

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Laboratoire des procédés membranaires et techniques de séparation et de récupération
(LPMTSR)

THÈSE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT

Domaine : Sciences et technologie **Filière :** Génie des Procédés
Spécialité : Génie des Procédés

Présentée par
Hassina SEMGHOUNI
Thème

**Conception d'un contacteur à membranes planes et application à
l'extraction du chrome (VI)**

Soutenue le : 15 Décembre 2021

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mr BENAMOR Mohamed	Professeur	Univ. de Bejaia	Président
Mme K.SENHADJI Ounissa	Professeur	Univ. de Bejaia	Examinatrice
Mr KEMIHA Mohammed	Professeur	Univ. de Jijel	Examineur
Mr BEY Said	MCA	Univ. de Bajaia	Rapporteur

Année Universitaire : 2020/2021.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Procédés Membranaires et des Techniques de Séparation et de Récupération (LPMTSR), Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, de L'Université Abderrahmane Mira de Bejaïa sous la direction de Mr BEY Said.

En premier lieu, je remercie mon directeur de thèse monsieur Said BEY, maître de conférences A (MCA) et vice-recteur responsable de la pédagogie à l'université de Bejaia, pour son parfait support, conseils pertinents, attention continue et surtout leur infaillible disponibilité. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements pour l'aide précieuse et les conseils judicieux qu'il n'a cessé de me donner pour parvenir au bout de ce travail. J'exprime ma gratitude pour monsieur M.BENAMOR professeur à l'université de Bejaia qui était au début de ma thèse mon directeur de thèse avant de faire un changement avec Mr BEY, je tiens à le remercier pour tous ses conseils et sa disponibilité et les moyens qu'il a mis à ma disposition pour réussir ce travail et je le remercie aussi d'avoir accepté de présider le membre de jury.

Je remercie les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail en particulier monsieur KEMIHA Mohamed, professeur à l'université de Jijel et madame K-SENHADJI Ounissa, professeur à l'université de Bejaia. Je les remercie pour toutes les remarques et critiques apportées à l'égard de ce travail.

Tous mes remerciements à l'équipe du laboratoire LPMTSR en particulier Mme SENHADJI qui était directrice du laboratoire au cours de la préparation de ma thèse, je la remercie pour tous ces conseils, son aide et sa gentillesse. Je remercie aussi la technicienne Kahina BENAMOR et l'ingénieur Fouzia Mokhtari ce fut un énorme plaisir de travailler avec vous. Elles m'ont patiemment apporté leur aide et leur soutien moral tout au long de ce travail. Un grand merci aussi à toute l'équipe du bloc 11 à tous les techniciens et ingénieurs ce sont de braves gens je leur remercie pour leur gentillesse et leur aide.

Je remercie tous les membres de l'institut en technologie membranaire en Italie qui m'ont accueilli chaleureusement dans leur laboratoire et ont mis à ma disposition le matériel

nécessaire pour accomplir mon travail en particulier le directeur de l'institut Mr Alberto FIGOLI et son équipe à leur tête Francesca RUSSO.

Mes grands remerciements à mes parents, à mes frères et sœur, à mon mari et à tous mes amis.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents

Mes frères et ma sœur

Mon mari

Toute ma famille

Mes amies

Ma petite fille Thillesi

Sommaire

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités sur les membranes.....	6
I.1. Introduction.....	6
I.2. Définition d'une membrane.....	6
I.3. Classification des membranes.....	7
I.3.1. Les membranes Isotropiques (symétriques).....	8
I.3.2. Les membranes anisotropiques (asymétriques).....	8
I.3.3. Les membranes organiques.....	9
I.3.4. Les membranes inorganiques.....	10
I.3.5. Les membranes chargées.....	11
I.3.6. Les membranes neutres.....	12
I.3.7. Les membranes denses.....	12
I.3.8. Les membranes poreuses.....	13
I.3.9. Les membranes solides.....	15
I.3.10. Les membranes liquides.....	15
A. les membranes liquides volumétriques (Bulk Liquid Membrane BLM)	15
B. Les membranes liquides à émulsions (Emulsion Liquid Membrane ELM)	16
C. Les membranes liquides supportées (MLS).....	17

Sommaire

D. Les membranes polymères à inclusion.....	18
I.4. Préparation des membranes	19
I.4.1. Agglomération.....	19
I.4.2. Etirement.....	19
I.4.3. Irradiation-corrosion.....	19
I.4.4. Lixiviation.....	20
I.4.5. Revêtement.....	20
I.4.6. Inversion de phase.....	20
NIPS : Séparation de phases induite par un non-solvant (Non-solvent Induced Phase Separation).....	20
TIPS : Séparation de phases induite par la température (Thermal Induced Phase Separation).....	22
VIPS : Séparation de phases induite par la vapeur (VaporInduced Phase Separation).....	23
I.5. Caractérisation des membranes.....	23
I.5.1. Epaisseur	23
I.5.2. Angle de contact.....	23
I.5.3. Porosité.....	24
I.5.4. Taille des pores.....	24
I.5.5. Perméabilité à l'eau.....	24
I.5.6. Analyse microscopique électronique à balayage (morphologie).....	25
I.5.7. La sélectivité.....	25
I.6. Application des membranes.....	26
I.6.1. Domaine environnemental	26
I.6.2. Domaine agroalimentaire.....	26

Sommaire

I.6.3. Domaine biotechnologique et pharmaceutique.....	26
I.7. Conclusion	27
Références bibliographiques.....	28
Chapitre II : Les contacteurs membranaires.....	32
II.1. Introduction.....	32
II.2. Définition et principe de fonctionnement d'un contacteur membranaire.....	32
II.3. Les différents modules des contacteurs membranaires.....	33
II.3.1. Les modules plans.....	33
II.3.2. Les modules spiraux	34
II.3.3 Les modules tubulaires.....	36
II.3.4. Les modules fibres creuses.....	37
II.4. Avantages et inconvénients des contacteurs membranaires.....	39
II.4.1 Avantages des contacteurs membranaires.....	39
II.4.2. Inconvénients des contacteurs membranaires.....	39
II.5. Application des contacteurs membranaires.....	40
II.5.1. Extraction liquide-liquide.....	40
II.5.2. Extraction gaz-liquide.....	41
II.6. Conclusion.....	43
Références bibliographiques.....	44
Chapitre III : Revue bibliographique.....	47
III.1. Introduction.....	47
III.2. Les différentes techniques utilisées pour le traitement du chrome (VI).....	47
III.2.1. Les techniques électrochimiques.....	48

Sommaire

III.2.1.1. La coagulation.....	48
III.2.1.2. L'électrocoagulation.....	48
III.2.1.3. La réduction électrochimique.....	49
III.2.2. L'adsorption.....	49
III.2.3. Adsorption- réduction.....	51
III.2.4. Traitement photocatalytique.....	51
III.2.5. Traitement biologique.....	52
III.2.6. Extraction liquide-liquide.....	52
III.2.7. Les procédés membranaires.....	54
III.2.7.1. L'ultrafiltration.....	54
III.2.7.2. La microfiltration.....	55
III.2.7.3. Les membranes céramiques.....	56
III.2.7.4. Les membranes liquides à émulsion.....	56
III.2.7.5. Les membranes liquides supportées.....	57
III.2.7.6. Les membranes polymères à inclusion.....	58
III.2.7.7. Les microsphères.....	59
III.2.7.8. Les contacteurs membranaires.....	60
Références bibliographiques.....	64
Chapitre IV : Conception d'un contacteur membranaire à extraction liquide-liquide...	70
IV.1. Introduction.....	70
IV.2. Mise en œuvre de l'installation et procédure expérimentale.....	70
IV.2.1. Mise en œuvre du contacteur membranaire.....	70
IV.2.2. Procédure expérimentale.....	72

Sommaire

IV.2.3. Application du plan factoriel complet à deux niveaux (2^n) pour l'extraction du Cr (VI).....	73
IV.3. Résultats et discussions.....	74
IV.3.1. Stabilité du système.....	74
IV.3.2. Effet du nombre de plaques.....	76
IV.3.3. Effet de la concentration initiale de Cr (VI).....	76
IV.3.4. Influence du volume de la chambre.....	77
IV.3.5. Application du plan factoriel complet.....	78
IV.3.5.1. Choix des variables affectant la réponse.....	79
IV.3.5.2. Graphiques des effets principaux et des interactions des facteurs.....	79
IV.3.5.3. Analyse de la variance et de la régression polynomiale.....	81
IV.3.5.4. Optimisation.....	85
IV.4. Conclusion.....	87
Références bibliographiques.....	88
Chapitre V : Préparation et caractérisation des membranes asymétriques et leur application.....	90
V.1. Introduction.....	90
V.2. Matériels et méthodes	90
V.2.1. Matériels.....	90
V.2.1.1. Contacteur membranaire.....	91
V.2.1.2. Préparation des membranes.....	92
V.2.2. Méthodes.....	93
V.3. Résultats et discussions.....	94
V.3.1. Morphologie des membranes préparées.....	94

