chimiques voisines.

Elle a trouvé des applications industrielles dans de divers domaines tant minéraux qu'organiques. On peut citer [6]:

- Industrie nucléaire, l'application à la séparation et la concentration d'éléments radioactifs (l'uranium, le thorium, le radium et le plutonium)
- Récupération de traces d'éléments précieux ou toxiques dans les effluents industriels Citons le procédé Truex utilisé dans la séparation des actinides et des terres rares par des extractants chélatants ;
- Industrie chimique, récupération des esters en utilisant l'alcool d'estérification comme agent d'extraction
- Production d'acide phosphorique très pur, utilisé par les industries alimentaires et pharmaceutiques ou pour la préparation des détergents ;
- Membranes liquides (simplification des procédés hydrométallurgiques et modélisation) ;
- En biologie, citons l'exemple du transport des alcalins et alcalino-terreux par des ionophores synthétiques.

II.1.9. Inconvénients de l'extraction liquide-liquide

- Nécessite de grands volumes de solvants.
- Le solvant ne doit pas être miscible avec l'eau.
- Difficile à automatiser [7].

II.2. Aperçu sur les procédés membranaires

II.2.1. 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 permet [8]. La représentation schématique exposée par la figure II.2

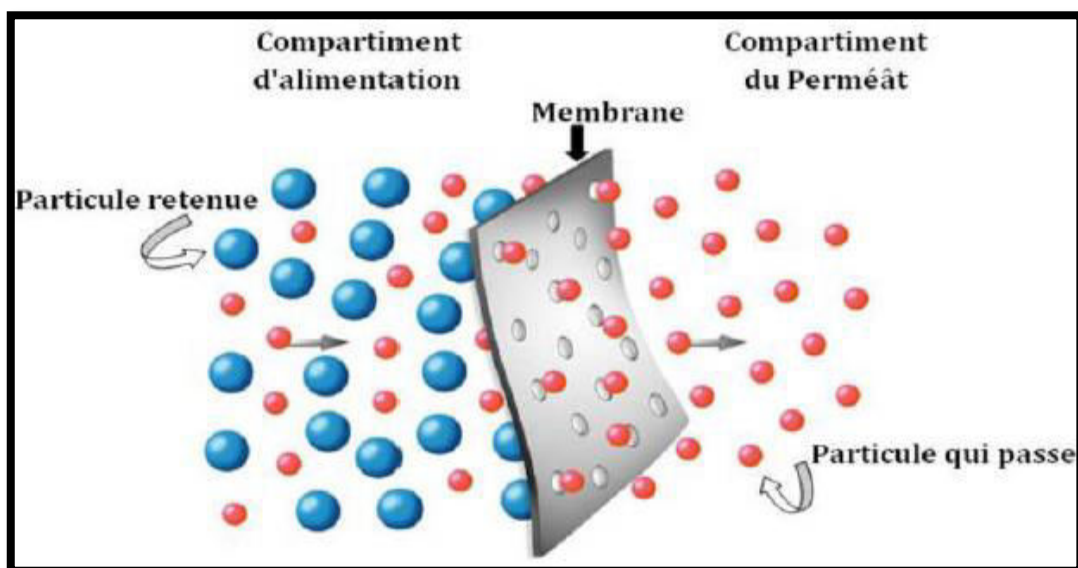


Figure II.2. : Schéma d'une membrane sélective.

II.2.2. Choix des membranes liquides

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 :

- ✚ Etre 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.

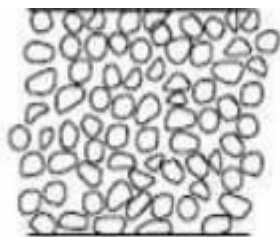
Avoir une densité différente par rapport à celle de l'eau, afin que la phase aqueuse et la phase organique puissent se séparer par simple décantation

II.2.3. Structures des membranes

Les membranes perméables sont actuellement classées en quatre catégories, correspondant approximativement à leur structure, au mécanisme du transport ; et à leur domaine d'utilisation. On peut les classer comme suit :

Membranes symétriques

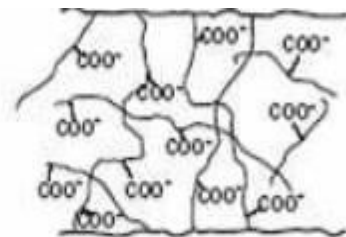
Membrane isotropique microporeuse



Membrane non poreuse dense



Membrane chargée électriquement



Membrane asymétrique ou anisotropes

Membrane liquide supportée (MLS)

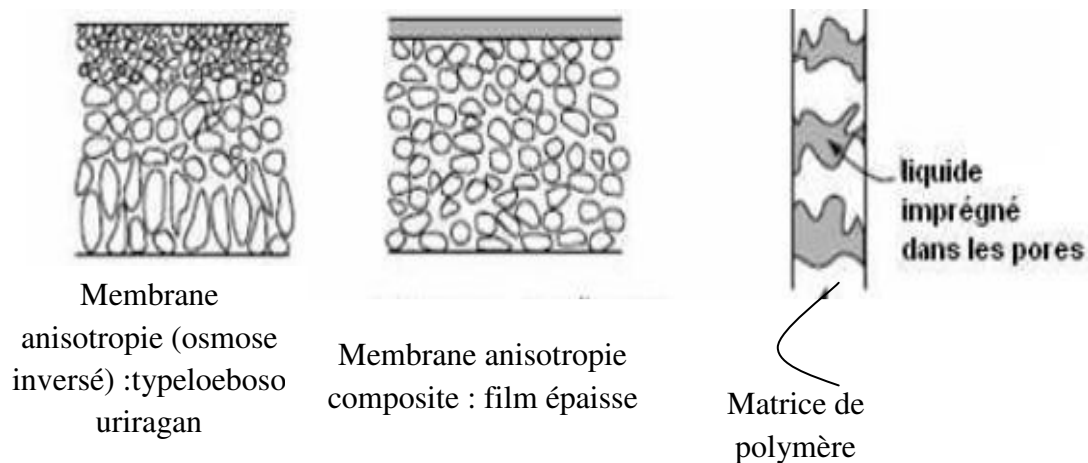


Figure II.3 : Différents types de membranes.

II.3. Type des membranes

On distingue trois catégories de membrane, qui sont : les membranes solides, les membranes liquides et les membranes polymère à inclusion [9].

II.3.1. Membranes solides

Il existe une grande diversité de membranes solides dont on cite quelques unes :

- *Membrane organiques*
- *Membrane minérales ou inorganiques*
- *Membrane composites*
- *Membrane échangeuses d'ions (MEI)*

II.3.2. Membranes liquides

Cette technique d'extraction avec des membranes liquides est relativement récent. L'avantage des membranes liquides réside dans la possibilité d'utiliser des extracteurs spécifiques permettant une sélectivité importante même pour des espèces de même taille et de même charge.

Il existe trois type de membranes liquides : volumique, émulsion et supportée [10]

II.3.2.1. Membranes liquides épaisses ou volumiques (MLV)

Ce type de membrane liquide est le plus utilisé à l'échelle du laboratoire car il est simple à mettre en œuvre c'est un outil fondamentale pour l'étude théorique du phénomène de transport. Le principe consiste à mettre en contact une solution organique avec deux solutions aqueuses. L'étude du transport se fait au moyen du dispositif pont de schulmann (tub U) (Figure II.4.a). Burgard et son équipe, ont modifié ce système en utilisant un cylindre tournant (Figure II.4.b). Dans ce type de système, le volume de la phase membranaire est important par rapport aux phases d'alimentation et réceptrice ce qui nécessite l'utilisation d'une quantité considérable de l'agent transporteur [10].

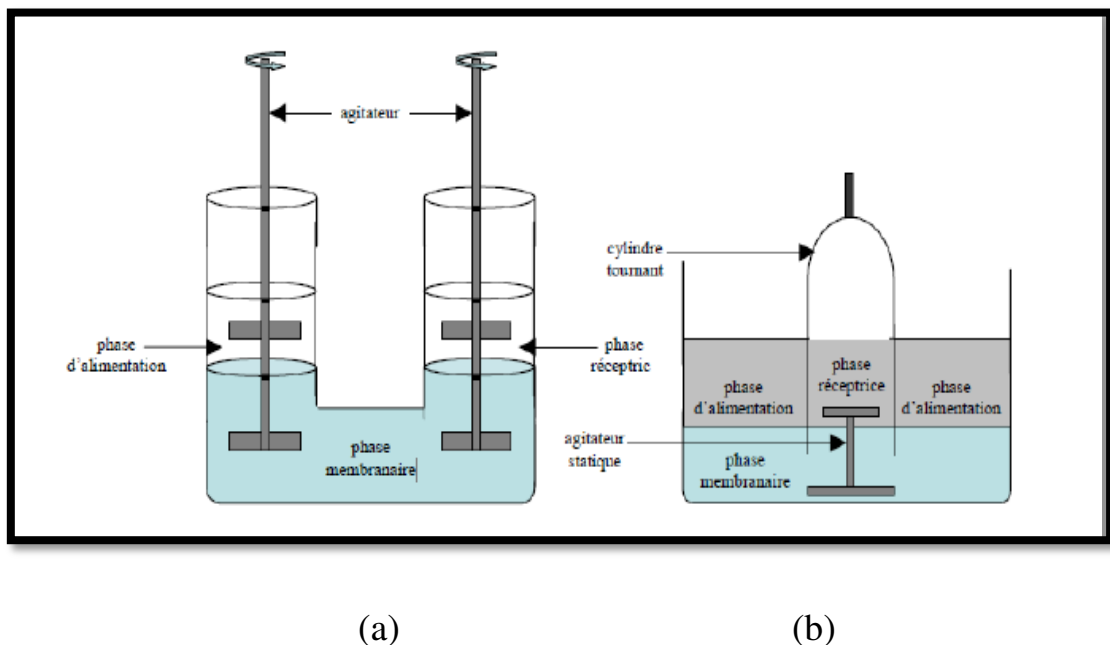


Figure II.4 : Exemple d'une membrane liquide épaisse. A pont de schulmann (tub en U), B Cellule avec une cloche tournante [10].

II.3.2.2. Membranes liquides supportées (MLS)

Une membrane liquide supportée est un système constitué d'un support polymère microporeux inerte ou 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 (Figure II.5)

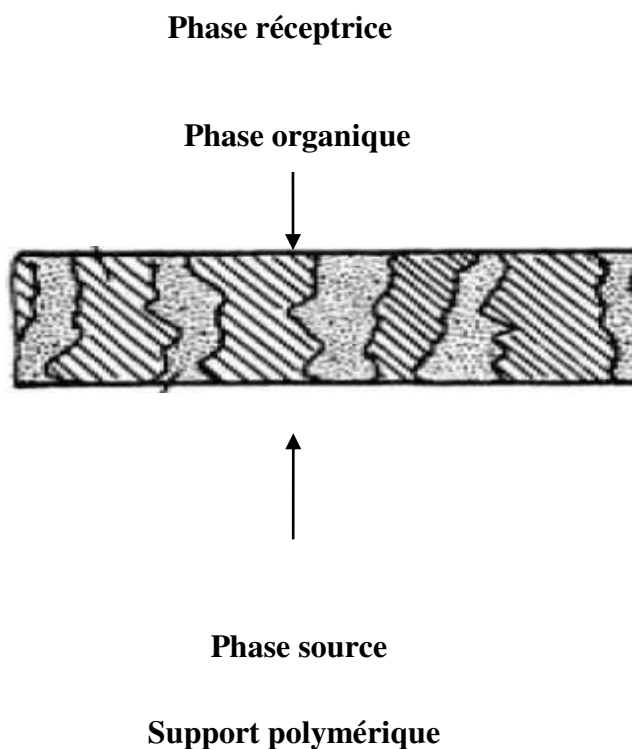


Figure II.5: Membrane liquide supportée.

Elles sont applicables à la séparation et à la concentration de métaux toxique à partir de solution aqueuse diluées.

Elles ont fait l'objet de plusieurs études comme exemples nous citerons la séparation et la récupération des platines et du rhodium par l'acide phosphorique Bis (2-éthylhexyl) comme transporteur aussi dans le transport des cations métalliques tel que le cadmium [11].

II.3.2.3. Membranes liquides émulsionnées (MLE)

Ce type de membrane a été développé en 1968 et parmi les travaux réalisés, nous pouvons citer la récupération des métaux comme le zinc, le nickel, le palladium et le cuivre [12].

L'application de ce type de membrane est due à l'émulsion qui se forme entre une solution aqueuse (phase réceptrice) et une solution organique contenant un tensioactif et un extractant dissous. L'ajout du tensioactif permet l'obtention d'une émulsion. Cette dernière est mis en contact avec une deuxième phase aqueuse (phase d'alimentation). Le transfert des constituants se fait de l'extérieur de l'émulsion vers l'intérieur [13].

Ce type de membrane est appliqué dans le cas de la récupération de polluants organiques ou inorganiques, des éléments radioactifs et des métaux rares.

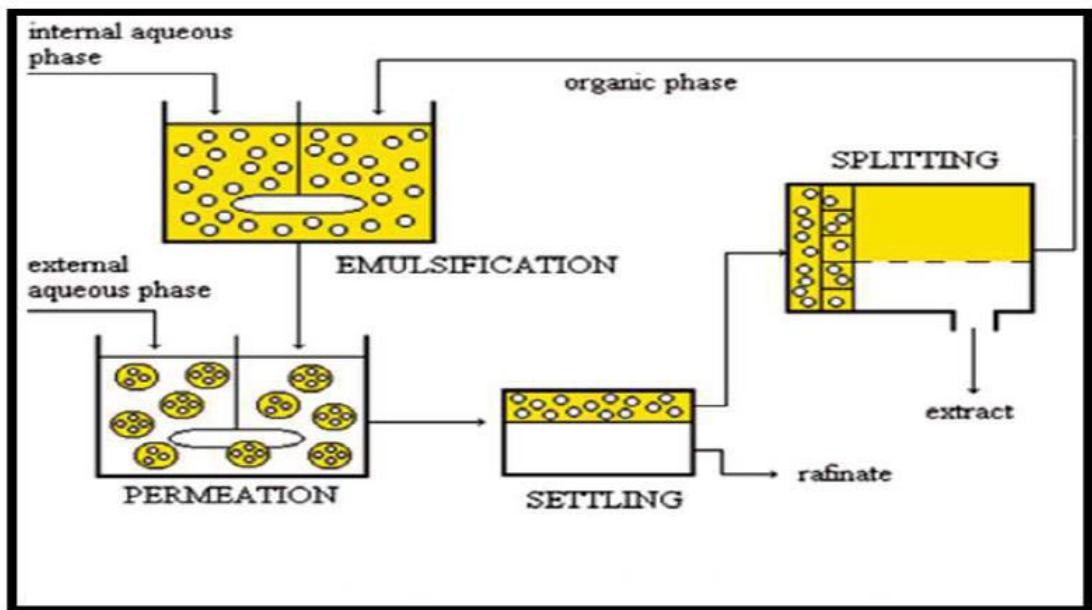


Figure II.6: Processus d'une membrane liquide émulsionnée

a) Principe de la technique de membrane liquide émulsionnée

Cette technique est composée de trois étapes consécutives. Elle peut être réalisée en régimes discontinu (figure II.6) et continu (Figure II.7) [14].