Sommaire

V.3.2. Caractérisation des membranes préparées.....	97
V.3.3. Extraction du Cr (VI).....	98
V.4. Conclusion.....	100
Références bibliographiques	101
Chapitre VI : Extraction du Cr (VI) par des membranes polymères à inclusion à base de PVC/Aliquat-336.....	103
VI.1. Introduction.....	103
VI.2. Partie expérimentale.....	103
VI.2.1. Produits.....	103
VI.2.2. Appareillage.....	103
VI.2.3. Préparation des membranes.....	104
VI.2.4. Application de la méthodologie des plans d'expériences.....	105
VI.3. Résultats et discussion.....	106
VI.3.1. Caractérisation des membranes.....	106
VI.3.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	106
VI.3.1.2. Spectrophotométrie infrarouge (IR).....	107
VI.3.1.3. Épaisseur des membranes et angle de contact.....	107
VI.3.2. Plan d'expérience (DOE).....	108
VI.3.2.1. Diagramme de Pareto.....	110
VI.3.2.2. Les effets principaux des facteurs.....	112
VI.3.2.3. Effets de l'interaction des facteurs.....	113
VI.3.2.4. Modèle mathématique et analyse de la variance.....	114
A) Phase source.....	114

Sommaire

B) Phase réceptrice.....	117
VI.3.2.5. Contour de réponse.....	119
VI.3.2.6. Optimisation.....	121
VI.4. Conclusion.....	123
Références bibliographiques	125
Conclusion générale	

Liste
Des
Figures

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1. Schéma d'une membrane sélective	7
Figure I.2. Diagramme de classification des membranes.....	8
Figure I.3. Schéma d'une membrane symétrique.....	8
Figure I.4. Schéma d'une membrane anisotrope.....	9
Figure I.5. Principe de fonctionnement d'une membrane chargée	12
Figure I.6. Membrane dense.....	13
Figure I.7. Membrane microporeuse	14
Figure I.8. Schéma d'une membrane liquide volumétrique	15
Figure I.9. (a) simple émulsion, (b) multiple émulsion.....	16
Figure I.10. Schéma d'une membrane liquide supporté.....	17
Figure I.11. Schéma des différentes étapes de préparation d'une membrane poreuse par irradiation-corrosion.....	20
Figure II.1 : Schéma simplifié d'un contacteur à membrane planes	33
Figure II.2. Schéma détaillé d'un contacteur à membrane plane.....	34
Figure II.3. Schéma d'un contacteur à membrane spiral	36
Figure II.4. Schéma d'un contacteur à membrane tubulaire.....	37
Figure II.5. Schéma d'un contacteur à membrane fibre creuse à extraction gaz-liquide.....	38
Figure IV.1. Schéma du module du contacteur membranaire (MF-FSMC)	70
Figure IV.2. Cadre du module du contacteur membranaire.....	71
Figure IV.3. Effet du nombre de plaques sur l'extraction du Cr (VI).....	76
Figure IV.4. Effet de la concentration de Cr (VI) sur son extraction.....	77
Figure IV.5. Effet du volume des chambres sur l'extraction du Cr (VI)	78
Figure IV.6. Diagramme de Pareto	79
Figure IV.7. Diagramme des effets individuels des facteurs pour l'extraction du Cr (VI).....	80

Liste des figures

Figure IV.8. Diagrammes des interactions entre les différents facteurs pour l'extraction du Cr (VI)	81
Figure IV.9. Réponse prédite en fonction de celle expérimentale de l'extraction du Cr (VI)	85
Figure IV.10. Optimisation des facteurs expérimentaux qui maximise l'extraction du Cr (VI)	86
Figure V.1. Système d'extraction utilisé pour l'extraction du Cr (VI) par le contacteur membranaire	91
Figure V.2. Morphologie des membranes à base de PSF A : 10%, B : 13% et C : 15%	94
Figure V.3. Morphologie des membranes à base de PES.D : 10%, E : 13% et F : 15%	95
Figure V.4. Morphologie des membranes à base de PVDFG : 10%, H : 13% et I : 15%	96
Figure V.5. Image MEB de la surface de la membrane symétrique à base de PP	97
Figure V.6. La perméabilité à l'eau pure	98
Figure V.7. Variation de l'extraction du Cr (VI) en fonction du temps.	99
Figure VI.1. Schéma simplifié des étapes expérimentales (a) et des plaques contenant le module (b)	104
Figure VI.2. Images MEB des membranes préparées : (A) Surface supérieure, (B) Surface inférieure, (C) Coupe transversale	106
Figure VI.3. Spectre infrarouge des membranes préparées : PVC ; PVC/Aliquat : 1/0,5 ; PVC/Aliquat : 1/0,75 ; PVC/Aliquat : 1/1	107
Figure VI.4. (a) Angle de contact des membranes PVC/Aliquat-336 ; (b) Épaisseur des membranes PVC/Aliquat-336	108
Figure VI.5. Diagramme de Pareto des effets standard de la phase source	111
Figure VI.6. Diagramme de Pareto des effets standard de la phase de réception	111
Figure VI.7. Graphe des effets principaux des facteurs pour la phase source	112
Figure VI.8. Graphe des effets individuels des facteurs dans la phase réceptrice	113
Figure VI.9. Diagrammes des effets des interactions des facteurs pour la phase source	113

Liste des figures

Figure VI.10. Diagramme des effets des interactions des facteurs pour la phase réceptrice	114
Figure VI.11. Les valeurs prévues de la réponse par rapport aux valeurs expérimentales	117
Figure VI.12. Rendement d'extraction de Cr (VI) prévu en fonction du rendement expérimental	119
Figure VI.13. Graphe de contour du rendement d'extraction du Cr (VI)	120
Figure VI.14. Graphe de contour de l'efficacité de réextraction du Cr (VI)	121
Figure VI.15. Optimisation des facteurs pour l'efficacité d'extraction du Cr (VI)	122
Figure VI.16. Optimisation de l'efficacité de réextraction du Cr (VI)	123

Liste
Des
Tableaux

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau III.1. Les différentes techniques utilisées pour l'extraction du chrome hexavalent	61
Tableau IV.1. Caractéristiques des modules préparés	72
Tableau IV.2. Les conditions expérimental pour le plan factoriel complet pour l'extraction du Cr(VI)	73
Tableau IV.3. Matrice des essais du plan factoriel complet.....	74
Tableau IV.4. Détermination du débit optimal de la phase aqueuse et organique.....	75
Tableau IV.5: Résultat du test de signification des facteurs.....	83
Tableau IV.6 : Résultats expérimentaux prédits et observés ainsi que les résidus.....	84
Tableau IV.7. Comparaison de l'extraction du Cr(VI) par le MF-FSMC avec quelques techniques membranaires	86
Tableau V.1. Les conditions opératoires du système utilisées pour l'extraction du Cr (VI) à travers les membranes asymétriques	92
Tableau V.2. Conditions de préparations des membranes	93
Tableau V.3. Caractéristiques des membranes préparées	97
Tableau VI.1. Conditions expérimentales.....	104
Tableau VI.2. Facteurs étudiés pour la phase d'alimentation et domaines d'étude	105
Tableau VI.3. Facteurs étudiés pour la phase réceptrice et domaines d'études	105
TableauVI.4. Matrice des expériences pour la phase source	109
TableauVI.5. Matrice des expériences pour la phase réceptrice.....	110
Tableau VI.6. Effets des facteurs et leurs coefficients.....	115
Tableau VI.7. Analyse de la variance	116
TableauVI.8. Coefficients de régression factorielle prévus et leur effet	118
TableauVI.9. Analyse de la variance	118

Liste
Des
Abréviations

Liste des abréviations

Liste des abréviations

(A)

α -Al₂O₃ : oxyde d'Alumine

AFM : microscopie à force atomique

AHPD : 2-amino-2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol

Aliquat-336 ([CH₃(CH₂)₇]₃ NCH₃Cl : Chlorure de triméthyl-octylammonium.

ANOVA : Analyse de la variance

AGV : Acides Gras Volatils

(B)

BRM : bioreacteur à membrane

BSA : sérum-albumine bovine

BLM : Bulk Liquid Membrane

B₂O₃ : trioxyde de bore

(C)

Cr (VI): chrome hexavalent

Co (II) : Cobalt

C-PES : Polyethersulfone Carboxilique

°C : degré Celsius

CaCl₂ : chlorure de calcium

CYANEX272 : acide di -2, 4, 4-triméthylpentyl phosphinic

CO₂ : dioxyde de carbone

CFD : simulation numérique des fluides dynamique

CNT : Carbone Nanotube

(D)

D : Dialyse

DMAc : Diméthylacétamide

Liste des abréviations

D2EHPA : -2 ethylhexyl phosphorique acide

DOE : méthodologie des plans d'expérience (Design Of Experiment)

DMSO : Diméthylsulfoxyde

(E)

ED : Electrodialyse

EDMB : Electrodialyse à membrane bipolaire

ELM : Emulsion Liquid Membrane

E/H/E : eau-dans-huile-dans-eau

E/H : Eau dans l'Huile

(F)

FSSLM : Flat Sheet Supported Liquid Membrane

FSMC : contacteur de membrane à feuilles planes

Fe₃O₄ : Oxyde de fer

(H)