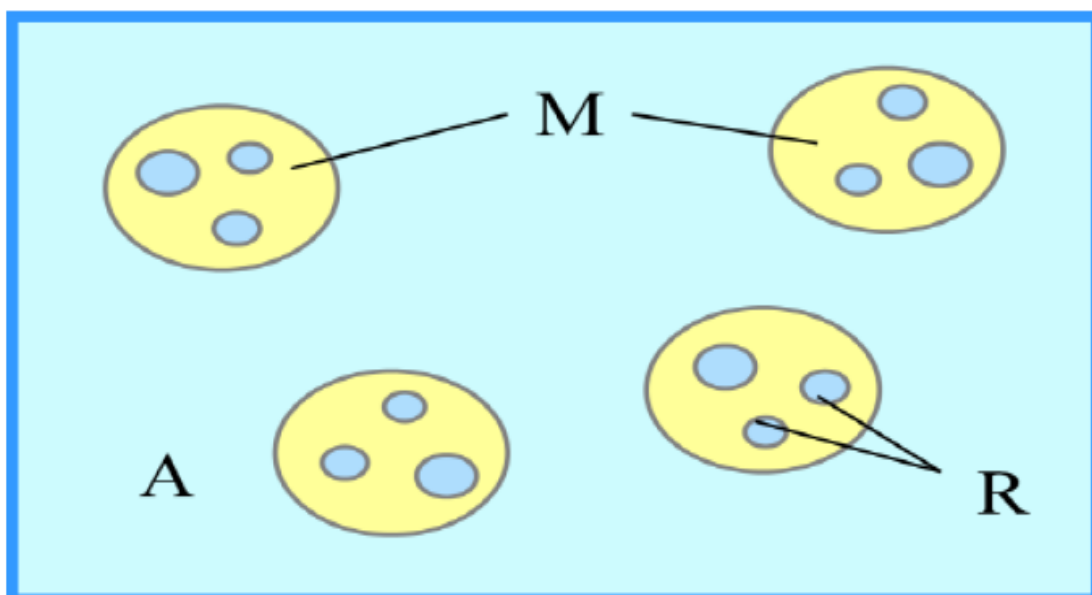


Figure II.7: Principe d'une membrane liquide émulsionnée.

b) Formation d'une émulsion R-M

L'émulsion R-M (phase réceptrice membrane liquide) est formée dans une cuve agitée où la phase continue est la membrane liquide et la phase dispersée est la phase réceptrice R. Cette étape exige l'utilisation de tension active, dans certains cas jusqu'à 4-5% (Vol). Cette opération permet la formation de microgouttelettes de phase réceptrice. Dans la phase organique de diamètre moyen compris entre 1 et 10 μm

c) Pertraction

On introduit l'émulsion obtenue dans l'étape précédente dans une cuve agitée mécaniquement et contenant l'alimentation ou la phase à raffiner A.

L'agitation entraîne la formation de globules de phase organique enfermant les microgouttelettes de phase réceptrice R. Ces échanges allant de 100 à 1000 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$.

• Destruction des globules et séparation des phases aqueuse et organique (R et M) :

L'objectif de cette dernière étape est la séparation de la phase réceptrice R enrichie en soluté, de la phase organique M. Cette séparation se déroule dans la cuve de préparation ou dans troisième contacteur. Cette étape est souvent l'étape limitante de technique à cause de la grande stabilité des émulsions. La destruction des émulsions se fait par voies chimique, thermique ou électrique.

Le temps de contact nécessaire et la condition (tensioactif, volume, type de contacteuretc.) à respecter pour chacune des étapes sont spécifiques pour chaque système triphasique. Malgré les difficultés de mise en œuvre que présente cette technique, elle reste néanmoins la plus utilisée pour son efficacité. Le principal inconvénient des membranes liquides à double émulsions est lié à la stabilité de l'émulsion.

II.3.3. Instabilité des membranes liquides

Malgré les avantages qu'elles représentent, les membranes liquides sont considérées comme des systèmes à durée de vie limitée car elles souffrent d'un manque de stabilité qui peut être affectée par la composition des membranes (le type de support polymérique et le rayon de ses pores, le solvant). En général, le manque de stabilité des membranes liquides peut être attribué à [15,16] :

- ✓ La différence de pression dans la membrane ;
- ✓ La perte de la phase organique par expulsion des pores du support ;

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

Les Principaux avantages et inconvénients des différentes techniques membranaires sont illustrés dans le tableau II.1

Techniques	Avantages	Inconvénients
Membranes liquides épaisses ou volumiques (MLV)	-Surface d'échange connue et constante -Régime de fonctionnement stable -Possibilité de régulation des débits -Durée de vie importante (10 ³ heures) - Applicables pour des solutions diluées et concentrées	-Faible surface spécifique d'échange -Membrane épaisse et flux de matière relativement faible
Membranes liquides à émulsion (MLE)	-Surface spécifique importante -Flux de matière important -Faible sensibilité aux impuretés solides	- Difficultés de formation et de destruction des émulsions -Nécessite l'utilisation de tensioactifs -Durée de vie courte (osmose coalescence)
Membranes liquides supportées (MLS)	-Surface d'échange connue et constante - Possibilité de régulation de débits -Durée de vie importante (10 ² heures)	-Régime de fonctionnement instable -Pertes de charge importantes -Efficaces uniquement pour les solutions diluées
Membranes polymères plastifiées (MPP)	-Très stable que les MLS -Le transporteur est immobilisé dans la matrice de la membrane avec le plastifiant qui empêche toute fuite de ce dernier dans les deux phases aqueuses.	-Flux est faible

Tableau II.1 : Principaux avantages et inconvénients des différentes Techniques membranaires.

II.4. Membranes polymères à inclusion ou plastifiées (MPI)

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

L'intérêt autour des MPI s'est intensifié considérablement ces dernières années en conséquence, le nombre de travaux de recherche a augmenté exponentiellement, comme le montre la figure II.8

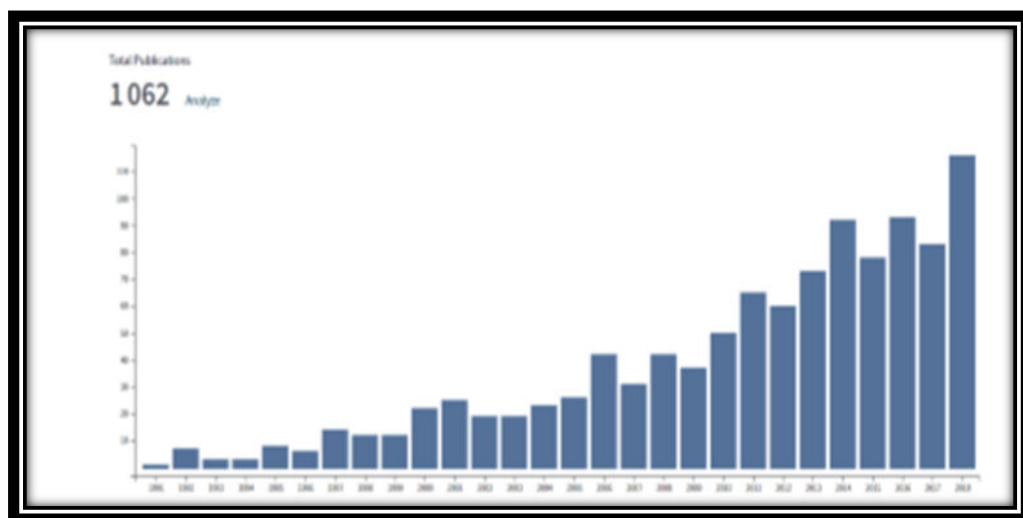


Figure II.8 : Evolution des articles publiés sur les membranes polymères à inclusion. (Compris revues) du 1967 jusqu'à 2018 ISI WEB of Knowledge.

II.5. Transport facilité à travers les membranes liquides

II.5.1. Principe

Une membrane liquide est une phase organique non miscible à l'eau dont le cœur de la phase est liquide, elle sépare deux milieux aqueux et se comporte comme une barrière semi-perméable la migration d'un ou plusieurs solutés contenus dans la phase aqueuse (phase source) (phase I) ver la phase aqueuse réceptrice (phase II).

La combinaison d'une complexation à la première interface (phase I membrane) et une décomplexation à la dernière interface (membrane phase II) ceci permet de proposer un mécanisme inspiré du modèle du double film comprenant les étapes suivantes [17].

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

II.5.2. Type de transport

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

- ✓ Transport passif (simple)
- ✓ Transport couplé

A/ Transport passif (simple)

C'est un transport qui suit le gradient de concentration de la molécule transportée et qui ne consomme pas d'énergie ce transport s'arrête lorsque les concentrations de l'espèce transportée dans les deux phases d'alimentation et de réceptrice sont identique. Les molécules à transporter traversent la membrane par diffusion simple [18].

Ce type de transport ne fait intervenir que les propriétés physiques de la membrane, c'est à-dire, il n'y a pas d'intervention de substances facilitantes, appelées transporteurs ou extractants, pour faciliter le transport des espèces.

B/ Transport couplé

Dans un transport couplé, la phase d'alimentation contient deux solutés qui sont capable de former un complexe dans la phase membranaire. Le transport couplé peut se faire soit par Co-transport, soit par contre-transport afin de maintenir l'électro neutralité dans la membrane.

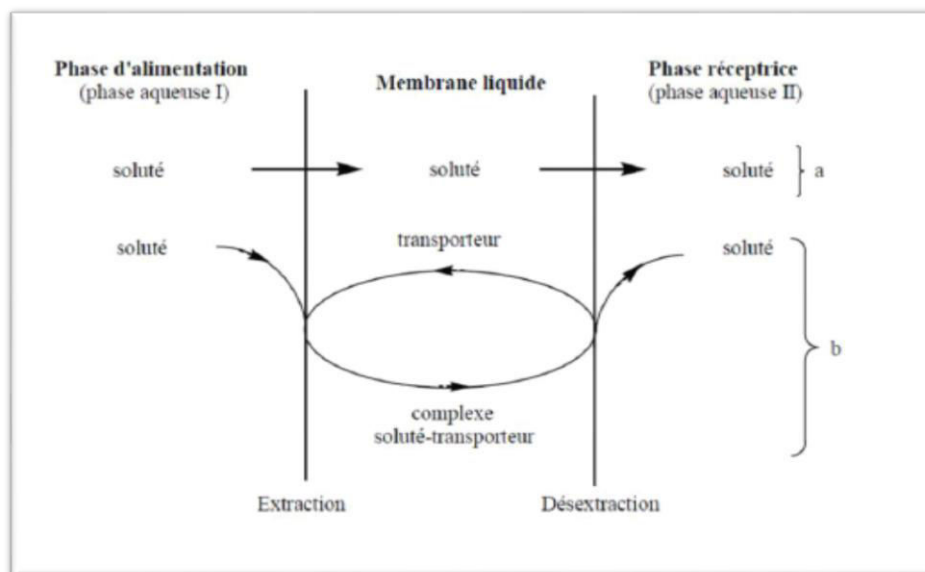
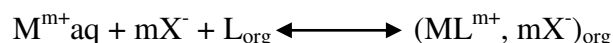


Figure II.9 : Transport facilité couplé et transport facilité passif à travers une membrane liquide

B.1/ Le Co-transport couplé

Si une paire d'ions de type (M^{m+}, mX^-) se trouvant initialement dans la phase d'alimentation, diffuse jusqu'à la phase membranaire, elle sera complexée et extraite d'une façon réversible par l'extractant. Dans ce cas, le Co-transport (Co-transport couplé) est observé.

Ce type de transport s'applique aux ligands neutres, le cation est accompagné par anion (contre-ion).



Le Co-transport couplé est particulièrement intéressant lorsque la phase d'alimentation peut être chargée avec l'anion X^- . Ce dernier est fourni par un sel M_1X dont le cation n'est pas reconnu par l'extractant. La force motrice du transport est alors la différence de concentration en X^- entre le compartiment d'alimentation et celui d'épuration. Le cation et l'anion migrent dans la même direction.

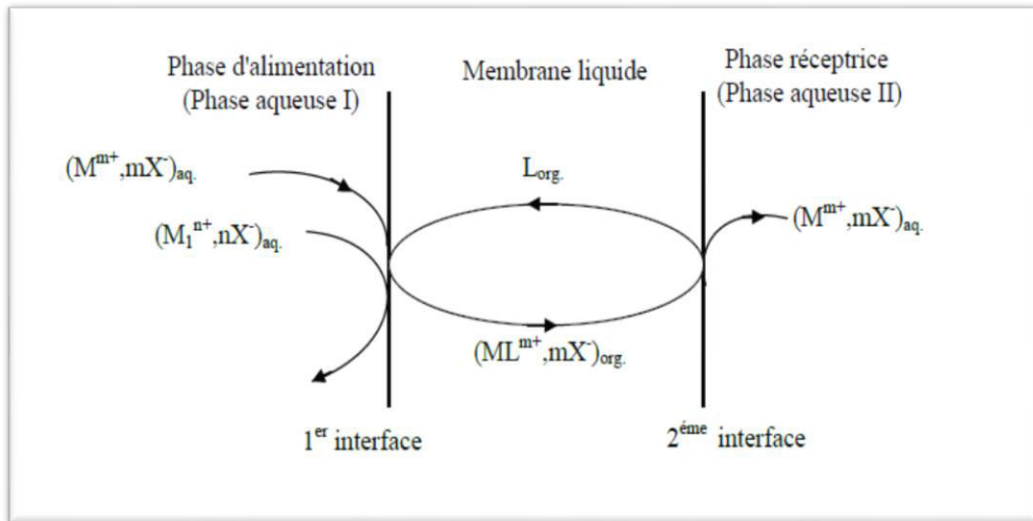
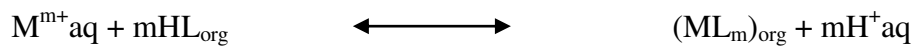


Figure II.10 : Représentation schématique du principe du co-transport.

B.2/ Le contre-transport

Lorsque la membrane contient un transporteur acide, le transport du cation se fait par échange cation-proton. Les directions du cation et de proton sont inversées. L'échange cation-proton a lieu aux deux interfaces suivant l'équilibre :



La force motrice du transfert est ici le gradient de PH entre la phase alimentation (PH élevé) et la phase d'épuration (PH bas).

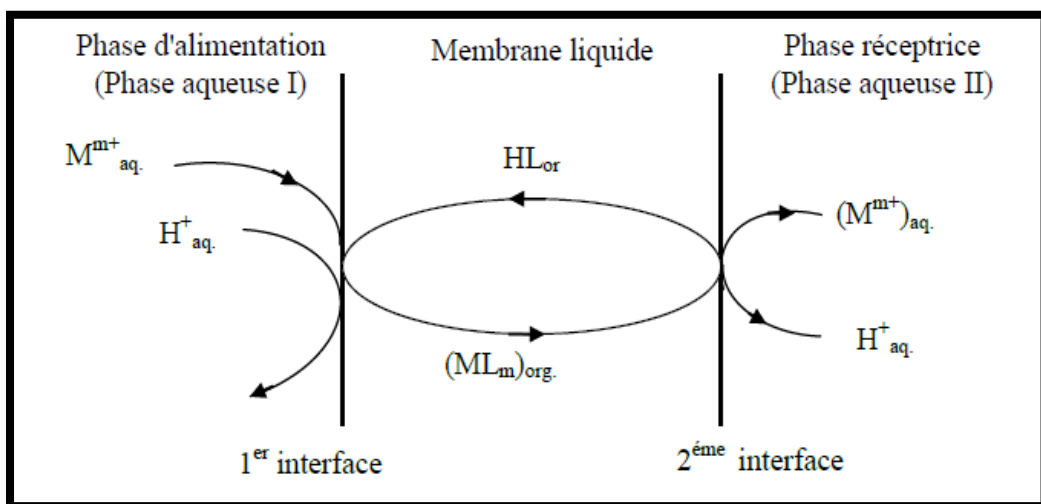


Figure II.11: Représentation schématique du principe du contre-transport.

II.6. 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. [19].

II.6.1. Polymère de base

Les polymères de base jouent un rôle crucial en fournissant une résistance mécanique aux membranes. Malgré un grand nombre de polymères actuellement utilisés, le PVC et le CTA restant les deux principaux polymères de base utilisés pour la plupart des MPI. La faisabilité de plusieurs dérivés de cellulose (par exemple l'acétate de cellulose propionate (PAC) et de la cellulose tributyrate(CTB) comme polymères de base pour MPP ont été récemment étudiés. La matrice polymère utilisée dans la préparation des membranes polymères plastifiées dans ce travail est le triacétate de cellulose (TAC) [19].

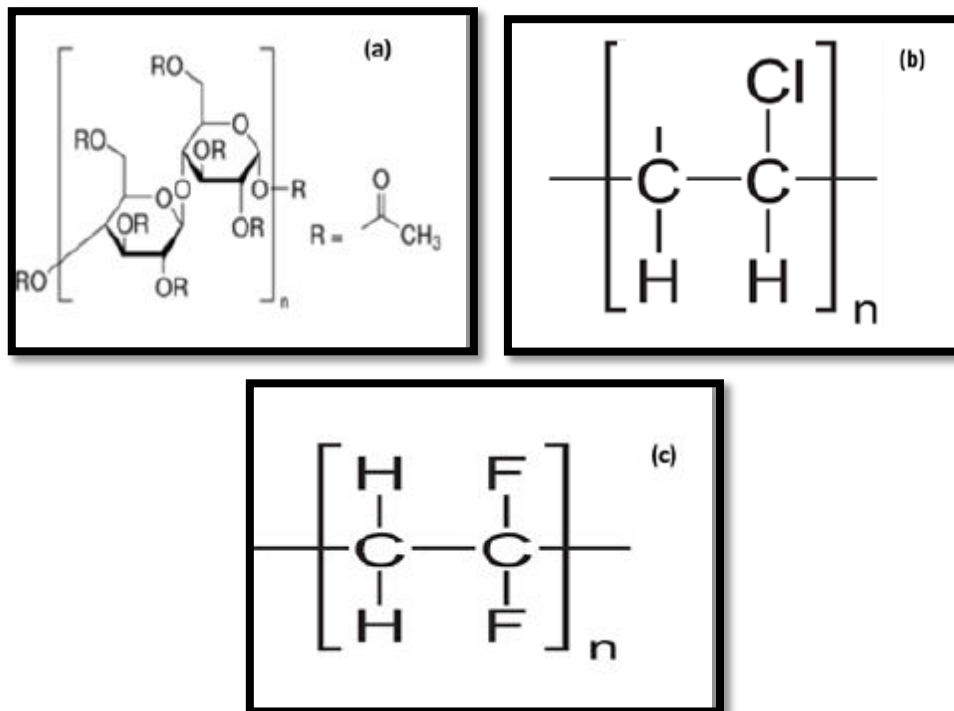


Figure II.12: Structure chimique des différents polymères de base pour l'élaboration des MPI : (a) CTA, (b) PVC, (c) PVDF.