HD : Hémodialyse

h : heure

H/E : Huile dans l'Eau

HFSLM : Hollow Fiber Supported Liquid Membrane

HR : Humidité Relative

HPMC : Contacteur à Membrane Hexagonale à laques Parallèles

HIM : contacteur à Membrane Hydrophile

HOM : contacteur à Membrane Hydrophobe

HF-LPM : microextraction en phase liquide à fibres creuses triphasées

HCl: Acide Chlorhydrique

HF-LLMC : Hollow Fiber liquid-liquid membrane contactor

H₃PO₄ : acide phosphorique

HNO₃ : acide nitrique

Liste des abréviations

(K)

kDa : Kilodalton

$K_2 Cr_2 O_7$: dichromate de potassium

(L)

LM : Membrane Liquide

LiCl : Chlorure de lithium

(M)

ML : Membrane Liquide

MF : Microfiltration

$MgSO_4$: Sulfate de Magnésium

MLS : Membrane Liquide Supportée

MEB : microscopie électronique à balayage

MEA : Monoéthanolamide

MGA : Absorption de Gaz par Membrane

MF-FSMC : Multi-Frame Flat Sheet Membrane Contactor

Mg : Magnésium

Mn : Manganèse

(N)

Ni (II) : Nickel

N_2 : Azote

NF : Nanofiltration

Na_2O : oxyde de sodium

Na_2SO_4 : Sulfate de Sodium

NaCl : Chlorure de Sodium

NO : Oxyde Nitrique

NIPS : Séparation de phases induite par un non-solvant

NaOH : Hydroxyde de sodium

Liste des abréviations

NOM : Matière Organique Naturelle

NiO : Oxyde de Nickel

Na₂SO₄ : sulfate de sodium

NaNO₃ : Nitrate de sodium

(O)

OI : Osmose Inverse

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

(P)

PG : Perméation Gazeuse

PV : Pervaporation

P : Pression

PES : Polyethersulfone

PIM : Membrane Polymère à Inclusion

PTFE : Polytétrafluoroéthylène

PVDF : polyfluorure de vinylidène

PALME : extraction parallèle par membrane liquide artificielle

Pz : Pipérazine

PP : Polypropylène

PSF : Polysulfone

PWP : Perméabilité à l'eau Pure (Pure Water Permeability)

PVC : polyvinyl chloride

PPM : partie par million

(R)

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

(S)

SPEEK : Poly(éther éther cétone)

SiO₂ : dioxyde de silicium

Liste des abréviations

SO_x : Oxyde de Soufre

SBB : Solvant à base de soja

SO₂ : dioxyde de Soufre

(T)

TiO₂ : Dioxyde de Titane

T : Température

TOA : Trioctylamine

TDA : Tridodecylamine

TIPS : Séparation de phases induite par la température

TEM : la microscopie électronique à transmission

TEP : Triéthyl phosphate

THF : Tétrahydrofuranne

(U)

UF : Ultrafiltration

(V)

VIPS : Séparation de phases induite par la vapeur

(Z)

ZrO₂ : Dioxyde de zirconium

Introduction générale

Introduction générale

Au cours de ces dernières décennies, l'évolution des techniques industrielles a souvent entraîné une production de déchets et de polluants de plus en plus importante et complexe.

Compte tenu de la nécessité de limiter ces rejets industriels afin de préserver l'environnement, le nombre de processus de séparation et de récupération pour les espèces toxiques sont en augmentation constante [1]. Récemment, la pollution par les métaux lourds est l'un des problèmes le plus récurrent. Ces métaux lourds sont utilisés dans de nombreux domaines et industries comme le tannage du cuir, l'industrie textile et la galvanoplastie [2].

L'une des méthodes les plus courantes et les plus efficaces pour la séparation et la concentration d'espèces métalliques, telles que le chrome en milieu aqueux est l'extraction liquide-liquide [3]. Mais cette dernière présente plusieurs inconvénients tels que la formation d'une émulsion stable et de la mousse [4] et nécessite des étapes supplémentaires de séparation pour purifier les rejets. Les technologies membranaires ont montré des caractéristiques prometteuses [5] et, par conséquent, sont des procédés de séparation à application complète en raison de son efficacité importante au cours du processus de séparation pour réduire la consommation d'énergie et le coût [6]. Ces nombreux avantages ont permis d'utiliser ces membranes dans plusieurs domaines tels que le procédé d'absorption gaz-liquide [7, 8], les bioréacteurs à membrane (BRM) [9], le dessalement à base de membranes [10], la distillation à membrane [11, 12], et les contacteurs à membrane [4]. Aujourd'hui plusieurs matériaux sous différentes configurations sont disponibles pour les différents domaines d'intérêt.

Les contacteurs membranaires sont une nouvelle génération de procédés membranaires, une méthode utile et très intéressante, notamment pour les processus de séparation et de récupération [4, 13-15]. Leur utilisation s'est étendue à une large gamme d'applications [16-18] qui continuent d'évoluer. En tant que méthode alternative à l'extraction liquide-liquide, des contacteurs à membrane ont été proposés comme résultat de plusieurs facteurs. Parmi ces facteurs, on peut citer leur facilité d'utilisation, leur grande surface de contact par unité de volume, leur faible consommation d'énergie [19], l'absence de tout risque de dispersion de phases, mais aussi la réduction de la rétention de solvant, pas de nécessité d'une différence de densité entre les phases, intégration facile et une conception modulaire et mise à l'échelle directe [16].

Les contacteurs à membranes plans sont utilisés dans plusieurs opérations telles que le transfert de masse gaz-liquide [21-24], l'extraction liquide-liquide [25, 26] ainsi que la distillation [27]. Le principe fondamental de ces contacteurs est de mettre deux phases en contact. Le rôle de la membrane est d'éviter la dispersion d'une phase dans l'autre.

Dans le présent travail, pour la première fois, un module à membrane planes à plusieurs plaques contenant une succession de chambres est conçu au sein du laboratoire des procédés membranaires et techniques de séparations et récupérations de l'université de Bejaia, et appliqué pour l'extraction du Cr (VI) en utilisant l'Aliquat-336 comme extractant. Afin de déterminer les conditions opératoires du module, plusieurs facteurs ont été étudiés et fixés en utilisant des membranes commerciales à base de PP. Par la suite, des membranes microporeuses asymétriques à base de PSF, PES et PVDF ont été préparées et caractérisées par différentes techniques et utilisées pour l'extraction du Cr (VI). Comme cas particulier, le module du contacteur à membrane a été modifié de tel sorte à l'appliquer pour l'extraction du Cr (VI) sur des membranes polymères à inclusion à base de PVC/Aliquat-336 qui ont été préparées par la méthode d'évaporation du solvant et caractérisées par différentes techniques.

Cette thèse se divise en deux parties essentielles, une partie consacrée à la recherche bibliographique et une autre pour la partie expérimentale et les résultats obtenus. La partie théorique est divisée en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les membranes, leurs méthodes de préparation et leurs applications. Le second chapitre concerne les généralités sur les contacteurs membranaires en présentant leur principe de fonctionnement, les différents types de contacteurs membranaires, leurs avantages et inconvénients et leurs applications. Le troisième chapitre englobe une revue bibliographique sur les différentes techniques utilisées pour la séparation et la récupération du Cr (VI). La partie expérimentale renferme les différents aspects pratiques à savoir le quatrième chapitre qui présente les résultats sur la mise en œuvre du module du contacteur à membrane et la détermination des conditions optimales du module. Le cinquième chapitre est consacré à la préparation des membranes asymétriques à base de trois polymères à savoir le PSF, PES et PVDF et les différentes techniques utilisées pour leurs caractérisations mais aussi les différents résultats obtenus pour l'extraction du Cr (VI). Le dernier chapitre est consacré à la préparation des membranes polymères à inclusion à base de PVC/Aliquat-336 à différents rapports massiques et les résultats de leurs caractérisations et application pour l'extraction du Cr (VI).

Références bibliographiques

- [1] J. Briffa, E. Sinagra, R. Blundell, Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans, *Heliyon* 6 (2020) 04691.
- [2] O. Arous, A. Gherrou, H. Kerdjoudj, Removal of Ag(I), Cu(II) and Zn(II) ions with a supported liquid membrane containing cryptands as carriers, *Desalination* 161 (2004) 295–303.
- [3] B. Wionczyk, W. Apostoluk, W.A. Charewicz, Solvent extraction of chromium (III) from spent tanning liquors with Aliquat 336, *Hydrometallurgy* 82 (2006) 83–92.
- [4] J. Hereijgers, T. Breugelmans, W. De Malsche, Breakthrough in a flat sheet membrane microcontactor, *Chemical Engineering Research and Design* 94 (2015) 98–104.
- [5] P. Vandezande, L. E. M. Gevers and I. F. J. Vankelecom, Solvent resistant nanofiltration: separating on a molecular level, *Chemical Society Review*(2008) 37, 365–405.
- [6] A. Jalali, A. Shockravi, V. Vatanpour, M. Hajibeygi, Preparation and characterization of novel microporous ultrafiltration PES membranes using synthesized hydrophilic polysulfide-amide copolymer as an additive in the casting solution, *Microporous and Mesoporous Materials* 228 (2016) 1-13.
- [7] S. Kartohardjono, K. Alexander, A. Larasati and I. C. Sihombing, Effect of Feed Gas Flow Rate on CO₂ Absorption through Super Hydrophobic Hollow Fiber Membrane Contactor, *Conf. Series: Materials Science and Engineering* 316 (2018) 012012.
- [8] B. Belaïssaoui, E. Favre, Evaluation of a dense skin hollow fiber gas-liquid membrane contactor for high pressure removal of CO₂ from syngas using Selexol as the absorbent, *Chemical Engineering Science* 184 (2018) 186–199.
- [9] H. Fan, K. Xiao, S. Mu, Y. Zhou, J. Ma, X. Wang, X. Huang, Impact of membrane pore morphology on multi-cycle fouling and cleaning of hydrophobic and hydrophilic membranes during MBR operation, *Journal of Membrane Science* 556 (2018) 312-320.
- [10] M. Rezakazemi, CFD simulation of seawater purification using direct contact membrane desalination (DCMD) system, *Desalination* 443 (2018) 323-332.
- [11] A. E. Khalifa, S. M. Alawad, Air gap and water gap multistage membrane distillation for water desalination, *Desalination* 437 (2018) 175-183.
- [12] S. Fadhil, T. Marino, H. F. Makki, Q. F. Alsahy, S. Blefari, F. Macedonio, E. D. Nicolò, L. Giorno, E. Drioli, A. Figoli, Novel PVDF-HFP flat sheet membranes