II.6.2. Plastifiant (modificateur)

Les plastifiants souvent utilisés pour améliorer la flexibilité de la membrane et augmenter le flux des molécules cibles le rôle d'un plastifiant est pénétrer entre les

molécules polymère et de neutraliser les groupements polaires. Il existe plusieurs types de plastifiants commerciaux. Il convient de noter que certains extractants comme l'aliquat 336, le D2EHPA et le tri-n-butylphosphate (TBP) peuvent jouer le rôle de plastifiants aussi bien pour le PVC que pour le CTA. Certains liquides ioniques ont aussi des propriétés plastifiantes pour le PVDF et ses copolymères.

Le 2-nitrophényloctyl ether (2NPOE) et le 2-nitro-phénylpentyl ether (NPPE) sont parmi les plastifiants les plus couramment utilisés dans l'élaboration des MPI. Plusieurs études ont montré que les membranes contenant ces deux plastifiants présentaient des valeurs de flux initiaux plus élevées comparées aux membranes contenant d'autres plastifiants tels que l'adipate de bis (2-éthylhexyle) (DEHA), le phtalate de dibutyle (DBP), ou le tris-(2-éthylhexyl) phosphate TEHP. La principale raison de ce comportement est souvent attribuée aux caractéristiques physicochimiques du plastifiant. Les valeurs de flux initial devraient augmenter avec l'augmentation de la constante diélectrique et avec la diminution de la viscosité du plastifiant [20].

II.6.3 Extractant ou transporteur

L'agent extractant est une substance active et principale responsable du transfert d'un ou plusieurs solutés d'une phase à l'autre et le choix de l'extractant dans un procédé d'extraction et transport constitue une étape très importante.

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. Généralement c'est un produit visqueux ou même solide que l'on incorpore dans la matrice polymère. Le transporteur doit être hydrophobe pour éviter sa migration vers les phases.

Plusieurs types de transporteurs de différentes natures acides, basiques ou neutres, macrocycliques et macromoléculaires ont été utilisés pour assurer le transport et la séparation des ions.

Le tableau II.2 résume quelques exemples d'extractants utilisés dans l'élaboration des membranes polymères plastifiées (MPP) [19].

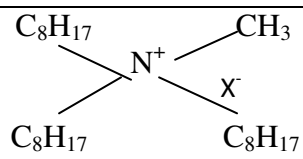
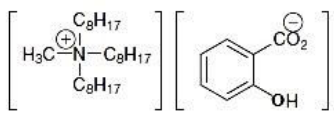
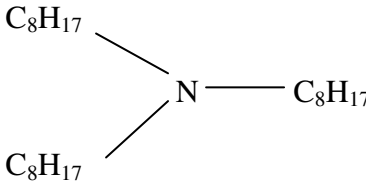
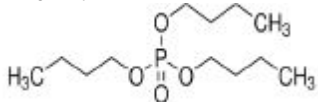
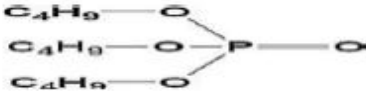
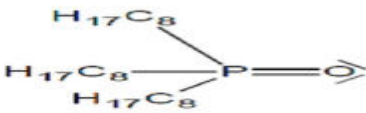
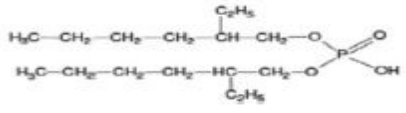

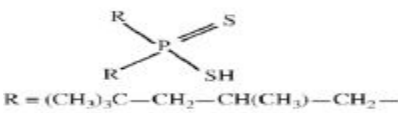
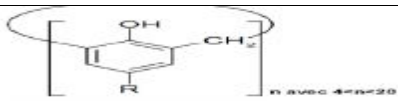
Type de transporteurs	Transporteurs	Structures chimiques
Basique	Aliquat 336	
	TOMAS	
	TOA	
	TBA	 
Neutre ou solvant	TBP	
	TOPO	
Acide	D2EHPA	
	Cyanex 272	
	Cyanex 301	
Macrocyclique et macromoléculaire	Calixarèneet ses dérivés	

Tableau II.2. Différents transporteurs utilisé dans l'élaboration de MPI.

II.6.4. Mécanisme de transport à travers les membranes polymères plastifiées

Une membrane polymère à inclusion dit aussi membrane polymère plastifiée est un système constitué essentiellement d'un transporteur piégé dans une matrice polymère plastifiée.

La phase membranaire est composée d'un transporteur avec un polymère de base déjà solubilisé dans un solvant approprié.

D'après la littérature, différents mécanismes décrivent le transport facilité des ions métalliques à travers une membrane polymère à inclusion :

- ✓ Le transport se fait par saut d'ions métalliques d'un site moléculaire à un autre (fixed-site jumping) [1].
- ✓ Transport par diffusion du complexe (ions métallique-transporteur) [21].
- ✓ Le transport par sauts de sites mobiles (mobile-site jumping) [22].

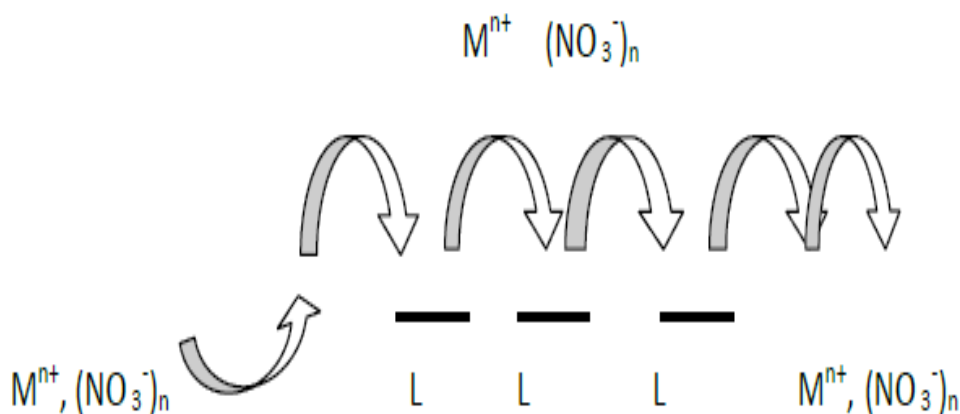


Figure II.13 : Mécanisme de transport à travers une MPP (à sites fixes).

D'autres recherches ont été effectuées pour expliquer le mécanisme de transport facilité du saccharide à travers des membranes polymère à inclusion ou plastifiées, il a été montré que l'explication la plus cohérente est un mécanisme par saut de site mobile. Le saccharide-anion "Saute" du cation au cation, mais l'ensemble des trois composants : le complexe, saccharide-transporteur est localement mobile.

La figure II.14 illustre le mécanisme de transport proposé [22].

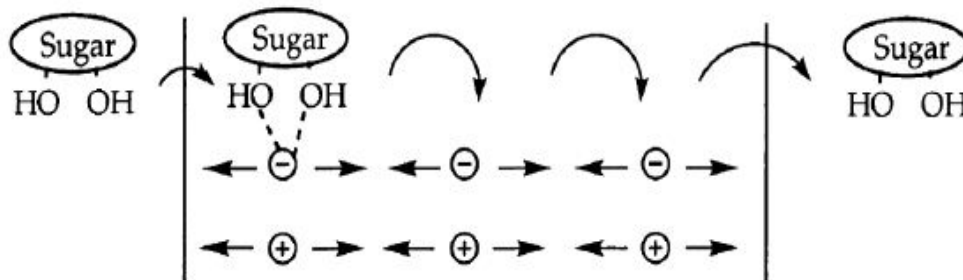


Figure II.14 : Mécanisme de transport à travers une MPI
(saut de site mobile)

II.7. Généralités sur les liquides ioniques

II.7.1. Définition

Les liquides ioniques (LI) sont des liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion d'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 est celui d'un liquide classique un peu visqueux, mais ils sont constitués uniquement d'ions.

II.7.2. 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.

II.7.3. 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.
- ✚ **Taille de l'anion:** Plus l'anion est volumineux, plus le point de fusion du liquide ionique est bas.

II.7.4. 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.15).

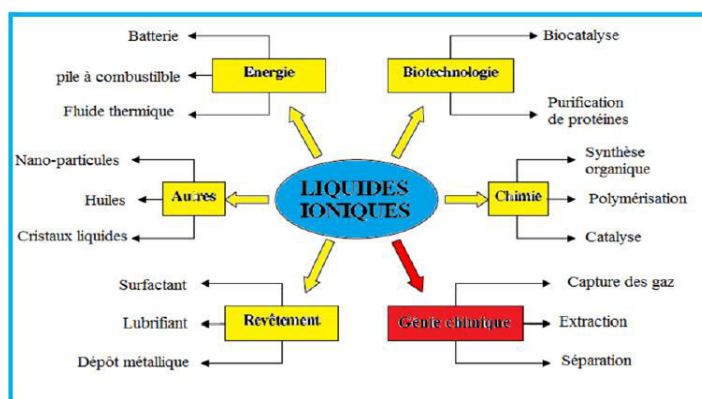


Figure II.15 : Diverses applications des liquides ioniques.

Références bibliographiques

- [1] D. Skoog, D. West, J. Holler, « Chimie analytique », 7ème éd.. De Boeck Université, (1997).
- [2] J. Burgess, « Metal ions in solution », J. Wiley Sons, (1978).
- [3] J. F. Dozol, J. Casas et A. M. Sastre., Sep. Sci. Technol., 28, (11&12), (1993), 2007.
- [4] B W. Tsang, J. Reibenspies, A. E. Martell, Inorg. Chem., (1993), 23, 211.
- [5] Y. Marcus et A.S. Kertes., « Ion exchange and solvent extraction of metal complexes », Wiley interscience, (1969).
- [6] L. Mitiche-Klaleche, Extraction et transport à travers une membrane liquide du chrome hexavalent a l'aide de ligands organophosphorés et de polyéthers, mémoire Magister, UMMTO (2002).
- [7] Burgess. J. Wileys Sons. « Metal ion in solution».(1978).
- [8] H. El Khabbaze, Thèse de Doctorat, (Traitement des solutions modèles du lait par des Membranes de nanofiltation et d'osmose inverse), Université Mohammed-Agdal, (2008).
- [9] H. Strathmann, L.Giorno, E. Drioli, An introduction. To membrane science and technology, consiglio Nazionale Delle Ricerch, roma, (2006).
- [10] J. Haddaout, propriétés complexantes, extractantes et de transport des calix [4] arènes couronnes diamides en conformation cone vis-à-vis des cations alcalins, thèse du doctorat en chimie, Université louis pasteur de strasbourg, (2004).
- [11] Z. Ykene, Transport facilité des cations Zn^{2+} et Cd^{2+} à travers une membrane liquide supportée (MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP). Thèse de magister, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, (2011).
- [12] L.Soko, E. Cukrowska, L. Chimuka, Extraction and preconcentration of Cr (VI) from urine using supported liquid membrane. Anal.Chim.Acta474 (2002), 59-68.
- [13] P.Danesi, Separation of metal species by supported liquid membranes. Sep.Sci.Technol.,19 (1984-1985), 857.
- [14] Terry.R.E., Li.N.N, et Ho,W.S. "Extraction of phenolic compounds and organic acids by liquid membranes. "Journal of membrane Science 10(2-3), (1982), 305-323.
- [15] A.J.B. Kamperman, D. Bargeman, Th. Van Den Boomgaard, H. Strathmann, Stability of supported liquid membranes: state of the art. Separation Science and Technology, 31 (1996), 2733–2762.

- [16] J.F. Dozd, J. Casas, A. Sastre, Stability of supported liquid membranes in the transport of radionuclide from reprocessing concentrate solutions). *J. Mem. Sci.*, 82 (1993), 237–246.
- [17] N. Belkhouche, Extraction liquide - liquide et par membranes liquides supportées de Métaux lourds par des extractants organophosphorés synthétisé sous irradiation micro-ondes, Étude de l'effet synergique, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2006).
- [18] I.V. deVoorde, Studies of the complexationbehaviour of transition metals applicable in membrane technologies, Thèse de doctorat, Université de Ghent, (2008).
- [19] K. Cheballah, these de doctorat, recuperation du chrpmehexavalent par de nouveaux procédés chimiques, UniversitéMouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO), (2017).
- [20] O. Kebiche-Senhadji, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor, Selective extraction of Cr(VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat 336) as carrier, *Desalination*. 258, (2010), 59-65.
- [21] X. Sun, Y. Ji, F. Hu, B. He, J. Chen, D. Li, *Talanta*, 81, (2010), 1877-1883.
- [22] A. Rout, K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. V. Rao, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 29, (2011), 602-618.
- [23] G. Santarini, (Sels fondus : Les problèmes de corrosion et d'électrométallurgie dans le domainenucléaire). *Journal of Nuclear Materials*, 99, (2-3), (1981), 269.

CHAPITRE III

Techniques expérimentales

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les réactifs chimiques ainsi que les méthodes d'analyses et de caractérisation utilisés dans ce travail. Nous décrirons également les dispositifs expérimentaux et les procédures de préparation de la membrane polymère à inclusion (MPI) et de transport du chrome(VI) à travers cette dernière.

III.2. Réactifs chimiques

La première phase aqueuse appelée phase d'alimentation ou phase source constitué de chrome (VI) à la concentration égale à 10 ppm est préparée à partir de bichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ dissout dans le milieu aqueux à partir des milieux aqueux nitrates (H^+ , Na^+) NO_3^- de force ionique égale à 0.01M.

Dans le cas de l'extraction liquide liquide, la phase organique ou phase d'extraction est constituée de l'extractant : le salicylate de trioctylméthylammonium (TOMAS) dissout dans du dichlorométhane (CH_2Cl_2).

Le tableau III.1 rassemble les différents réactifs chimiques utilisés dans cette étude.

Composés	Etat physique	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur	Pureté (%)
$K_2Cr_2O_7$	Poudre orange	294.185	Sigma-aldrich	99
HNO_3	Liquide incolore	63.01	Prolabo	53
$NaNO_3$		85.01	Fluka	99
H_2SO_4	Liquide	92.07	Biochem	95-98
$NaOH$	Cristaux	40	Cheminova	98
$CHCl_3$	Liquide incolore	119.38	sigmaaldrich	
Aliquat-336	Liquide visqueux	404.16	Sigma-Aldrich	
CTA	Cristaux	60.05	Fluka	

Tableau III.1: Liste des différents réactifs utilisés.

Dans le cas du transport de Chrome (VI), la phase organique est une membranopolymère plastifiée (MPP) qui sera décrite dans la suite de ce paragraphe. Cette membrane joue le rôle d'une paroi de transfert de chrome (VI) de la phase aqueuse d'alimentation vers une autre phase aqueuse réceptrice constituée par l'un des agents de ré-extraction suivants : hydrazine, NaOH et KOH.

III.3. Transporteur

Dans ce travail, notre choix s'est porté sur le salicylate de tri-cotyl méthyl ammonium (TOMAS) à base d'ammonium quaternaire figure III. 1. C'est un liquide-ionique à base d'ammonium dérivé du cation aliquat, il est visqueux, légèrement jaunâtre avec une densité 0.942g.ml^{-1} qui ne gélifie qu'à une température inférieure à 18°C . Le salicylate de trioctylmethylammonium (TOMAS) a été préparé à partir du sel salicylate de sodium de formule brute $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$ et du chlorure de trioctylammonium (Aliquat 336) de formule brute $\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{N}^+\text{Cl}^-$ selon la méthode déjà décrite dans la littérature [1]. La réaction de la synthèse du TOMAS se fait par échange entre l'anion chlorure de l'aliquat336 (chlorure de trioctylmethylammonium) et l'anion salicylate ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^- \text{Na}^+$). Les caractéristiques et la structure moléculaire du produit ainsi préparé a été caractérisée par la mesure de sa densité, de la spectroscopie FTIR et de la RMN du carbone 13 et du proton.