- prepared by triethyl phosphate (TEP) solvent for direct contact membrane distillation, *Chemical Engineering and Processing* 102 (2016) 16–26.
- [13] E. Drioli, A. Criscuoli, E. Curcio, *Membrane contactors: fundamentals, applications and potentialities*, Eds. E. Drioli, A. Criscuoli, E. Curcio; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands (2006) pp. 1-516.
- [14] S. Bey, A. Criscuoli, S. Simone, A. Figoli, M. Benamor, E. Drioli, Hydrophilic PEEK-WC hollow fibre membrane contactors for chromium (VI) removal. *Desalination* (2011) 283, 16-24.
- [15] S. Bey, A. Criscuoli, A. Figoli, A. Leopold, S. Simone, M. Benamor, E. Drioli, Removal of As(V) by PVDF hollow fibers membrane contactors using Aliquat-336 as extractant. *Desalination* (2010) 264, 193-200.
- [16] C. D. Ho, L. Chen, J. W. Liou, L. Y. Jen, Theoretical and experimental studies of CO₂ absorption by the amine solvent system in parallel-plate membrane contactor, *Separation and Purification Technology* 198 (8) (2016) 128–136.
- [17] A.E. Tugtas, Recovery of volatile fatty acids via membrane contactor using flat membranes: experimental and theoretical analysis, *Waste Management* 34 (2014) 1171–1178.
- [18] D. Tong, X. Wang, M. Ali, C.Q. Lan, Y. Wang, E. Drioli, Z. Wang, Z. Cui, Preparation of Hyflon AD60/PVDF composite hollow fiber membranes for vacuum membrane distillation, *Separation and Purification Technology* 157 (2016) 1–8.
- [19] O.N. Ata, S. Colak, Modelling of zinc transport through a supported liquid membrane, *Hydrometallurgy* 80 (2005) 155–162.
- [21] J. Hereijgers, T. Breugelmans, W. De Malsche, Membrane deflection in a flat membrane microcontactor : experimental study of spacer features, *Journal of Membrane Science*, 504 (2016) 153–161.
- [22] J. Hereijgers, T. Vandermeersch, N. Van Oeteren, T. Breugelmans, W. De Malsche, Separation of Co(II)/Ni(II) with cyanex 272 using a flat membrane microcontactor: stripping kinetics study, upscaling and continuous operation, *Chemical Engineering Research and Design*, 111 (2016) 305–315.
- [23] F. Bougie, I. Iliuta, M.C. Iliuta, Flat sheet membrane contactor (FSMC) for CO₂ separation using aqueous amine solutions, *Chemical Engineering Science*. 123 (2015) 255–264.
- [24] A. Constantinou, F. Ghiotto, K.F. Lam, A. Gavriilidis, Stripping of acetone from water with micro-fabricated and membrane gas-liquid contactors, *Analyst* (2014) 139–266.

- [25] A. Amelio, L. Loise, R. Azhandeh, S. Darvishmanesh, V. Calabro, J. Degrève, P. Luis, B. Van der Bruggen, Purification of biodiesel using a membrane contactor : liquid-liquid extraction, *Fuel Process Technology* 142 (2016) 352–360.
- [26] S. Willersinn, H.-J. Bart, Reactive mass transfer in a membrane-based microcontactor, *Chemical Engineering and Process* 95 (2015) 186–194.
- [27] C. Adiche, K. Sundmacher, Experimental investigation on a membrane distillation based micro-separator, *Chemical Engineering and Process* 49 (2010) 425–434.

Chapitre I

Généralités sur les membranes

Chapitre I

Généralités sur les membranes

I.1. Introduction

La perméabilité des membranes a été découverte dès le XVIII^{ème} siècle (Abbé Jean-Antoine Nollet, 1735). Cependant, le développement industriel des techniques à membrane ne date que des années 1960 pour les dialyses et 1970 pour les techniques de solvo-transferts [1].

Suivant le développement et l'amélioration des techniques d'extraction, plusieurs procédés membranaires ont été développés comme alternatives aux techniques conventionnelles. Une grande variété de membranes de différentes structures, propriétés de transport et mécanisme de séparation sont disponibles. Ces caractéristiques distinctes des membranes proviennent généralement des matières premières différentes et leurs méthodes de préparation.

Ce chapitre est consacré à l'état de l'art sur les divers procédés membranaires et les techniques employées pour l'élaboration, la caractérisation et l'application des membranes.

I.2. Définition d'une membrane

Le mot membrane vient du mot latin "membrana" qui signifie une peau. De nos jours, le mot "membrane" a été étendu pour décrire une feuille ou un film ou une couche mince semi-perméable et flexible, agissant comme une barrière sélective entre deux phases (figure I.1). Physiquement, une membrane peut être solide ou liquide. Celle-ci, facilite la mise en contact des deux phases sans mélange direct. Les molécules se déplacent à travers les membranes via le processus de diffusion et sont entraînées par une force motrice qui peut être soit [2] :

-Une différence de concentration (force chimique) comme la dialyse (D), l'hémodialyse (HD) et les membranes liquides (ML) ;

-Un gradient de pression (force physique) comme la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF), l'osmose inverse (OI) et la perméation gazeuse (PG) ;

-Un gradient de potentiel électrique comme l'électrodialyse (ED), l'électrodialyse à membrane bipolaire (EDMB) et l'électrolyse à membranes (EM) ;

-Un gradient combinant pression et concentration qui est la pervaporation (PV).

Le transport basé sur la diffusion peut être exprimée par la première loi de diffusion de Fick selon l'équation [3] :

$$J = -D \frac{dc}{dx} (1)$$

Où J est la vitesse de transfert (ou flux) ($\text{g cm}^2 \text{s}^{-1}$), D est le coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) et dc/dx est le gradient de concentration.

Selon l'European Membrane Society, une membrane est une phase intermédiaire séparant deux phases et agissant comme une barrière active ou passive au transport de la matière entre les phases qui lui sont adjacentes [4].

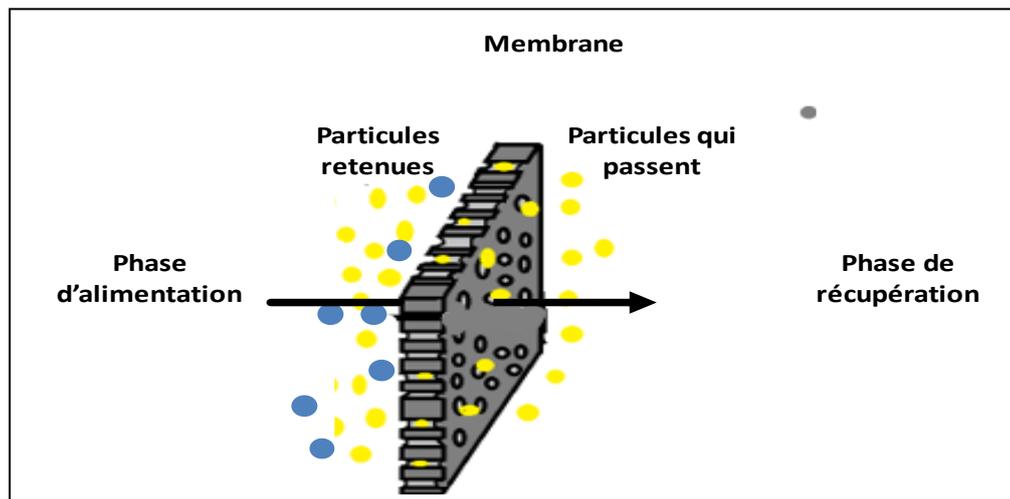


Figure I.1. Schéma d'une membrane sélective.

I.3. Classification des membranes

La membrane polymère, organique ou inorganique peut être homogène ou hétérogène, souvent de structure asymétrique ou asymétrique. Elle peut être solide ou liquide, neutre ou porter des charges positives ou négatives ; elle peut être poreuse ou dense (figure I.2).