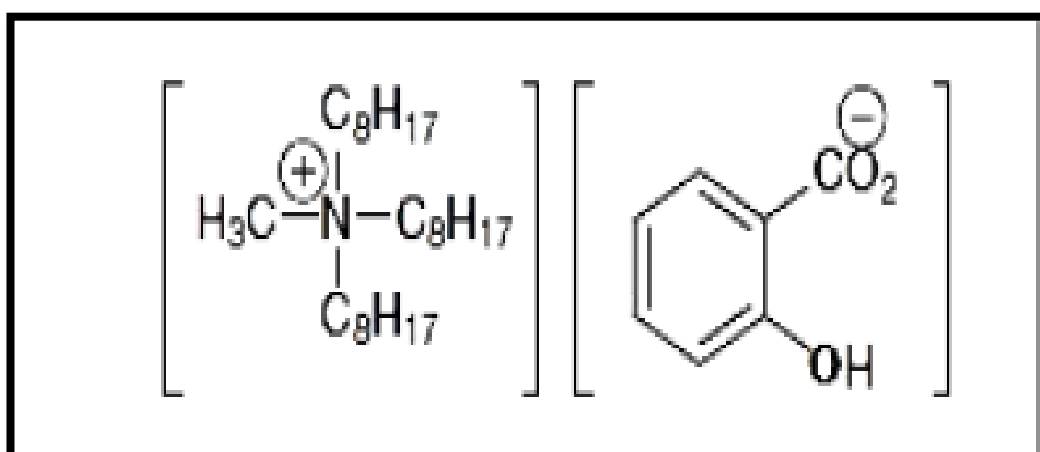


Figure III. 1. : Molécule du salicylate de trioctylméthyl ammonium (TOMAS).

III.4. Support polymère

La membrane polymère à inclusion (MPI) présentée dans notre travail est préparée à base d'une matrice polymère qui est le triacétate de cellulose (TAC) est utilisé comme matrice polymère. Le CTA est un produit de Fluka présentant une solubilité de 0.2g dans 10ml de chloroforme.

Le CTA est un polymère polaire ayant des groupements hydroxyles et acétyles capable de former des liaisons hydrogène et il est souvent très cristallin, insoluble dans l'eau. Le CTA est le support polymère le plus utilisé dans l'élaboration des MPP grâce à la facilité de sa mise en œuvre et les bonnes propriétés chimiques et mécaniques qu'il confère à ces dernières. Sa structure chimique est représentée sur la figure III.2.

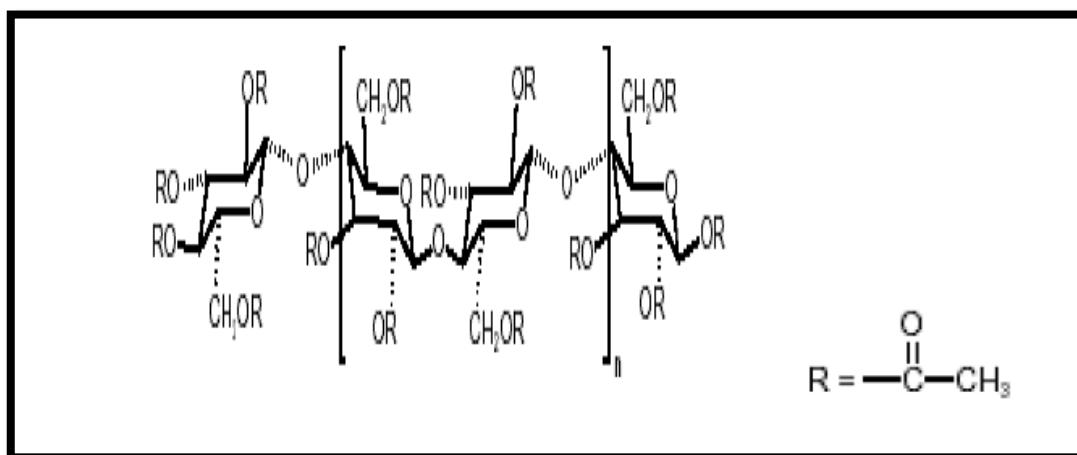


Figure III.2.: Formule chimique du triacétate de cellulose (TAC).

III.5. Plastifiant et solvants

III.5.1. Plastifiant

Le plastifiant que nous avons utilisé est le 2-Nitrophenyl octylether (2-NPOE) de formule générale $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ (figure III.3.) Pour l'élaboration des membranes, le 2-NPOE est un liquide jaunâtre de masse molaire égale à $251,33 \text{ g.mol}^{-1}$ fourni par Fluka, sa viscosité est de $12,8 \text{ mPa.s}$ avec une température d'ébullition de l'ordre de $197\text{-}198 \text{ }^\circ\text{C}$, de densité de $1,04 \text{ g/ml}$. Ce solvant est pratiquement le meilleur pour assurer le compromis de stabilité du complexe soluté-transporteur. En effet, sa constante diélectrique élevée ($\epsilon = 23,1$) lui permet de solubiliser aisément le transporteur et le complexe soluté-transporteur formé à l'interface phase source-membrane.

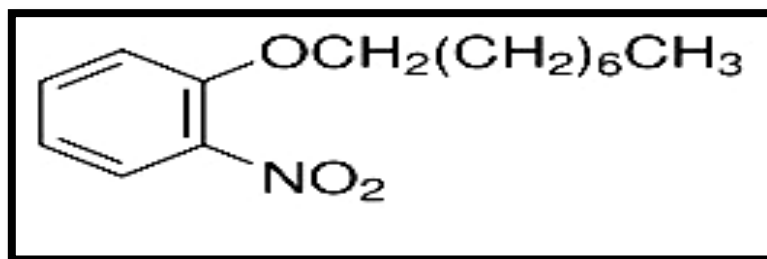


Figure III. 3: Formule chimique de 2-Nitrophenyl octylether (C₁₄H₂₁NO₃).

Souvent, les membranes polymères plastifiées n'incorporent pas de plastifiant car plusieurs extractants tels que les sels d'ammonium quaternaire, les esters d'acide phosphorique ont des propriétés plastifiantes [2].

III.5.2. Solvants organiques

Les solvants utilisés sont le dichlorométhane dans les expériences d'extraction liquide-liquide et le chloroforme (CHCl₃) dans la préparation de la membrane (MPI), fournis, respectivement, par Sigma Aldrich et Fluka. Le dichlorométhane et le chloroforme ont, respectivement, une masse molaire de 84.933 et 119.38 g.mol⁻¹, de densité 1,324 et 1,47(20°C), de viscosité 0.44 et 0,59 mPa.s, de température d'ébullition de 39,5 et 61°C, de constante diélectrique 8,93 et 4,8, les deux diluants sont insolubles dans l'eau et leurs solubilités respectives sont de 13 et 8 g.l⁻¹ à 20°C.

III.5.3. Elaboration d'une membrane polymère à inclusion (MPI)

La procédure d'élaboration d'une membrane polymère d'inclusion a été décrite par Suiura [3]. Nous avons suivi ce protocole pour élaborer des membranes polymères à inclusion à partir d'une solution contenant le triacétate de cellulose dissous dans le chloroforme. On pèse une masse de 0.2g de CTA et on la dissout dans 10ml de CHCl₃ respectivement, puis on laisse agiter pendant 4h. Ensuite on ajoute 0.2g de TOMAS et on laisse agiter pendant 2h. La solution ainsi obtenue est versée dans une boîte de pétri couverte de 9cm de diamètre et on la dépose sur une surface extrêmement horizontale pour avoir une épaisseur uniforme sur toute la surface de la membrane, on laisse la solution pendant 24h ou plus jusqu'à évaporation totale du solvant. Le film ainsi obtenu à la surface de la boîte de pétri est enlevé soigneusement après ajout de quelques gouttes d'eau distillée et en utilisant un cutter et une pince à membrane puis séché avec du papier absorbant.

III.6. Matériel et méthodes d'analyse et caractérisation

III.6.1. Montage de transport

Le montage de transport a été réalisé au laboratoire et il est décrit sur la figure III.4. et III.5.

La cellule de transport utilisée pour la séparation et la récupération des cations métalliques est composée de deux compartiments d'un volume de 150 cm^3 chacun. Les deux chambres sont séparées par une membrane et serrées ensemble (la surface de la membrane en contact avec les solutions est de 3.2 cm^2). Un compartiment source pour recevoir la solution aqueuse contenant le cation métallique à transporter et un compartiment récepteur contenant la solution de réextraction du soluté. Les expériences de transport ont été accomplies à la température ambiante (25°C) et les deux phases aqueuses ont été soumises à une agitation mécanique continue.

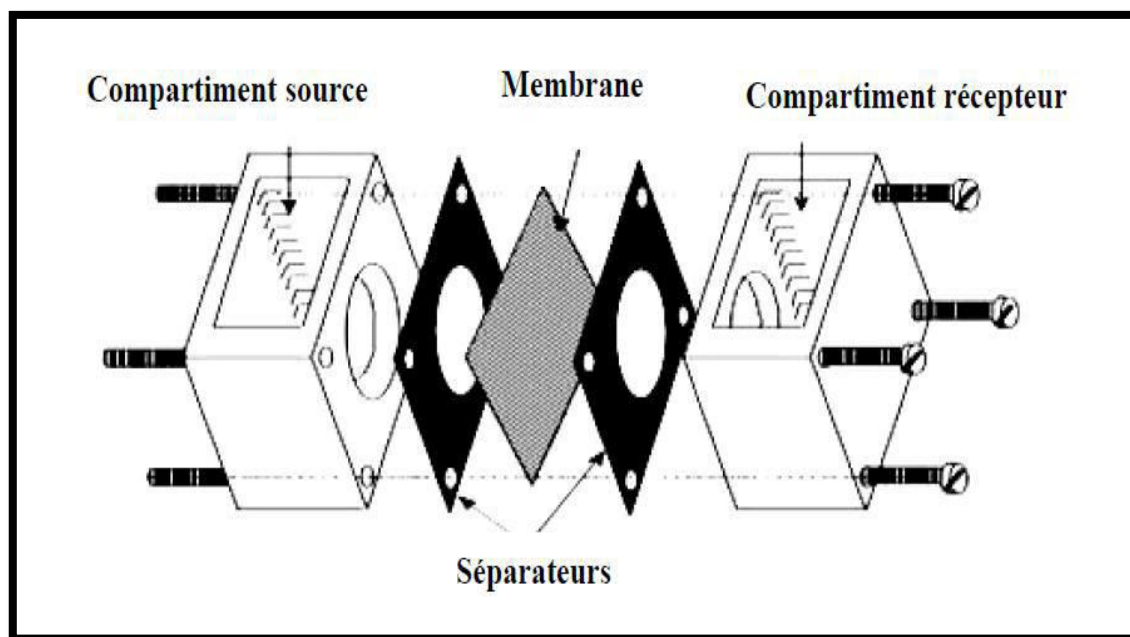


Figure III.4. : Cellule de transport classique «Conventionnelle».

Les prélèvements des deux solutions source et réceptrice sont effectués à des intervalles de temps réguliers et la quantité de chrome hexavalent dans les deux phases est dosée par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA).



Figure III.5 : Schéma d'une cellule de transport de téflon.

III.6.2. Techniques d'analyse et de caractérisation

III.6.2.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique

La spectrophotométrie d'absorption atomique est l'une des méthodes d'analyse élémentaire très sensible est largement utilisée pour doser plus de soixante-dix éléments chimiques à l'état de traces (ordre du ppm) contenus dans une solution. Ainsi, il est possible de déterminer des concentrations très faibles des espèces présentes dans un échantillon figure III.6.



Figure III.6. :Spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme (SAA) Shimadzu 6800.

✚ Principe

les solutions d'analyse contenant l'espèce métallique sont aspirées au moyen d'un capillaire et puis nébulisées. Sous l'effet d'une flamme qui est produite par combustion d'un combustible (acétylène) et d'un carburant (air), l'eau s'évapore et les atomes restant à l'état libre, les atomes ainsi portés à haute température dans la flamme, absorbent de l'énergie apportée soit par la flamme ou une source lumineuse (une lampe à cathode creuse) et passent à l'état excité figure III.7..

La mesure de l'absorbance de chaque échantillon est traduite en valeur de concentration à partir d'une courbe d'étalonnage réalisée avec des solutions de concentrations connues de l'espèce métallique à doser.

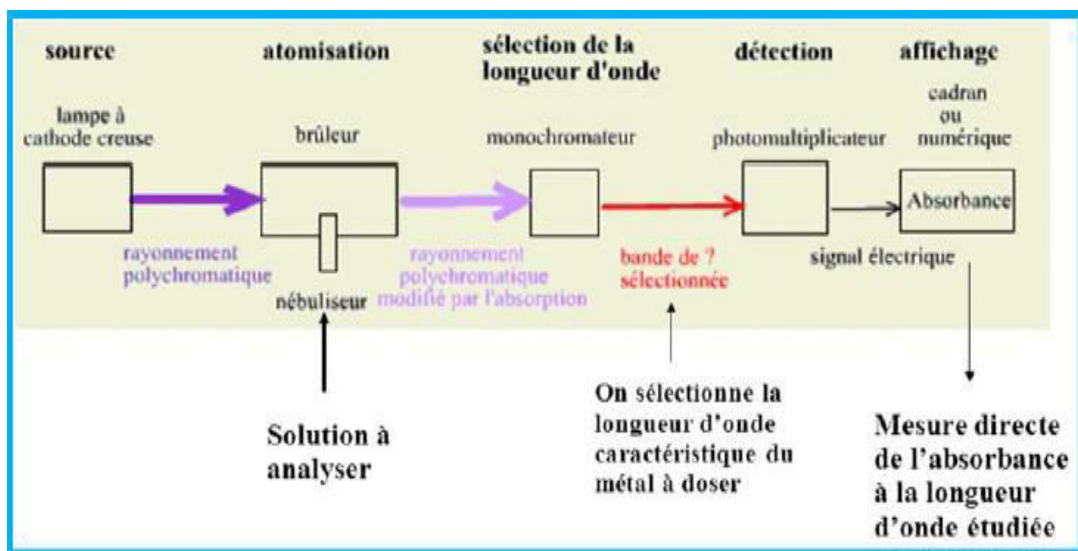


Figure III.7 : Représentation schématique du spectrophotomètre d'absorption atomique.

L'intensité de l'absorption atomique qui est proportionnelle au nombre d'éléments atomisés et excités, répond à la loi de Beer-Lambert selon laquelle :

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

A : absorbance

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

III.6.2.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique puissante d'observation de topographie des surface basée sur le principe des interactions électron-matière, capable de produire des images en haute résolution de surface d'un échantillon figure III.8..

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en 3 dimensions de la surface.

La microscopie électronique à balayage permet d'étudier la surface et l'homogénéité de la membrane. Les membranes élaborées on été caractérisées par microscope électronique à balayage de la compagnie FEI marque Quanta 200 à l'

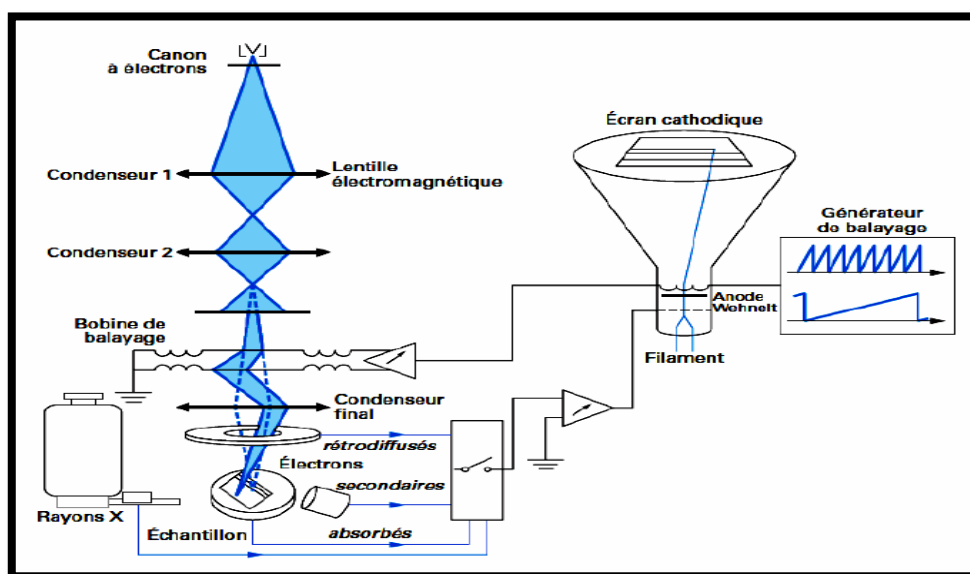


Figure III.8 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

III.6.2.3. Spectroscopie infrarouge (IR)

C'est une technique d'analyse qualitative ; elle est l'une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles permettant d'identifier les groupements caractéristiques d'une substance donnée.