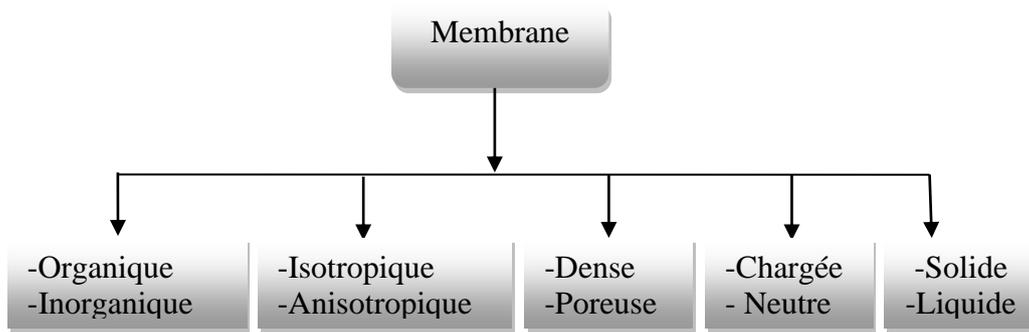


Figure I.2.Diagramme de classification des membranes.

I.3.1. Les membranes Isotropiques (symétriques)

La composition chimique et les caractéristiques physiques des membranes isotropes sont uniformes à travers toute la membrane [5]. Elles peuvent être microporeuses (figure I.3) ; dans ce cas, leur perméabilité est relativement élevée par rapport aux membranes non poreuses (denses) qui leur application est très limitée en raison de leur faible perméabilité. Les membranes microporeuses isotropes sont largement utilisées dans la microfiltration membranaire [6].

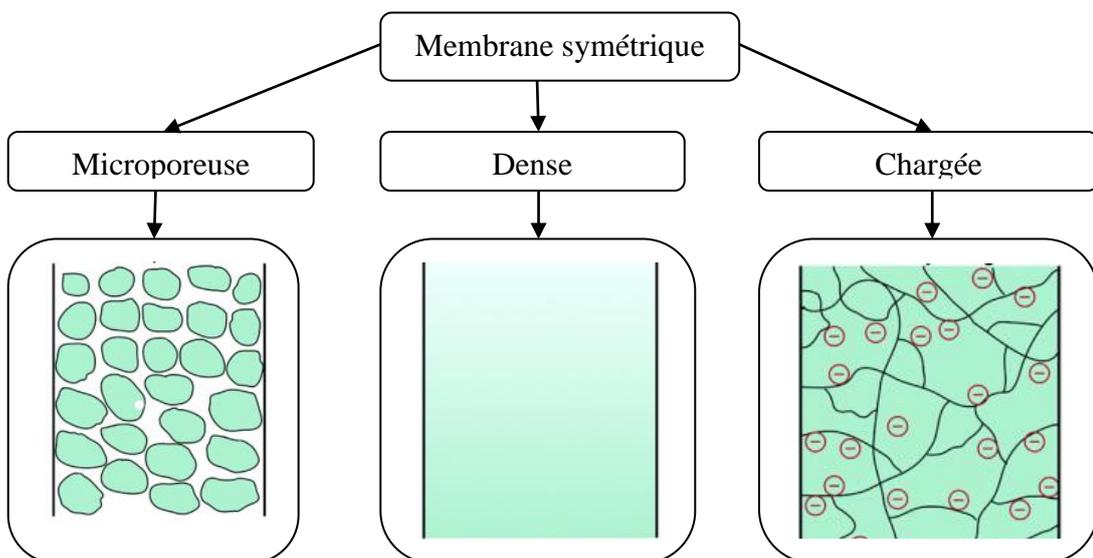


Figure I.3. Schéma d'une membrane symétrique [7].

I.3.2. Les membranes anisotropiques (asymétriques)

Les membranes anisotropes (figure I.4) ne sont pas uniformes à travers toute la section de la membrane. Il s'agit simplement de deux couches dont la disposition des chaînes polymères et, parfois, la composition chimique varie [6]. Dans la nature, dans la plupart des

cas, sa section transversale est caractérisée par une transition graduelle entre la couche de peau relativement compacte et la région réellement ouverte. La structure anisotrope peut être à peau intégrée ou composite [8].

Une membrane asymétrique est constituée d'un assemblage d'un ou plusieurs matériaux qui présentent différentes porosités et/ou différentes compositions chimiques. Les membranes asymétriques hétérogènes, qui seront nommées composites, sont constituées d'une membrane dense qui est supportée par une membrane poreuse. Les membranes composites ont été développées afin d'augmenter la perméabilité des membranes en diminuant l'épaisseur de la couche active sélective. Leur fabrication comprend la préparation du support poreux et le dépôt d'une couche sélective sur ce support. Le principal procédé utilisé est celui d'enduction, où le dépôt utilisé est une solution de polymère ou un pré-polymère réactif qui est appliqué sur le support poreux, suivi d'un rayonnement infrarouge qui est utilisé pour le séchage. Deux problèmes sont observés dans sa fabrication, d'une part la pénétration de la solution de dépôt qui formera la peau dense dans les pores de la membrane support. Et d'autre part la formation de défauts (des zones non recouvertes par le dépôt) [9, 10].

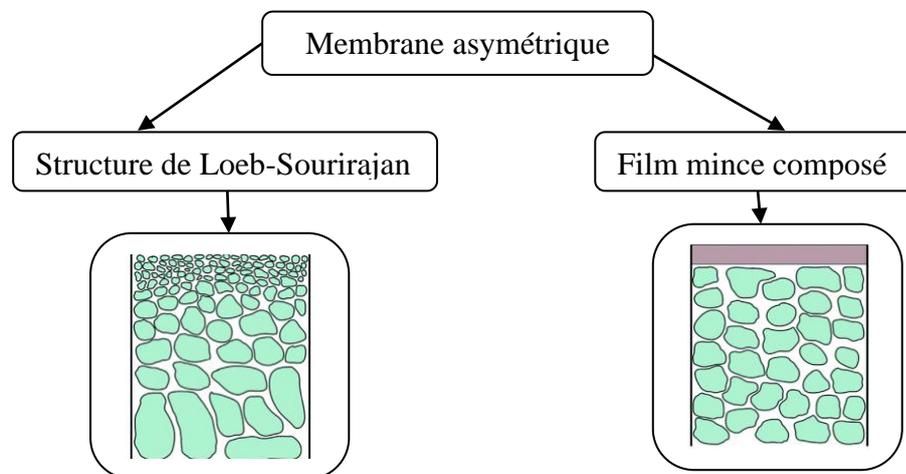


Figure I.4. Schéma d'une membrane anisotrope [7].

I.3.3. Les membranes organiques

Elles sont fabriquées, pour la plupart d'entre elles, à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfones, polyamides, etc). Les qualités de ces matériaux leur confèrent une grande adaptabilité aux différentes applications. Environ 90 % des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration sont constituées de membranes organiques [1].

Les membranes organiques sont les plus utilisées malgré leurs résistances thermiques et chimiques relativement limitées car elles sont nettement moins chères que les membranes minérales. Elles ont ainsi permis d'étendre la technologie de la filtration membranaire à différents secteurs industriels et par conséquent d'augmenter significativement le nombre des applications des procédés membranaires.

I.3.4. Les membranes inorganiques

Historiquement, les membranes inorganiques sont produites par un procédé de revêtement et de frittage à base d'oxydes métalliques tels que $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ces membranes peuvent être considérées comme des structures de pointe et sont utilisées aujourd'hui dans la microfiltration et l'ultrafiltration [6]. Un développement récent intéressant est la préparation des membranes zéolites. En raison des propriétés uniques des cristaux de zéolite telles que le tamisage moléculaire, l'échange d'ions, l'adsorption sélective, ces membranes ont un grand nombre d'applications potentielles dans la séparation des gaz, des vapeurs, dans la catalyse des réacteurs à membrane et des capteurs chimiques. Les membranes inorganiques denses à base de palladium et les alliages de palladium sont utilisés depuis de nombreuses années pour le transport sélectif de l'hydrogène. Cependant, leur utilisation à grande échelle dans les applications industrielles est limitée en raison du prix élevé du métal [2].

Ces membranes présentent une structure à la fois composite et asymétrique : elles sont composées d'un support macroporeux à base d'alumine ou de carbone sur lequel sont déposées un nombre variable de couches d'oxydes minéraux (aluminium, ZrO_2 , TiO_2 ...). Le rôle de ces couches filtrantes de faible épaisseur est d'assurer la séparation des solutés grâce à un rayon de pore adapté, alors que le support assure la résistance mécanique. Ces membranes peuvent travailler dans des conditions plus sévères que les membranes organiques grâce à leur résistance mécanique, chimique et thermique (jusqu'à $P=40$ bars, $T=120^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=1-14$). Ceci justifie leur utilisation dans des applications mettant en jeu des milieux "agressifs" et/ou non aqueux. D'une manière générale les membranes minérales sont essentiellement sous forme tubulaire. Elles présentent l'avantage d'une bonne résistance chimique, mais l'inconvénient majeur d'une faible compacité (surface filtrante par rapport au volume occupé).

L'avantage des membranes inorganiques par rapport aux membranes polymériques réside dans leur stabilité thermique et chimique [7] ; elles ne se déforment pas sous l'effet de

la pression, elles résistent aux températures élevées, à la pression et aux liquides corrosifs et présentent une longue durée de vie. De plus, un nettoyage à contre pression peut être utilisé.