Le domaine infrarouge se subdivise en trois régions : l'infrarouge proche (IRP : 13333-4000 cm^{-1}), l'infrarouge moyen (IRM : 4000-700 cm^{-1}) et l'infrarouge lointain (IRL : 700-10 cm^{-1}).

Il existe deux sortes de spectromètre IR : Le spectromètre à balayage et le transformée de fourrière.

- Un spectromètre IR à balayage s'agit du modèle le plus classique, semblable aux spectrophotomètres utilisés en spectroscopie UV-Visible.
- Un spectromètre IR à transformée de fourier (IRTF) est identique à spectromètre à balayage ; le système dispersif est remplacé par un interféromètre (de Michelson) dont la position est ajustée par laser.

La spectroscopie FTIR permet de décrire, par une analyse fine des spectres, les interactions chimiques éventuelles qui découleront de l'utilisation conjointe de matrice polymère, du plastifiant, du solvant et du transporteur.

III.6.2.4. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectrophotométrie de RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) est une méthode spectroscopique récente (1950-1960) qui est très utile pour l'identification et l'analyse des composés organiques, elle donne des renseignements sur le squelette hydrocarboné. Elle est basée sur propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques ; elle s'appuie sur l'existence de moments magnétiques nucléaires que possèdent certains éléments. Un champ magnétique B_0 appliqué à un ensemble de spins nucléaires conduit à une orientation de ceux-ci et à une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du système de spins. Les fréquences de résonance dépendent de l'orientation de B_0 . Et est une technique de déterminer la structure des molécules

La RMN a un grand intérêt en chimie organique ; elle adaptée à l'étude des composés amorphes ; c'est une méthode d'analyse qualitative, elle donne la proportionnalité directe de l'intensité du signal au nombre de noyaux contribuant et des informations structurales du noyau étudié.

La RMN du ^1H peut être relativement rapide (ordre d'idée : 2min) et permet une analyse quantitative aisée. Grâce à l'interprétation de la nature des massifs obtenus (multiplets) et à la connaissance empirique des déplacements chimiques des protons présents dans chaque groupement fonctionnel, il est possible de déterminer la structure développée de toutes les molécules organiques par application d'un raisonnement logique simple.

La RMN du ^{13}C permet de trouver tous les carbones de la molécule grâce, là aussi, à la connaissance empirique des déplacements chimiques des carbones faisant partie de divers groupements fonctionnels. Les appareils récents permettent d'obtenir rapidement les spectres RMN ^1H et ^{13}C , ceux-ci avec ou sans découplage du proton.

Les spectres RMN du ^1H et ^{13}C obtenus ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER MHz.

III.6.2.5. Mesure de la densité par un pycnomètre

Le flacon utilisé s'appelle un pycnomètre, il est constitué d'un petit ballon sur lequel vient s'adapter un bouchon rôdé creux surmonté d'un tube capillaire et d'une ampoule de garde. Sur une balance adaptée, on réalise les trois pesées suivantes :

Pycnomètre rempli de produit liquide jusqu'au trait de jauge P_2

Pycnomètre rempli d'eau distillée jusqu'au trait de jauge P

Pycnomètre vide et sec P_1

Le nombre aqueux de pycnomètre est déterminée par

$$N = \frac{P - P_1}{0.9970} = 1.9445$$

0.9970g est la différence entre $d_{\text{H}_2\text{O}}^{20} - d_{\text{air}}^{20}$

$$\text{C.à.d : } d_{\text{H}_2\text{O}}^{20} (0.9982) - d_{\text{air}}^{20} (0.0012) = 0.9970\text{g}$$

La densité du produit est calculé comme suivant

$$d_{\text{produit}} = \frac{P_2 - P_1}{N} + 0.0012$$

Références bibliographiques

- [1] V. M. Egorov, D. I Djigailo, D. S. Momotenko, D. V. Chernyshov, I. I Torocheshnikova, S. V Smirnova, et I. V Pletnev. « Task-specific ionic liquid trioctylmethyl ammonium salicylate as extraction solvent for transition metal ions ». *Talanta*, 80(3), (2010), 1177-1182.
- [2] P. K. Mohapatra, A. Sengupta, M. Iqbal, J. Huskens, W. Verboom, Highly efficient diglycolamide-based task specific ionic liquids: synthesis, unusual extraction behaviour irradiation and fluorescence studies. *Chem. Eur. J.*, 19(2013) 3230-3238.
- [3] M. Sugiura, (Effect of polyoxyethylene n-alkyl ethers on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membrane), *Sep. Sci. Technol.*, 27(2), (1992), 269-276.

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

IV.1. Introduction

L'extraction liquide-liquide et par membranes d'affinité du chrome(VI) par les liquides ioniques à base de cation ammonium a très peu été étudiée, comparativement à celle des métaux de transition [1-4] et des terres rares [5,6].

La plupart des études sur la récupération du chrome(VI) par les membranes d'affinité ont été réalisées par des liquides ioniques à base du cation phosphonium tels que le bromure de trihexyl(tétradécyl) phosphonium (Cyphos IL 102) et le phosphinate de trihexyl (tétradécyl) phosphonium bis(2,4,4-triméthylpentyl) (Cyphos IL 104) [7,8].

Avec les liquides ioniques à base de cation ammonium, la majorité des études ont été réalisées avec l'Aliquat 336 [9]. Les liquides ioniques utilisés à l'état pur ou dissous dans un solvant se sont avérés très sélectifs vis-à-vis de la récupération de plusieurs métaux stratégiques et/ou toxiques. Les valeurs des coefficients de distribution D et du facteur de récupération FR obtenues, respectivement, avec l'extraction liquide-liquide et les membranes d'affinité sont plus élevées que celles des extractants organiques habituellement utilisés.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la récupération du Cr(VI) par la technique d'extraction liquide-liquide et par membrane polymère d'inclusion (MPI) avec un nouveau liquide ionique, le salicylate trioctylméthyl ammonium (TOMAS).

IV.2. Préparation et caractérisation du salicylate de trioctylméthyl ammonium (TOMAS)

Le salicylate trioctylméthyl ammonium (TOMAS) a été préparé selon la méthode que nous avons déjà utilisée dans un travail antérieur [10], dont le principe général de la synthèse consiste à substituer l'anion chlorure (Cl^-) de l'Aliquat 336 par l'anion salicylate ($HO-C_6H_4-COO^-$) du sel de sodium.

Nous avons déterminé la structure moléculaire du produit final préparé [$C_{25}H_{54}N^+HO-C_6H_4-COO^-$] (noté $TOMA^+S^-$) par la mesure de la densité, les spectres infrarouge et la résonance magnétique nucléaire du carbone 13 et du proton. Le tableau IV.1 rapporte les valeurs des différents paramètres mesurés.

Densité (g/ml)	0,943
Bandes d'absorption FTIR (cm ⁻¹)	3408 cm ⁻¹ OH ; 2900 et 2700 cm ⁻¹ vibrations d'élongation des CH ₃ ; 1632 cm ⁻¹ C=O; 1400 C=C ; 1462 cm ⁻¹ N=C.
RMN ¹ H (500 MHz, CDCl ₃ / ppm par rapport au TMS):	0,88 (t; 9H), 1,22 (m; 30 H), 1,53 (m; 6 H), 2,98 (s; 3 H), 3,13 (m; 6 H), 6,86 (t; 1 H), 6,92 (d; 1H), 7,38 (t; 1H), 7,88 (d; 1H), 15,6 (s; 1H).
RMN 13C (126 MHz, DMSO-d ₆ , / ppm par rapport au TMS)	13,80 (C * H ₃ C); 21,93 (C * H ₂ CH ₃); 21,25, 25,68, 28,27,28,32, 31,04 (divers CH ₂ CH ₂); 47,41 (CH ₃ N);

Tableau IV. 1: Valeurs des paramètres de caractérisation du produit TOMAS.

IV.3. Extraction liquide-liquide de Cr(VI) par le salicylate de trioctylméthyl ammonium (TOMAS)

L'extraction liquide-liquide du chrome hexavalent par le salicylate trioctylméthyl ammonium (TOMAS) dissout dans le chloroforme (CHCl₃) à la concentration de 0,001M à partir du milieu aqueux (H⁺, NO₃⁻, Na⁺) de force ionique égale à 0,01M (pH= 2) contenant du chrome (VI) à la concentration de 10ppm en fonction du temps t a été étudiée.

Sur la figure IV.1, nous avons représenté la courbe d'extraction en pourcentage du chrome(VI) extrait par le TOMAS de la phase aqueuse vers la phase organique en fonction du temps. On remarque que le pourcentage de chrome(VI) extrait augmente en fonction du temps et le maximum d'extraction (86%) est obtenu après un temps de contact de 8h entre les deux phases.

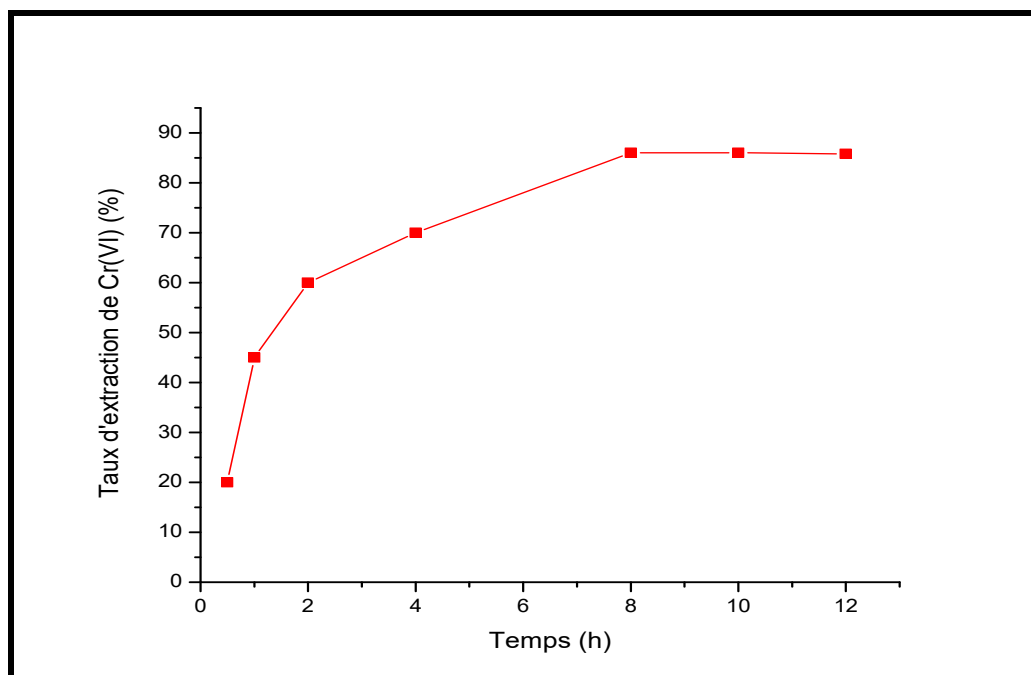


Figure IV.1: Extraction liquide-liquide de Cr(VI) par le TOMAS, [Cr(VI)] = 10ppm, (Na^+ , H^+ , NO_3^-) = 0,01M, [TOMAS] = 0,001M, CHCl_3 .

IV.4. Transport du chrome (VI) par le TOMAS à travers la MPI

IV.4.1. Profil des concentrations de Cr(VI) transportés à travers la MPI par le TOMAS en fonction de temps

Les membranes polymères d'inclusion (MPI), d'une manière générale, transportent les ions métalliques avec les liquides ioniques à base de cation ammonium ou de phosphonium en absence de plastifiants dans leurs matrices car ces liquides ioniques ont des propriétés plastifiantes [11]. Pour cela, nous avons alors envisagé, dans un premier temps, le transport du chrome (VI) par une membrane polymère d'inclusion MPI constituée seulement de 50% de triacétate de cellulose (TAC) et 50% de salicylate de trioctylméthyl ammonium (TOMAS). Le transport a été réalisé dans les conditions expérimentales suivantes : phase I d'alimentation : [Cr(VI)] = 10ppm, pH= 2, NaNO_3 0,01M, Membrane MPI : 50% TAC + 50% TOMAS, phase II réceptrice : NaOH 0,1M.

Sur la figure IV.2 sont représentées les courbes de transport obtenues dans les deux phases aqueuses I et II. La concentration du Cr(VI) dans les deux phases aqueuses I et II varie en fonction du temps. La concentration en chrome(VI) diminue dans la phase I

d'alimentation et celle de la phase II réceptrice augmente au cours du temps. Un régime stationnaire où les quantités de chrome (VI) dans la phase I et dans la phase II varient de façon proportionnelle est observé après 6h de transport. Au bout de 24 h, on obtient une quantité de 9,36 ppm (soit 93,60%) de chrome(VI) transportée dans la phase II et 0,64 ppm de Cr(VI) restant dans la phase I et on observe aucune rétention du chrome (VI) dans la MPI.

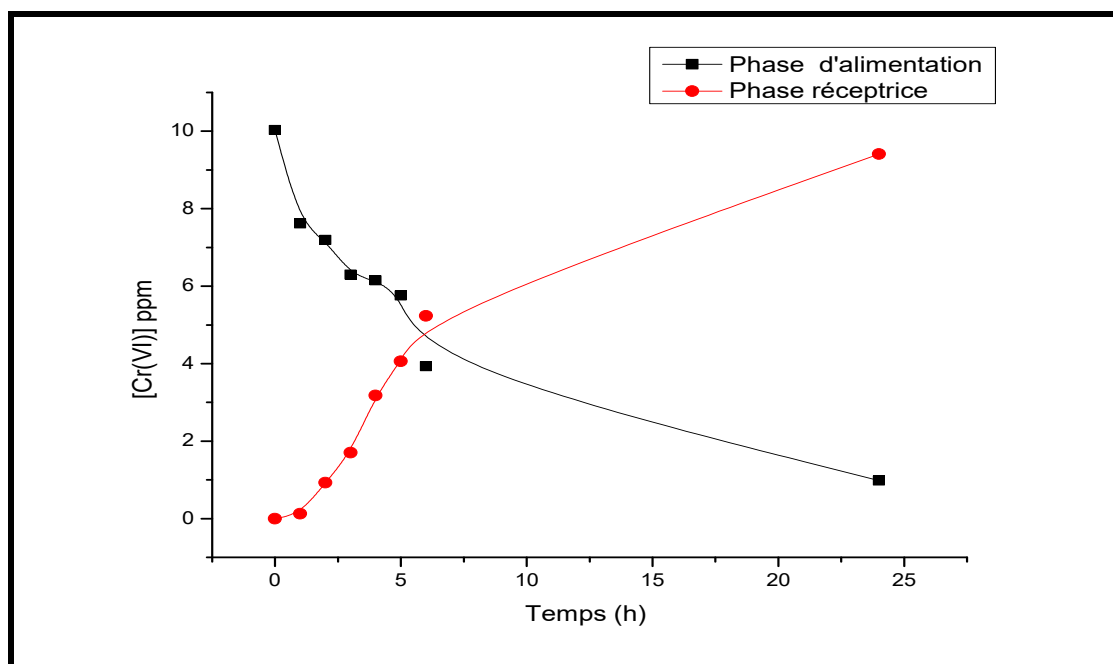


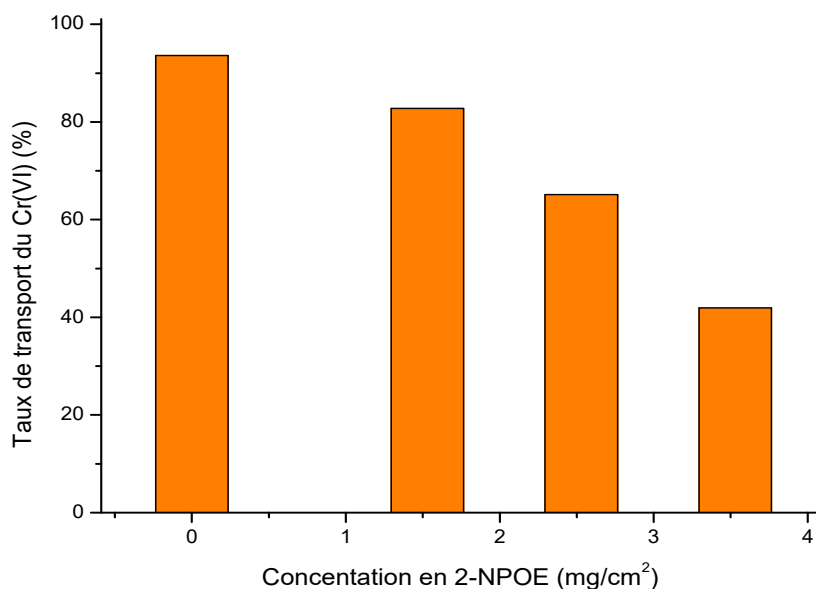
Figure IV.2 : Variation de la concentration de Cr(VI) dans les phases I et II en fonction du temps. [Cr(VI)]=10ppm, pH=2, $\text{NaNO}_3 10^{-2}$, [NaOH]=0.1M, MPP (50% TOMAS, 50% TAC).