I.3.5. Les membranes chargées

Introduites en 1950, elles fonctionnent sur le principe du rejet d'ions grâce à leur charge (figure I.5) [1]. La méthode la plus courante pour générer des membranes chargées d'ultrafiltration est par modification de la surface d'un polymère de base par la fixation anionique approprié (par exemple, carboxylique ou sulfonique acide) ou cationiques (par exemple, amine quaternaire) [11]. La performance globale de ces membranes est déterminée par la densité des groupes de charge, la chimie du ligand et de la liaison covalente, et les propriétés du bras d'espacement utilisé pour attacher le ligand à la membrane [12]. Les membranes d'ultrafiltration chargées peuvent être utilisées pour améliorer de manière significative le compromis inhérent entre la perméabilité et la sélectivité d'une membrane d'ultrafiltration. Le taux de transport du soluté à travers une membrane d'ultrafiltration chargée est déterminé par une combinaison d'interactions stériques (basées sur la taille) et électrostatiques. Les interactions électrostatiques affectent fortement la répartition des solutés chargés dans les pores de la membrane. Par exemple, la présence de groupes chargés positivement à la surface des pores entraîne une forte exclusion électrostatique des espèces chargées positivement des pores de la membrane, ce qui augmente considérablement la sélectivité de la membrane. Cela permet d'utiliser des membranes d'ultrafiltration chargées avec une taille de pore relativement importante et donc avec une perméabilité très élevée, la sélectivité requise étant obtenue par l'exclusion électrostatique [12].

La charge induite par modification de la surface de la membrane peut être positive ou négative. Plusieurs méthodes existent par exemple :

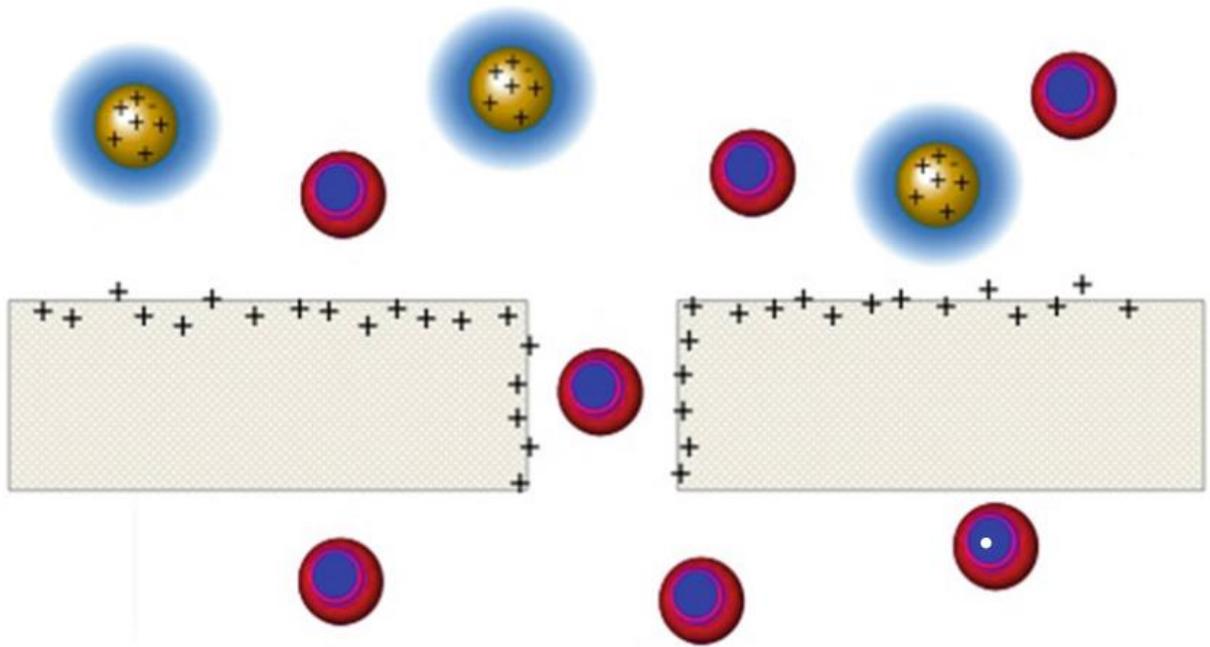


Figure I.5. Principe de fonctionnement d'une membrane chargée [13].

I.3.6. Les membranes neutres

-Chaoyi Ba et al [14] dans leur étude, ont développé une membrane NF presque neutre par adsorption d'une couche de poly (éther éther cétone) sulfonée chargée négativement (SPEEK) sur la surface d'une membrane NF chargée positivement. Ils ont constaté que la charge de surface avait une influence significative sur le rejet des ions multivalents et la résistance à l'encrassement. La membrane neutre pourrait éliminer les ions multivalents (à la fois les cations et anions) plus efficacement (>95%) que les ions monovalents (80%) en raison de l'effet de taille ; une séquence de rejet de $\text{CaCl}_2 \approx \text{MgSO}_4 \approx \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl}$ a été observé. Lors de l'utilisation de la sérum-albumine bovine (BSA), l'acide humique et l'alginate de sodium comme modèles d'encrassement, la membrane neutre présentait une meilleure résistance à l'encrassement que les membranes chargées positivement et négativement [13].

I.3.7. Les membranes denses

Des membranes denses, telles que les membranes de nanofiltration (NF) et d'osmose inverse (OI), ayant la capacité de rejeter des contaminants de petite taille, y compris certains ions et des molécules organiques (avec un poids moléculaire $< 0,5$ kDa), ont été largement appliquées pour garantir la haute qualité des eaux usées [14].

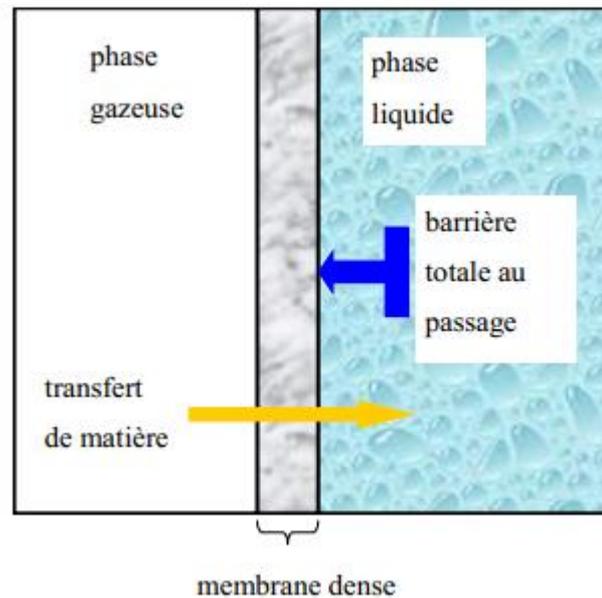


Figure I.6. Membrane dense [15].

Le passage des molécules à travers les membranes denses, ne s'effectue pas à partir de chemins continus (comme dans les membranes poreuses), mais par sauts transitoires des molécules dans la membrane sous l'effet de l'agitation thermique du réseau qui crée en un endroit et en un moment donné, un site de passage possible. Le passage à travers une membrane dense, se fait par solution-diffusion (loi de Fick) 'l'effet tamis est négligeable'. L'application d'un gradient de concentration (pression partielle), de pression ou de potentiel électrique, provoque les trois étapes successives (figure I.6) :

- Une solution à la surface de la membrane.
- Une diffusion dans la matrice membranaire.
- Une dissolution à l'autre surface de la membrane.

La diffusion des solutés dépendra donc de leur diffusivité et de leur solubilité à travers la membrane (on pourra donc séparer des solutés de même taille si ces paramètres sont différents entre eux) [1].

I.3.8. Les membranes poreuses

Ce type de membrane est similaire, par sa structure, au filtre conventionnel (de diamètre de pores supérieur au micron), mais elle diffère par la taille de ses pores qui varie entre 0.01 à 1 micron (figure I.7). Les particules plus grosses que les pores sont toutes retenues, celles de taille comprise entre les plus gros pores et les plus petits sont partiellement

retenus, et les particules de plus petites tailles passent en totalité. La séparation de soluté par des membranes poreuses est donc principalement en fonction de taille moléculaire et de distribution de taille de pores. En général, seulement les molécules qui diffèrent largement de taille peuvent être séparées par des membranes poreuses, par exemple en microfiltration ou ultrafiltration.

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

- Soit un diamètre inférieur à 2 nm environ dans le cas de micropores ;
- Soit un diamètre compris entre 2 et 50 nm dans le cas des mésopores ;
- Soit un diamètre supérieur à 50 nm dans le cas des macropores.

Le mécanisme du transfert de matière sous l'effet de la pression est exclusivement convectif pour le solvant, celui n'entraîne avec lui que les espèces dont la taille est plus petite que celle des pores (effet tamis) [16].

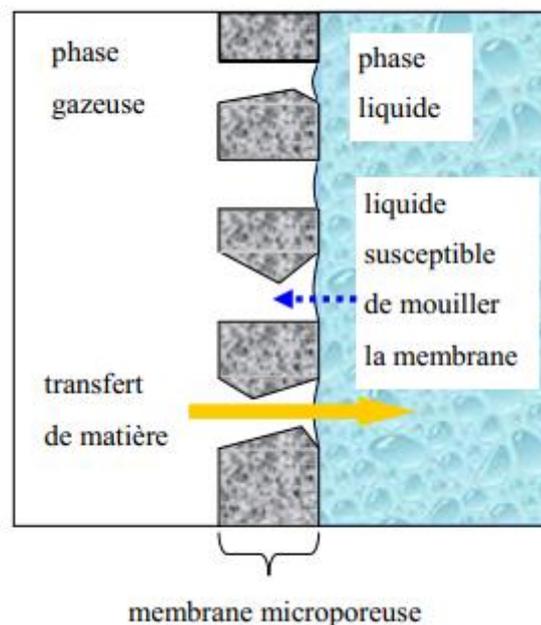


Figure I.7. Membrane microporeuse [15].