IV.4.2. Influence de la concentration en plastifiant

Afin de vérifier la propriété plastifiante du liquide ionique TOMAS utilisé dans notre étude en tant que transporteur, nous avons étudié l'effet de l'ajout d'un plastifiant (2-NPOE) à la matrice de la membrane MPI. Quatre membranes MPI ont été ainsi préparées avec les mêmes quantités en extractant TOMAS et en triacétate de cellulose TAC et des quantités variables du plastifiant (2-NPOE). Les expériences de transport ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires des phases aqueuses I et II utilisées précédemment.

Sur la figure IV.3., nous avons représenté sous forme d'histogrammes la variation du pourcentage de chrome (VI) transporté de la phase aqueuse I vers la phase aqueuse II à travers les MPI constituée de quantités variables en plastifiant 2-NPOE (1,53, 2,53, 3,53 mg/cm^2). On remarque que la quantité du chrome (VI) transportée dans la phase II est

inversement proportionnelle à la quantité de plastifiant ajoutée et que la quantité de chrome (VI) transportée par la MPI en absence de plastifiant est plus élevée que celles obtenues en présence de plastifiant. Ce résultat confirme la propriété plastifiante des liquides ioniques rapportée dans la littérature.



**Figure. IV.3. Effet de la quantité du plastifiant 2-NPOE sur le transport Cr(VI).
Phase I [Cr(VI)] =10ppm, NaNO₃ 10⁻²M, phase II: [NaOH]=0.1M, MPP
(50% TOMAS, 50% TAC+plastifiant).**

IV.4.3. Influence de la concentration du transporteur

Afin d'établir la composition optimale de la membrane sur la récupération du Cr(VI), des membranes MPP ayant une teneur différente en TOMAS a été testées dans des expériences de transport membranaire aux conditions optimales déterminées lors des expériences d'extraction liquide-liquide.

L'influence de la concentration du transporteur TOMAS sur la variation de la quantité de Cr(VI) transportée dans la phase organique a été également étudiée. Les résultats du pourcentage de Bi(III) extraits dans la phase II après 24h de transport sont reportés sur la figure IV.4 sous forme d'histogrammes.

La quantité de chrome (VI) transportée augmente avec la concentration en extractant TOMAS augmente. Un maximum d'extraction (93,61%) dans la phase II est obtenu lorsque la concentration en TOMAS est égale à 5,18 mg/cm². Pour des concentrations en TOMAS supérieures à 5,18 mg/cm², la quantité de chrome (VI) de Cr(VI) extraite diminue.

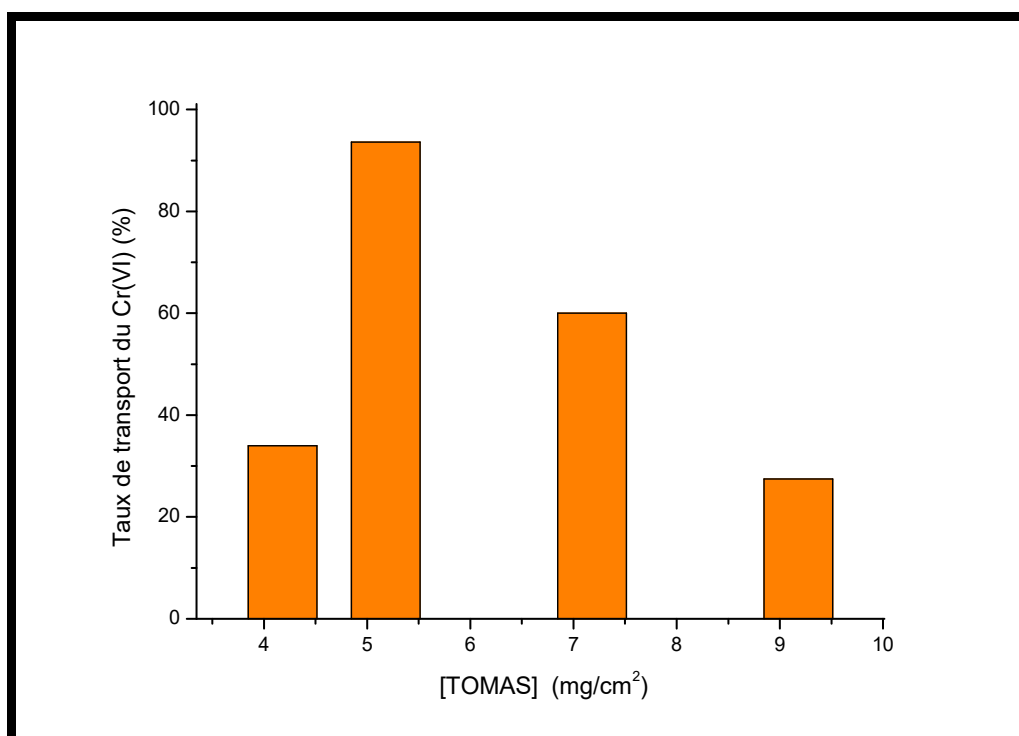


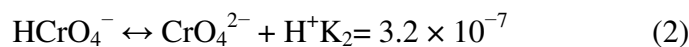
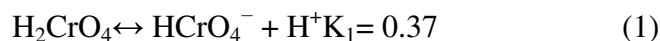
Figure IV.4: Influence de la concentration en TOMAS sur le taux d'extraction de Cr(VI). Phase I : [Cr(VI)] =10ppm, pH=2, NaNO₃0.01M, phase II : [NaOH]=0.1M, MPP (50% TOMAS, 50% TAC).

IV.5. Mécanisme d'extraction et de transport de Cr(VI) par le TOMAS

IV.5.1. Domaine d'existence du chrome (VI) en fonction du pH

Le Cr(VI) existe dans des solutions sous diverses formes HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , HCr_2O_7^- et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ qui dépendent de la concentration en chrome et du pH de la solution. L'extraction et le transport à travers les membranes d'affinité de ces espèces chargées négativement sont réalisables par des extractants basiques échangeurs d'anions et dépendent aussi fortement de là de la valeur du pH de la phase aqueuse. L'espèce extraite ou transportée dépend de la nature de l'extractant et du pH du milieu aqueux d'extraction.

Les équilibres des différentes espèces existantes en milieu acide sont les suivants :



La répartition des espèces chromiques en fonction du pH est donnée sur la figure IV.6.

Dans une solution aqueuse contenant des ions Cr(VI), l'équilibre général en fonction est le suivant :



A partir des équilibres présentés ci-dessus (1), (3) et (4), l'espèce CrO_4^{2-} est l'espèce prédominante dans des solutions basiques ($\text{pH} > 7$) alors que HCrO_4^- et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sont majoritaires dans les milieux acides pour des concentrations totales de Cr(VI) inférieure à $(1,26-1,74) \times 10^{-2}$ M, l'espèce $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se transforme en HCrO_4^- . Pour des concentrations plus élevées en Cr(VI), la dimérisation de HCrO_4^- se produit et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ devient l'espèce la plus prédominante dans la solution.

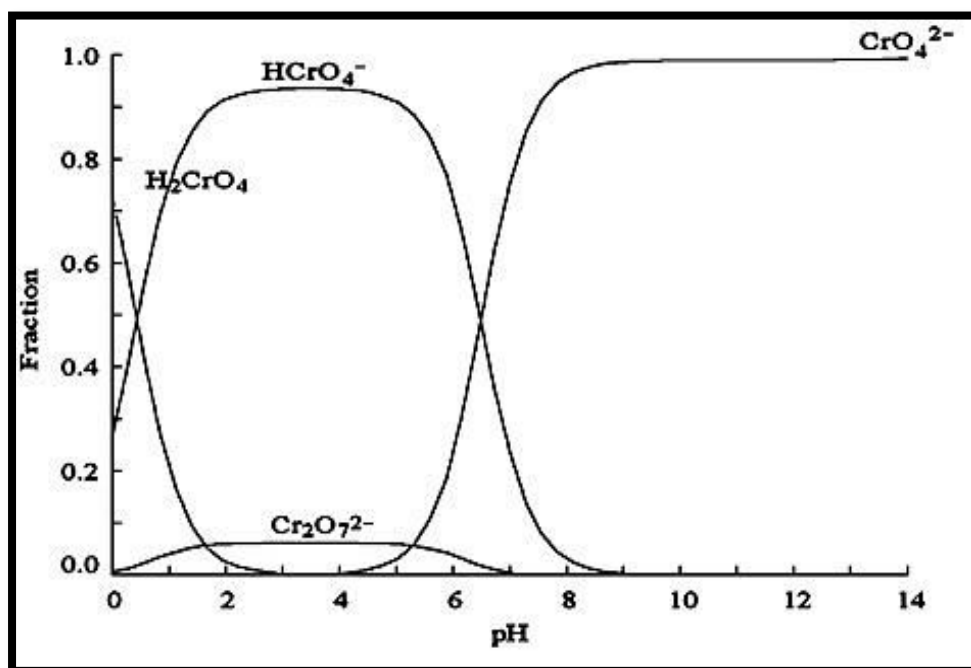
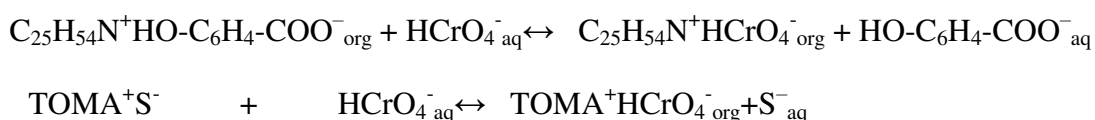


Figure IV.5: Diagramme de spéciation de Cr(VI).

Dans notre étude, la valeur de la concentration en Cr(VI) utilisée est de 10ppm et celle du pH est égale à 2, ces deux valeurs sont, respectivement, proches de celle de la norme requise par la réglementation et des bains industriels de chromage. Nous proposons que le liquide ionique TOMAS extrait le chrome (VI) sous la forme d'une paire d'ions $C_{25}H_{54}N^+HCrO_4^-$ car l'espèce $HCrO_4^-$ est majoritaire dans les conditions expérimentales définies. Les mécanismes d'extraction et de transport à travers la MPI peuvent être écrits comme suit :

IV.5.2. Equilibres d'extraction et de transport de Cr(VI) par le TOMAS

a) Mécanisme d'extraction liquide-liquide par le TOMAS

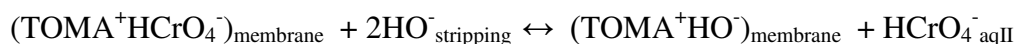


b) Mécanisme de transport à travers la membrane polymère d'inclusion MPI

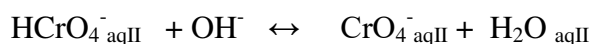
- Extraction de $HCrO_4^-$ par le TOMAS échange de S^- du $TOMA^+S^-$ à l'interface phase I d'alimentation-MPI.



- Diffusion de la paire d'ions $(TOMA^+HCrO_4^-)$ à travers la MPI.
- Dissociation de la paire d'ions $(TOMA^+HCrO_4^-)$ à l'interface MPI-phaseII, et re-diffusion à travers la MPI du transporteur TOMAS sous forme de $TOMA^+OH^-$ de l'interface MPI-phase II à l'interface MPI-phase I



- Dissociation de $HCrO_4^-$ dans la phase II.



IV.6. Caractérisation des membranes MPI

IV.6.1. Spectre infrarouge de TOMAS

Le spectre infrarouge TOMAS présenté dans la Figure IV.7. À l'état liquide a été enregistré entre 4500 et 400 cm^{-1} . Le spectre obtenu présente deux bandes fortes peu intenses à 2918 et 2850 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation des groupes ($-\text{CH}_3$) confirmé par une bande de déformation à 1375 cm^{-1} . La bande située à 1630 cm^{-1} attribuée à une vibration d'élongation du groupe fonctionnel ($\text{C}=\text{O}$).

On observe également l'apparition d'une bande fine située à 1590 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison ($\text{C}=\text{C}$) ;

La bande à 1460 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison ($\text{C}=\text{N}$) ;

Les trois bandes d'absorption à 704, 758 et 858 cm^{-1} sont attribuables à des liaisons ($\text{C}-\text{H}$) des aromatiques.

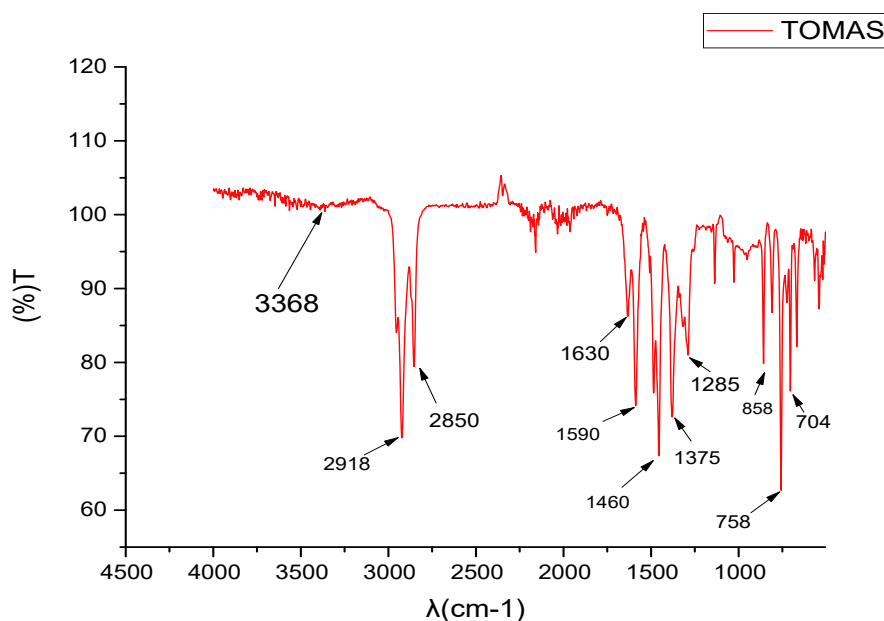


Figure IV.6 : Spectre infrarouge du TOMAS.

IV.6.2. Analyse par RMN

Afin de compléter les informations obtenues par spectroscopie IR et de déterminer la forme tautomère de TOMAS, une RMN du produit (^1H et ^{13}C) a été réalisée dans le solvant chloroforme (CCl_3).

IV.6.2.1. RMN du carbone ^{13}C de TOMAS

L'analyse du spectre RMN de ^{13}C (figure IV.7) montre l'apparition des signaux suivants : on observe quatre signaux très proche entre 13.97 et 14.01 ppm correspond au groupement $\text{C}-\text{CH}_3$ et $\text{C}-\text{CH}_3$. De 61.53 à 77.39 ppm, on distingue deux signaux qui correspondent aux groupements $\text{C}-\text{O}$.

On observe trois signaux dont deux présents deux raies sur un axe gradué entre 116.17 et 120.28 ppm correspondent aux doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}-\text{H}_{\text{ar}}$ d'un cycle aromatique et du 130.57-131.92 ppm correspond au groupement $\text{C}-\text{N}$.

D'autre part on observe deux signaux à 162.42 et 173.54 ppm qui attribué aux fonctions carbonyle $\text{C}=\text{O}$ du salicylate

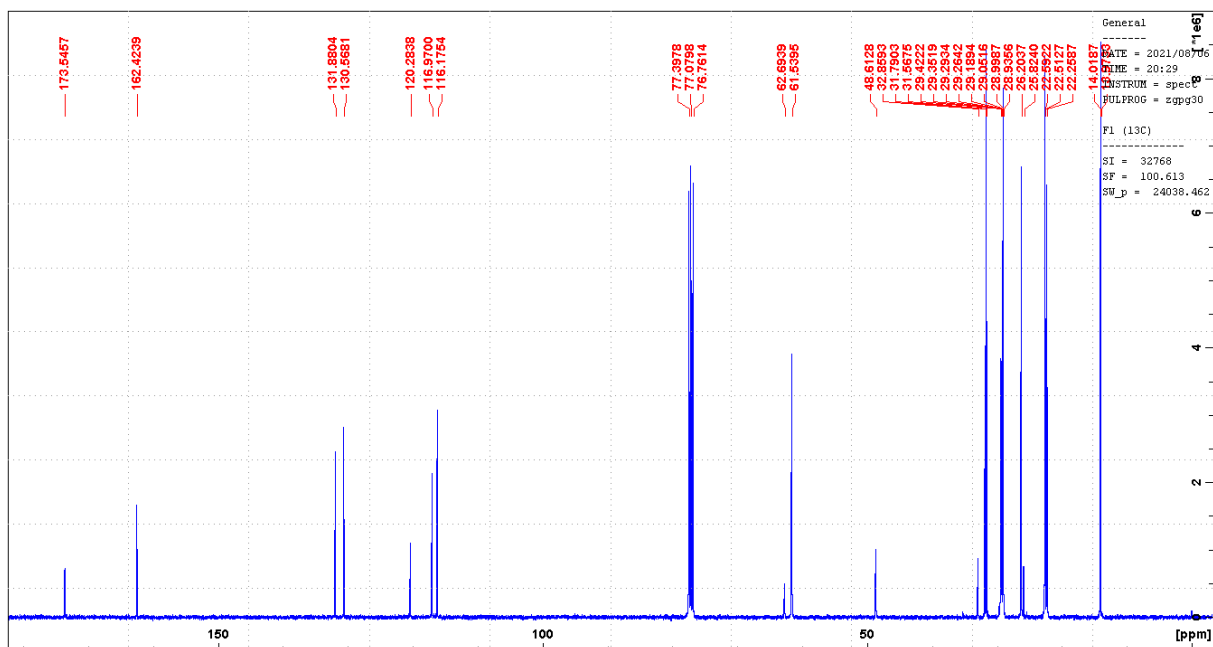


Figure IV.7 : Spectre RMN de ^{13}C pour le TOMAS

IV.6.2.2. RMN du proton ^1H de TOMAS

Le spectre RMN obtenu du proton de TOMAS présenté sur la figure IV.8, nous montre :

- Un quadruplet à 0.8 ppm qui correspond au groupement $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.
- Un triplé à 1.2 ppm correspond à la multiplicité des groupements CH_2-CH_3
- D'autre part un singlet à 1.5 ppm qui correspond à la multiplicité des groupements CH_3-N

- On observe un triplé à 6.6ppm qui est attribué à la multiplicité des groupements –CH=CH-CH= du benzène
- D'autre part un doublet à 6.7 ppm qui correspond à la multiplicité des groupements =CH-CH
- Un singlet correspond au proton H de la fonction OH du salicylatequi apparaît au voisinage de 7.3ppm.

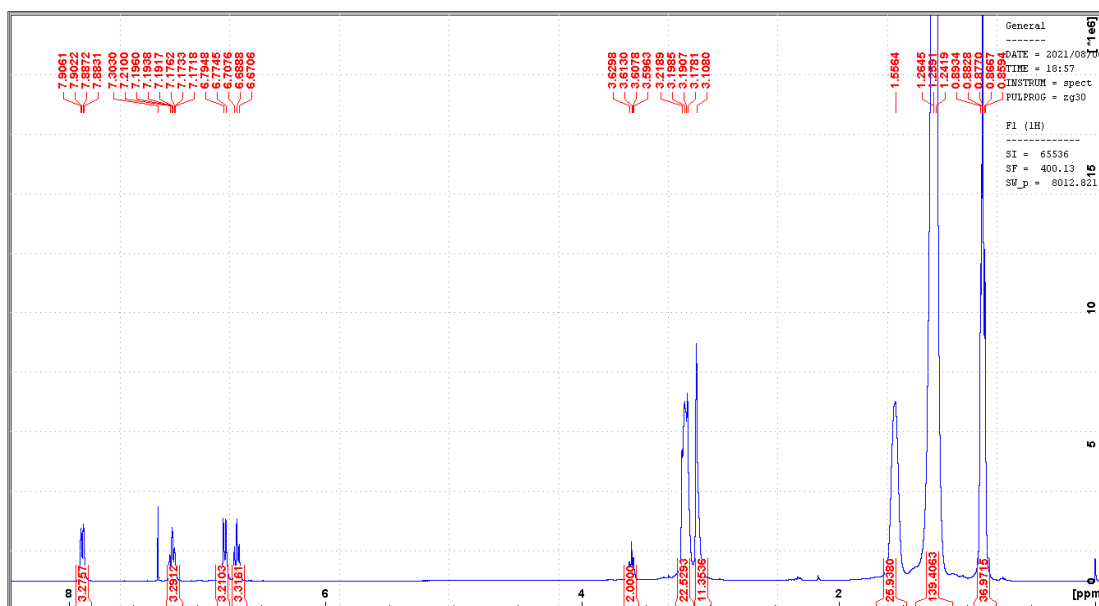


Figure IV.8 : Spectre RMN du proton ¹H de TOMAS.

IV.6.3. Spectre de CTA

Le spectre infrarouge de CTA à l'état solide a été enregistré entre 4500 et 500 cm^{-1} . Le spectre obtenu présenté sur la figure IV.8, On observe les bandes d'absorption du CTA suivants :

-une bande intense fins autour de 1739 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation du groupe fonctionnel (C=O), confirmé par une bande située à 1217 cm^{-1} attribuée à une vibration d'élongation de liaison (C-O).

-un pic situe à 1373 cm^{-1} qui correspond à la vibration de déformation des groupements méthyle (-CH₃).

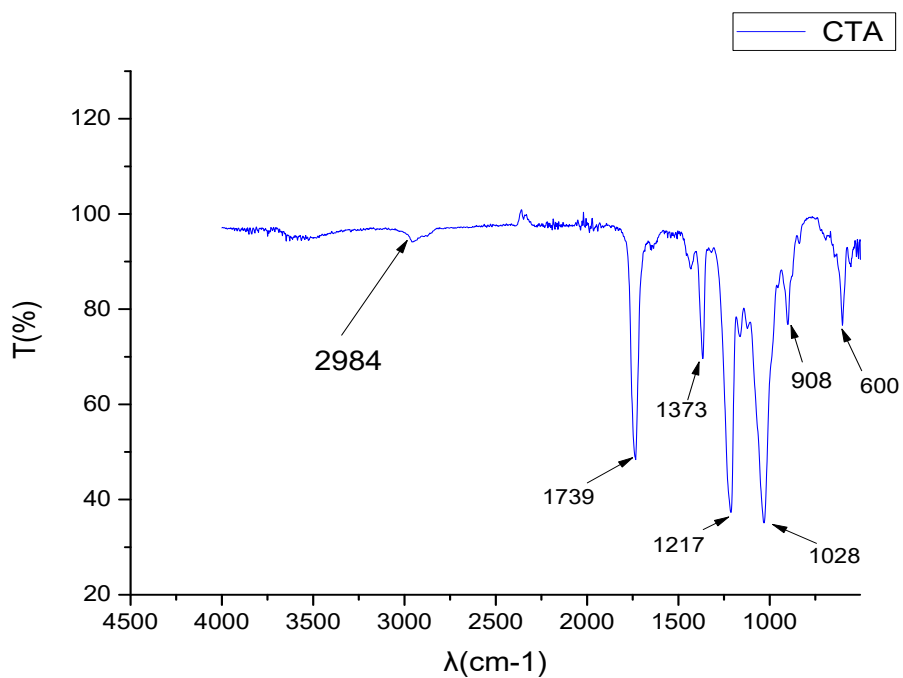


Figure IV.9: Spectre infrarouge de CTA.

IV.6.4. Superposition des deux spectres TOMAS et CTA

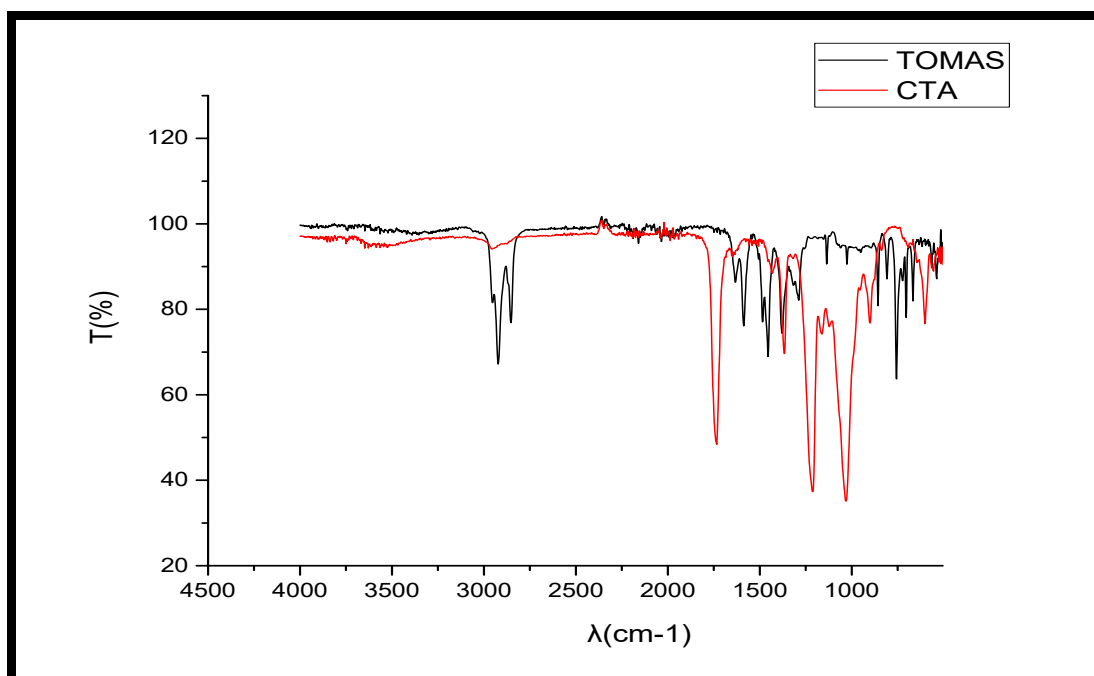


Figure IV.10. Spectre infrarouge superposition de TOMAS et de CTA

IV.6.5. Spectre infrarouge de membrane avant le transport

Le spectre infrarouge de membrane avant transport à l'état solide a été enregistré entre 4500 cm^{-1} et 400 cm^{-1} est présenté dans la figure IV.10 sous-dessous.

Les bandes intenses apparaissant à 2919 et 2850 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation de groupement ($-\text{CH}_3$), confirmé par une bande de déformation située à 1381 cm^{-1} .

On observe une bande située à 1734 cm^{-1} attribuée à une vibration d'élongation de groupement fonctionnelle ($\text{C}=\text{O}$) ;

La bande à 1583 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison ($\text{C}=\text{C}$) d'un cycle aromatique ;

On observe également l'apparition d'une bande située à 1236 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison ($\text{C}-\text{O}$).

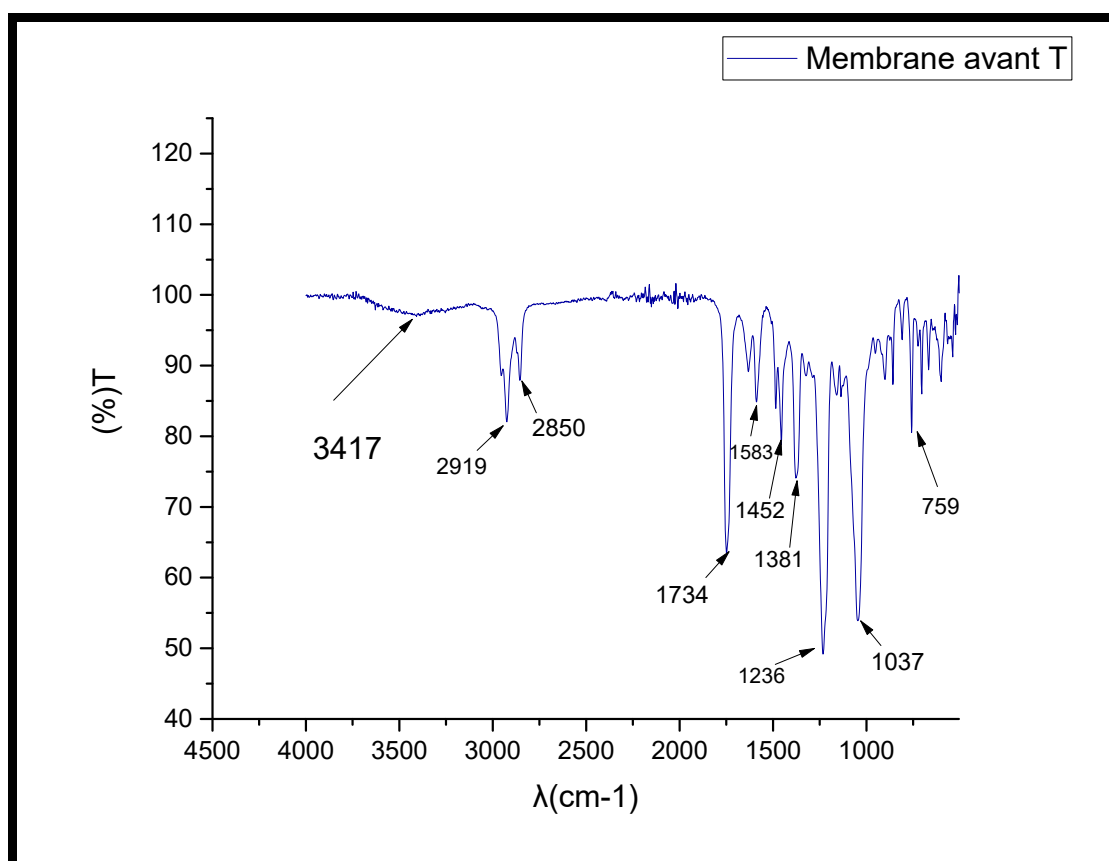


Figure IV.11. : Spectre infrarouge de la membrane avant transport.

IV.6.6. Spectre infrarouge de membrane après transport

On observe deux bandes peu intense entre 2919 et 2848 Cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation de (-CH₃) confirmé par une bande de déformation de(-CH₃) située 1340 Cm^{-1} figure IV.12.

- Un pic situé à 1624 Cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de groupement fonctionnelle (C=O).
- Une bande située à 1467 Cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison (C=N) ;
- On observe une autre bande peu intense peu large située à 3695 Cm^{-1} correspond au groupement hydroxyle (OH).

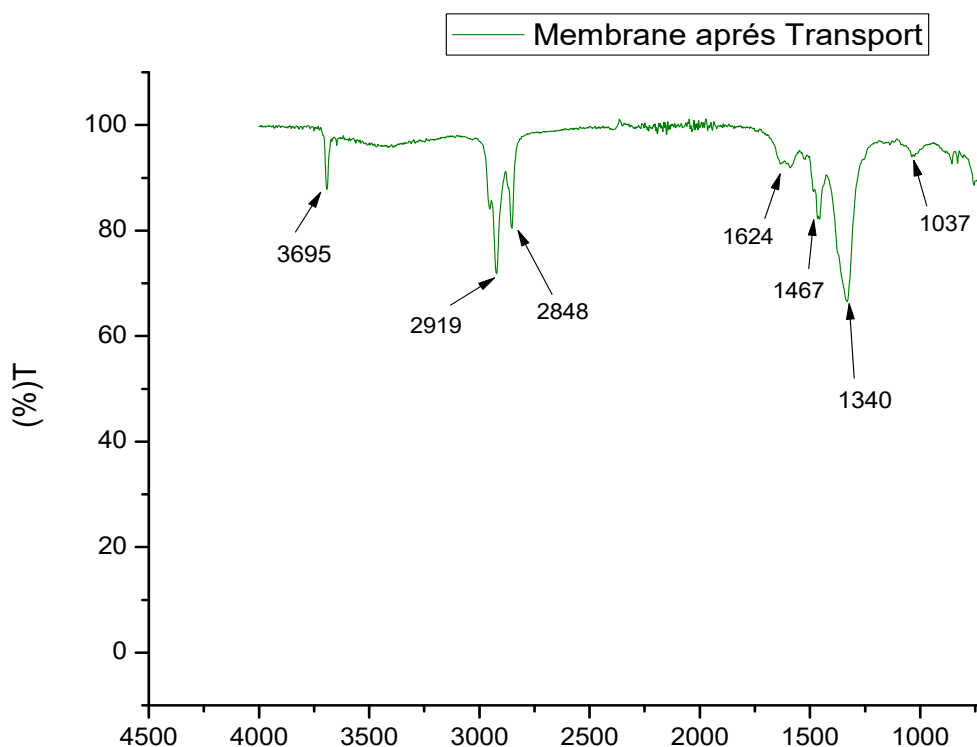


Figure IV.12. Spectre infrarouge de membrane après transport.