I.3.9. Les membranes solides

En termes de stabilité chimiques, thermiques et stabilité structurelle, les membranes céramiques sont évidemment meilleures. Elles ne se déforment pas sous la pression, ne gonflent pas et sont nettoyées facilement. Leur synthèse à grande échelle et la construction des modules peuvent cependant être compliquées, elles ont tendances à être plus coûteuses et cassantes que les membranes polymères. Elles sont également moins polyvalentes dans leurs applications. Contrairement aux polymères, les membranes céramiques sont encore beaucoup moins généralisées, même si des progrès significatifs dans ce domaine ont été faits récemment [17].

I.3.10. Les membranes liquides

En raison de leurs avantages par rapport aux membranes solides et à l'extraction liquide-liquide, les membranes liquides ont attiré l'attention de nombreux scientifiques et ingénieurs [18]. Le terme membrane liquide est donné à un système dans lequel la membrane qui sépare les phases aqueuses d'alimentation et du produit consiste en un film fin de réactif organique [19]. La membrane liquide elle-même sépare deux phases miscibles l'une de l'autre, et est insoluble dans ces phases. Elle peut avoir un caractère hydrophile ou lipophile [20].

A. Les membranes liquides volumétriques (Bulk Liquid Membrane BLM)

Les membranes liquides volumétriques (BLM) sont constituées de deux phases aqueuses ; une phase d'alimentation et d'une phase de réception séparées par une phase liquide organique non miscible à l'eau qui constitue la membrane (figure I.8) [20,21].

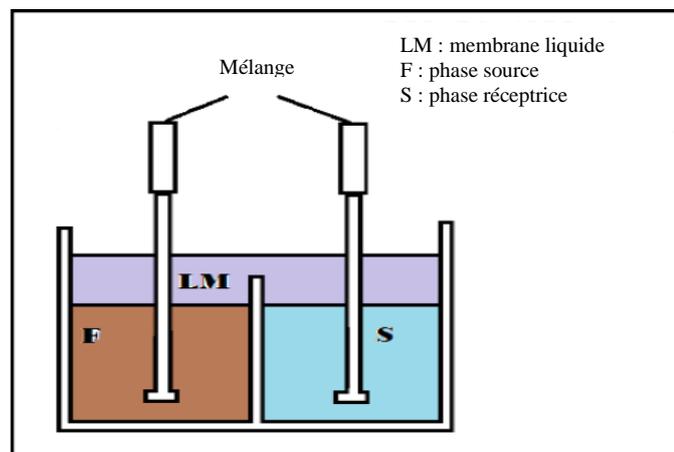


Figure I.8.Schéma d'une membrane liquide volumétrique [21].

B. Les membranes liquides à émulsions (Emulsion Liquid Membrane ELM)

Une émulsion est un mélange de deux ou plusieurs phases non miscibles (hydrophile et hydrophobe) dans lesquelles un liquide (la phase dispersée) est dispersé dans l'autre (la phase continue). Les émulsions peuvent être facilement classées en fonction de la distribution spatiale relative des phases hydrophobe (huile) et hydrophile (eau) : un système constitué de gouttelettes d'huile dispersées dans la phase aqueuse continue est une émulsion huile dans eau (H/E) et un système constitué de gouttelettes d'eau dispersées dans la phase huile continue est une eau dans huile (E/H). Les systèmes plus complexes sont des émulsions multiples dans lesquelles une émulsion simple (H/E ou H/E) est utilisée comme phase dispersée. Ces émulsions peuvent être des émulsions eau-dans-huile-dans-eau E/H/E et huile-dans-eau-huile/E/Huile. Par exemple, une émulsion E/H/E se compose de gouttelettes d'eau dispersées dans des gouttelettes d'huile plus grosses, qui sont elles-mêmes dispersées dans une phase aqueuse continue [22]. Quelques exemples d'émulsions sont présentés aux figures 1.9 (a) et (b) [23].

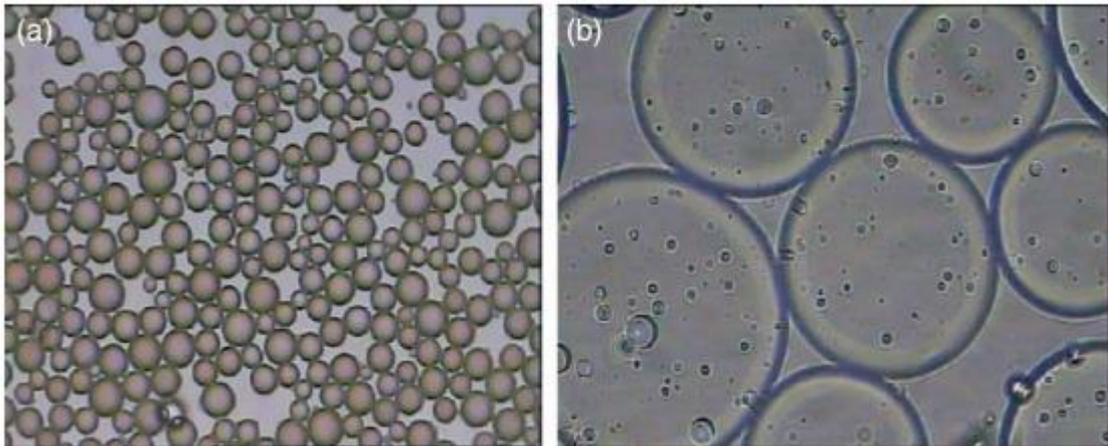


Figure I.9.(a) simple émulsion, (b) multiple émulsion [23].

Le transport du soluté au cours du processus ELM de la phase externe à la phase interne à travers la phase membranaire se produit sous l'effet combiné des opérations d'extraction et de réextraction. Les ELM présentent l'avantage d'avoir une surface élevée par unité de volume ($1000-3000 \text{ m}^2/\text{m}^3$) ainsi qu'une surface interne élevée par unité de volume (typiquement $10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$) ce qui se traduit par des taux de transferts massiques très élevés avec des volumes de solvants requis très faibles [24].

C. Les membranes liquides supportées (MLS)

Dans les MLS, l'extractant organique est incorporé dans la structure poreuse d'un support polymère souvent de nature hydrophobe par les forces capillaires (Figure I.10). Si une MLS est placée entre la phase d'alimentation et la phase réceptrice, une extraction et une réextraction dans la phase organique combinée sont réalisés en une seule étape. Relativement un petit volume de composants organiques piégé dans le support permet une plus grande sélection de transporteurs coûteux avec une grande sélectivité.

En principe, les MLS peuvent atteindre des facteurs de séparation élevés, elles sont facilement exploitables et ne nécessitent qu'une très faible consommation d'énergie et elles soient à faible coût au niveau du capital et d'exploitation [25]. Les configurations courantes des MLS sont les membranes liquides supportées planes (FSSLM) et des fibres creuses (HFSLM) [26].

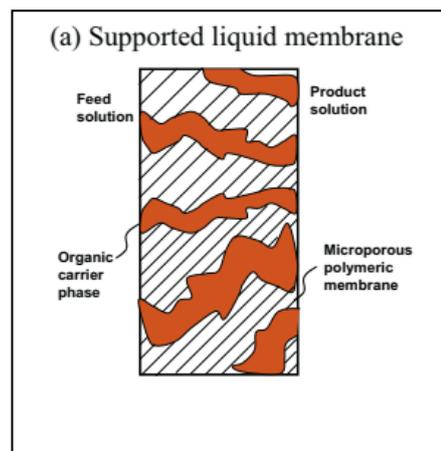


Figure I.10. Schéma d'une membrane liquide supportée [26].

La combinaison de l'extraction et de la réextraction en une seule étape est un concept intéressant pour la séparation sélective. Généralement, l'extractant organique est composé de produits chimiques sélectifs pour les ions spécifiques et de solvants ou diluants pour réduire la viscosité ; ces produits chimiques sont insolubles dans l'eau.

L'extractant ou transporteur est choisi sur la base de la sélectivité du soluté cible présent dans la phase d'alimentation et peut être acide (di-2 ethylhexyl phosphorique acide D2EHPA, di-2, 4, 4-triméthylpentyl phosphinic acide CYANEX272...), basique (trioctylamine TOA, tridodecylamine TDA...) ou solvatant qui sont des transporteurs de

nature basique ce qui leur permet d'extraire soit des complexes métalliques neutres soit des acides [27].