IV.6.7. Superposition des deux membranes avant et après transport

On constate qu'après la superposition des deux spectres des deux membranes avant et après le transport que les bandes sont identiques entre 2919-2848 cm^{-1} . Par conséquent, on remarque la disparition de la bande (C=O) entre 1624-1630 cm^{-1} . Les résultats sont présentés dans le spectre ci-dessous

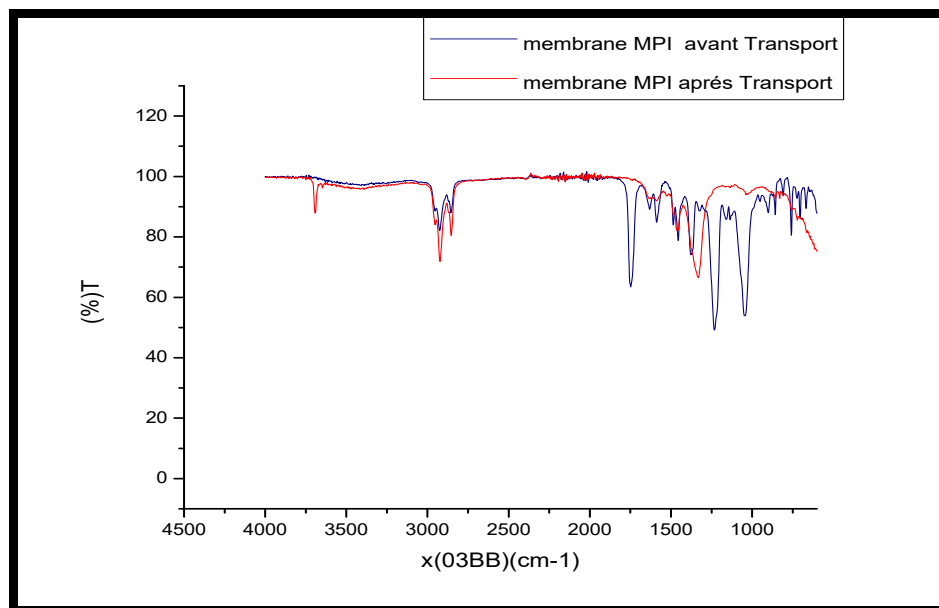
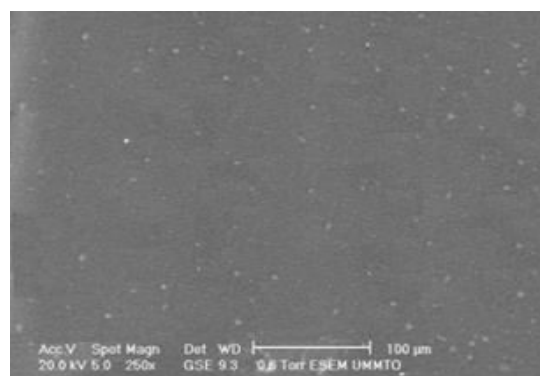
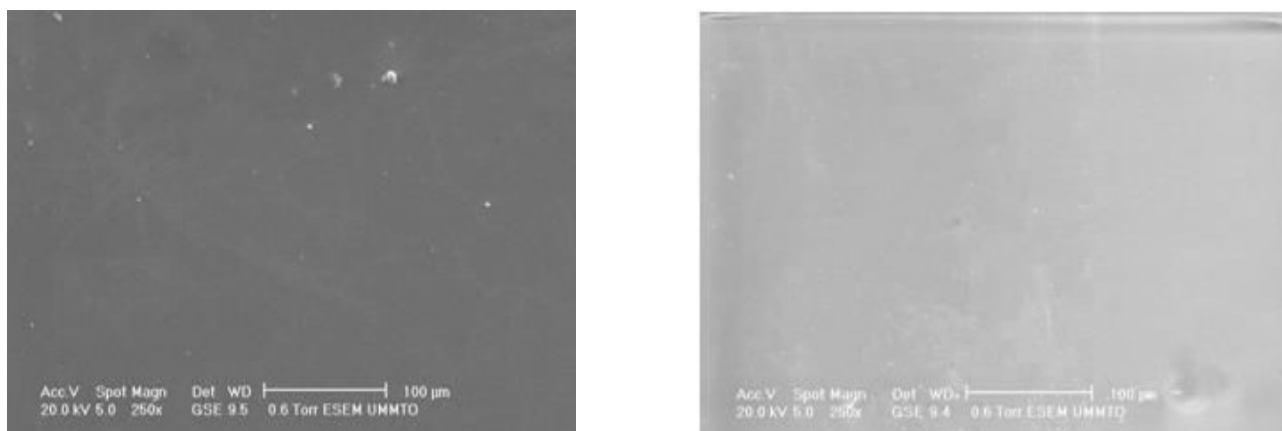


Figure IV.13. : Spectres superposés des MPI avant et après transport.

IV.7. Images MEB des membranes MPI

La détermination de la microstructure de la surface de la membrane MPI permet de déterminer la distribution des réactifs dans la matrice polymère qui peuvent affecter l'efficacité du transport membranaire. Pour observer la surface des MPI, le microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisé.





**Fig. IV.14 : Images MEB de différentes membranes MPP élaborées à partir :
a) (TOMAS+TAC) avant transport, b) (TOMAS+TAC) après transport,
c) (TOMAS+TAC+2-NPOE) après transport, d) TAC.**

La figure IV.13 (a, b, c, d) représente les images de surface MEB. La surface de la membrane préparée à partir du TAC et de l'extractant TOMAS sans plastifiant avant son utilisation pour le transport est uniforme et ne présente aucune porosité. Après transport, l'image MEB (b) de cette dernière présente une très bonne perméabilité qui est meilleure que celle de la membrane MPI constituée du TAC, du TOMAS et du plastifiant 2-NPOE. La surface de la MPI à base du support TAC (d) présente une surface uniforme et paraissent denses et sans porosité apparente.

Références bibliographiques

- [1] M. Bacznska, M. Waszak, M. Nowicki, D. PrZadka, S. Borysiak, M. Regel-Rosocka Characterization of polymer inclusion membranes (PIMS) containing phosphonium ionic liquids as Zn(II) carriers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57, (2018),5070.
- [2] P. Rybka, M. Regel-Rosocka, Nickel (II) and cobalt (II) extraction from chloride solutions with quaternary phosphonium. salts. *Sep. Sci. Technol.*, 47. (2012),1296.
- [3] I. Ait Khaldoun, L. Mitiche, A. Sahmoune, C. Fontàs. An Efficient Polymer Inclusion Membrane- Based Device for Cd Monitoring in Seawater. *Membranes.*, 8, (2018), 61.
- [4] P. D. Ola, Y. Kurobe, M. Matsumoto. Solvent Extraction and Stripping of Fe and Mn from Aqueous Solution Using Ionic Liquids as Extractants, *Chemical Engineering Transactions*, (2017), 57.
- [5] M. Gras, N.Papaiconomou, E. Chainet, F. Tedjar, I. Billard. (2017) Separation of cerium(III) from lanthanum(III), neodymium(III) and praseodymium(III) by oxidation and liquid-liquid extraction using ionic liquids, *Sep. Purif. Technol.* (2017), 178,169.
- [6] A. Kumari, M.K Sinha, S.K. Suhu, B.D. Pandey, (2016) Solvent extraction and separation of trivalent lanthanides using cyphos IL 104, a novel phosphonium ionic liquid as extractant, *Solv. Extr. Ion Exch.* (2016), 34: 469.
- [7] Fransisco José Alguacil, Facilitated Chromium(VI) Transport across an Ionic Liquid Membrane Impregnated with Cyphos IL102, *Molecules*, (2019), 2437.
- [8] Guo, Liu; Yinghui, Zhang, Chen, Ji, Preparation of PVDF-based polymer inclusion ionic liquid plasticizer and Cyphos IL 104 carrier for Cr(VI) transport. *Journal of Membrane Science*, (2011), 314-321.
- [9] Kebiche-Senhadji, O., Tingry, S., Seta, P. and Benamor, M. Selective Extraction of Cr(VI) over Metallic Species by Polymer Inclusion Membrane (PIM) Using Anion (Aliquat 336) as Carrier. *Desalination*, 258, (2010), 59-65.
- [10] L. Mazari, Extraction par solvant et par membrane des ions Bi(III) par les liquides ioniques le TOMAS et le CYPHOS IL 101, mémoire de master UMMTO, (2019).
- [11] Kogelnig, D., Stojanovic, A., Galanski, M., Groessl, M., Jirsa, F., Krachler, R. and Keppler, B.K. Greener Synthesis of New Ammonium Ionic Liquids and Their Potential as Extracting Agents. *Tetrahedron Letters*, 49, (2008); 2782-2785.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Ce travail est une contribution à l'étude et à l'application des propriétés extractantes et de transport dans les membranes polymères d'inclusion (MPI) du liquide ionique le salicylate de trioctyméthyl ammonium (TOMAS) vis-à-vis des ions du chrome (VI).

Le TOMAS n'étant pas commercialisé, nous l'avons synthétisé dans notre laboratoire puis caractérisé par différentes techniques d'analyses physico chimiques.

Des expériences d'extraction liquide-liquide et de transport du chrome (VI) à travers une membrane polymère d'inclusion ont été réalisées et les paramètres les plus importants influençant les rendements de la récupération du chrome (VI) ont été examinés.

Les résultats obtenus ont mis en évidence les remarquables propriétés physico chimiques du TOMAS dans les membranes MPI. Le TOMAS incorporé dans les membranes polymères, il joue le double rôle d'extractant et de plastifiant. Des taux de récupération du chrome(VI) de 93,60 % sont obtenus avec la membrane MPI dont la matrice est constituée uniquement de triacétate de cellulose (TAC) et du TOMAS.

Après avoir étudié les propriétés extractantes du TOMAS, nous avons suggéré un mécanisme d'extraction et de transport du chrome (VI) sous la forme de la paire d'ions $\text{TOMA}^+\text{HCrO}_4^-$.

Les surfaces des membranes préparées ont été analysées par la spectroscopie FTIR et le MEB.

Tous les résultats de cette étude préliminaire sur la récupération du chrome (VI) par le TOMAS sont encourageants pour envisager une étude complète sur la séparation et la récupération du chrome hexavalent par les membranes polymériques.

Annexes

Figure	Titre.	page
Figure I.1	Diagramme potentielle du chrome.	6
Figure I.2	Diagramme de spéciation du chrome(III) en fonction du PH.	8
Figure I.3	Image représentant une photographie du chrome métallique.	9
Figure II.1	Equilibre de partage d'un soluté A entre deux phases liquides non miscibles.	14
Figure II.2	Schéma d'une membrane sélective.	19
Figure II.3	Différentes types de membrane.	21
Figure II.4	Exemple d'une membrane liquide épais.	22
Figure II.5	Membrane liquide supporté.	23
Figure II.6	Processus de membrane liquide émulsionnée.	24
Figure II.7	Principe d'une membrane liquide émulsionnée.	24
Figure II.8	Evolution des articles publiés sur les membranes polymère à inclusion.	27
Figure II.9	Transport facilité couplée transport facilité passif à travers une membrane liquide.	29
Figure II.10	Représentation schématique du principe du co-transport.	30
Figure II.11	Représentation schématique du principe du contre-transport.	30
Figure II.12	Structure chimique des différents polymères de base pour l'élaboration des MPI : (a) CTA, (b) PVC, (c) PVDF.	31
Figure II.13	Mécanisme de transport à travers une MPP (à sites fixes).	34
Figure II.14	Mécanisme de transport à travers une MPI (saut de site mobile).	35
Figure II.15	Diverses applications des liquides ioniques.	36
Figure III.1	molécule du salicylate de trioctylmethyl ammonium (TOMAS).	41
Figure III.2	Formule chimique du triacétate de cellulose (TAC).	42
Figure III.3	Formule chimique de 2-Nitrophenyl octyl ether ($C_{14}H_{21}NO_3$).	43
Figure III.4	Cellule de transport classique « conventionnelle ».	44
Figure III.5	Schéma d'une cellule de transport de teflon.	45
Figure III.6	Spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme Shimadzu 6800.	45
Figure III.7	Représentations schématique du spectrophotomètre d'absorption atomique.	46
Figure III.8	Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.	47
Figure IV.1.	Extraction liquide-liquide de Cr(VI) par le TOMAS: $[Cr(VI)] = 10\text{ppm}$, $(Na^+, H^+, NO_3^-) = 0,01M$, $[TOMAS] = 0,001M$, $CHCl_3$.	54
Figure IV.2	Variation de la concentration du Cr(VI) dans les phases I (alimentation et II réceptrice) en fonction du temps. $[Cr(VI)] = 10\text{ppm}$, $pH = 2$, $NaNO_3 10^{-2}$, $[NaOH] = 0.1M$, MPP (50%TOMAS, 50%TAC).	55
Figure IV.3	Effet de la quantité du plastifiant 2-NPOE sur le transport Cr(VI). $[Cr(VI)] = 10\text{ppm}$, $NaNO_3 10^{-2}M$, $[NaOH] = 0.1M$, MPP (50%TOMAS, 50%TAC + plastifiant).	56
Figure IV.4	Influence de la concentration en TOMAS sur le taux d'extraction du Cr(VI). Phase I: $[Cr(VI)] = 10\text{ppm}$, $pH = 2$, $NaNO_3 0.01M$, phase II: $[NaOH] = 0.1M$, MPP (50%TOMAS, 50%TAC).	57

Annexes

Figure IV.5	Diagramme de spéciation du Cr(VI).	58
Figure IV.6	Spectre infrarouge du TOMAS	60
Figure IV.7	Spectre RMN de ^{13}C pour le TOMAS	61
Figure IV.8	Spectre RMN du proton ^1H de TOMAS	62
Figure IV.9	Spectre infrarouge de CTA	63
Figure IV.10	Spectre infrarouge superposition de TOMAS et CTA	63
Figure IV.11	Spectre infrarouge de membrane avant transport	64
Figure IV.12	Spectre infrarouge de membrane après transport	65
Figure IV.13	Spectres superposés des MPI avant et après transport	66
Figure IV.14	Images MEB de différentes membranes MPP élaborées à partir de : a) (TOMAS+TAC) avant transport, b) (TOMAS+TAC) après transport, c) (TOMAS+TAC+2-NPOE) après transport, d) TAC	67

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	propriétés physico-chimiques du chrome	6
Tableau II.1	Principaux avantages et inconvénients de la différente technique membranaire.	26
Tableau II.2	Différents transporteur utilisé dans l'élaboration de MPI	33
Tableau III.1	liste des différents réactifs utilisés	40
Tableau IV.1	Valeurs des paramètres de caractérisation du produit TOMAS	53

RÉSUMÉ

Ce travail traite des possibilités de récupération du chrome(VI) par extraction liquide-liquide et par transport à travers une membrane polymère d'inclusion (MPI) en utilisant le liquide ionique le salicylate de trioctylméthyl ammonium (TOMAS) comme transporteur.

Nous avons mis en évidence les propriétés extractantes et de transports particuliers du TOMAS vis-à-vis du chrome (VI) à partir d'un milieu acide nitrique 0,01 M. Le TOMAS extrait le chrome (VI) fortement sous la forme d'une paire d'ions ($\text{TOMA}^+\text{HCrO}_4$, HCrO_4^-), c'est l'espèce prédominante dans les conditions expérimentales définies dans ce travail.

Les expériences de transport à travers une membrane polymère d'inclusion montrent que le salicylate de trioctylméthyl ammonium TOMAS permet de transporter le chrome (VI) tout jouant en même temps le double rôle d'extractant et de plastifiant dans la membrane.

MOTS CLES

Chrome(VI), liquide ionique, extraction liquide-liquide, membrane polymère d'inclusion.