Cependant, dans la pratique, la performance de la MLS (flux d'ions et sélectivité) n'est pas stable à long terme, ce qui s'est traduit par la perte d'extractant et/ou du solvant organique de la phase liquide membranaire dans les phases aqueuses adjacentes induites par [25] :

a) La différence de pression sur la membrane ; elle pourrait être gérée par une conception appropriée du procédé, ce qui n'est donc très probablement pas le principal problème d'instabilité ;

b) La solubilité de l'extractant et du solvant membranaire dans les solutions d'alimentation et de bandes adjacentes ; c'est probablement l'une des principales raisons de la perte d'extractant et de solvant ; étant donné le rapport volumétrique élevé entre la phase aqueuse et la phase organique, le faible volume du transporteur organique dans la structure poreuse ne peut soutenir le fonctionnement à long terme ;

c) Mouillage des pores de la membrane par les phases aqueuses ;

d) Obstruction des pores de la membrane par précipitation de l'extractant ou par l'eau ;

e) Présence d'un gradient de pression osmotique sur la membrane ;

f) Formation d'émulsion de la phase LM dans l'eau induite par les forces latérales de cisaillement [26, 28].

D. Les membranes polymères à inclusion

Dans ce type de membrane, outre que l'agent d'extraction et le polymère, les PIM peuvent également contenir un plastifiant pour améliorer les propriétés mécaniques du film et faciliter la diffusion des espèces extraites. Ces composants sont maintenus à l'intérieur de la matrice polymère par une combinaison d'interactions physico-chimiques et le processus d'enchevêtrement des polymères. En général, les PIMs sont des films stables, homogènes et denses, avec l'absence de pores dans leur structure, et présentent de bonnes propriétés mécaniques (par exemple, résistance et flexibilité). Il est important de souligner que la spécificité de la membrane repose sur les caractéristiques de l'agent d'extraction (appelé support lorsqu'il est incorporé dans la PIM). Le support interagit de manière réactive avec le composé d'intérêt, agissant comme agent de transfert de phase et extrayant ainsi le composé

de la phase aqueuse (ou phase d'alimentation) dans la phase de la membrane en formant une paire d'ions hydrophobes ou un complexe, qui est finalement libéré dans une solution réceptrice. Les PIMs ont permis la séparation et le transport de différentes espèces telles que les métaux, les métalloïdes, ions et de petits composés organiques [29].

I.4. Préparation des membranes

Le nombre, la taille et la distribution des pores à travers la structure de la membrane représentent des caractéristiques importantes de la morphologie membranaire. Les membranes qui n'ont pas de pores dans leur structure sont connues comme non poreuses (denses), tandis que celles qui possèdent des pores sont appelées poreuses. La taille, la forme et la distribution des pores d'une membrane dépendent, en grande partie, des techniques de préparations.

La fabrication d'une membrane nécessite la dissolution du polymère constitutif de la future membrane et des additifs dans un ou mélange de solvant [22].

I.4.1. Agglomération

Cette technique consiste à compresser une poudre ayant des particules de diamètre connu sous haute température. Elle permet d'obtenir des membranes microporeuses à partir des matériaux organiques ou inorganiques. La température utilisée dépend du matériau utilisé. Cette technique permet d'obtenir des diamètres des pores de l'ordre de 0,1 à 1 μm . Une grande variété de matériaux peut être utilisée comme les polymères en poudre, les métaux, la céramique, le graphite et le verre [30, 31].

I.4.2. Etirement

C'est une technique qui consiste à étirer un film polymérique partiellement cristallin extrudé perpendiculairement à la direction d'extrusion. Par l'intermédiaire de cette force appliquée sur le film se produit des ruptures dans celui-ci ayant comme résultat une structure poreuse dont le diamètre des pores varie entre 0,1 μm et 3 μm et une porosité de l'ordre de 90%. Dans ce cas de figure seul les polymères semi-cristallins peuvent être utilisés [30, 32].

I.4.3. Irradiation-corrosion

Elle consiste à soumettre un film (en général en polycarbonate) à des radiations énergiques appliquées perpendiculairement à sa surface ; les particules endommagent le film en créant des pistes dans sa section (figure I.11). Le film est ensuite plongé dans une solution alcaline ou acide pour enlever les particules qui peuvent être emprisonnées dans les pores. Ainsi une structure poreuse est obtenue avec des pores cylindriques de diamètre variant de 0,02 μm à 10 μm avec une faible porosité d'environ 10% [30, 32].

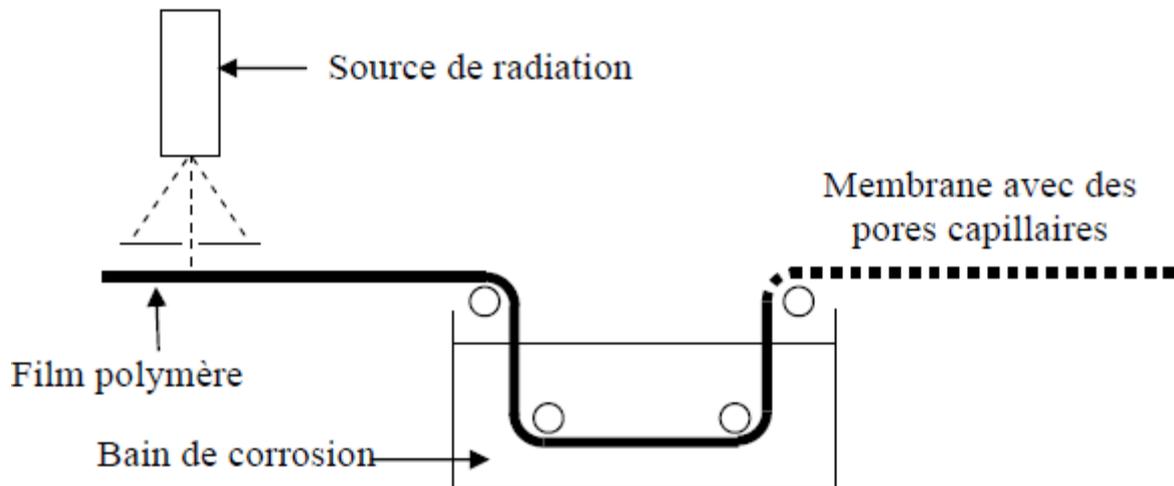


Figure I.11. Schéma des différentes étapes de préparation d'une membrane poreuse par irradiation-corrosion.

I.4.4. Lixiviation

Cette technique est notamment utilisée pour la préparation des membranes poreuses à partir de verre. Elle est basée sur la lixiviation d'un composé à partir d'un film constituant la membrane. En effet, une solution homogène de ($1000^{\circ}\text{C} - 1500^{\circ}\text{C}$) de trois composés ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) est refroidie engendrant une séparation de phase ; une phase contenant essentiellement SiO_2 qui est non-soluble et une autre phase soluble. Cette deuxième phase est lessivée par un acide ou une base en obtenant une membrane poreuse dont le diamètre de pore est de l'ordre de $0,005\mu\text{m}$ [30, 32].

I.4.5. Revêtement

Le principe de cette technique est de déposer une couche mince sur un support poreux. Plusieurs techniques sont utilisées pour réaliser des revêtements tels que dip-coating, la polymérisation par plasma, polymérisation à l'interface...etc. Les techniques de revêtement sont normalement utilisées pour préparer des structures minces mais denses avec une sélectivité élevée (intrinsèque) et un flux relativement élevé [30, 32].

I.4.6. Inversion de phase

C'est la technique la plus utilisée pour la préparation des membranes asymétriques. Il existe trois différentes méthodes pour la technique d'inversion de phase que l'une diffère de l'autre.

- **Séparation de phases induite par un non-solvant (Non-solvent Induced Phase Separation NIPS)**, La méthode de séparation de phase induite par un non solvant est

la méthode la plus couramment utilisée en raison de sa simplicité. Les membranes poreuses préparées par la méthode NIPS ont une taille de pore ordonnée et uniforme, et le processus de préparation est simple [33].

La séparation de phases induites par des non solvants (NIPS) est l'une des techniques appliquées pour fabriquer des membranes poreuses à morphologie contrôlée. Pour les NIPS, la structure de la membrane peut être ajustée en contrôlant des facteurs tels que la concentration des polymères, la température, la nature du solvant et du non-solvant dans les aspects thermodynamiques et cinétiques. Habituellement, le rôle de la solubilité des non-solvants et les paramètres de diffusivité tout en respectant les échanges solvants et non-solvants amène la solution de polymère dans un état thermodynamiquement métastable ou irrégulier, avec une démixtion précisément rapide ou lente, ce qui entraîne une séparation de phase du polymère hors solution et la formation ultérieure d'une membrane poreuse [34].

La fabrication de membranes planes passe par une étape préliminaire de mise en forme de la solution polymérique sous forme de film plan étaler sur un support. La fabrication de fibres creuses nécessite l'extrusion de la solution polymérique à travers d'une filière annulaire ; on obtient alors un tube creux. Pour les membranes planes, une seule partie du film est en contact direct avec le non solvant dans le bain de coagulation. C'est cette partie qui formera la peau. On observe des échanges rapides entre le solvant présent dans le film polymère et le non solvant présent en large excès dans le bain de coagulation. Le film polymère ayant une certaine épaisseur au moment de l'immersion, la composition d'un point situé à la surface et celle d'un point plus en profondeur seront différentes à un instant donné. Le non solvant doit d'abord diffuser au travers de la membrane en formation pour pouvoir coaguler cette partie du film. La coagulation est donc décalée en profondeur du collodion, expliquant la différence de densité entre la peau et la sous-couche poreuse. On observe les mêmes échanges solvant/non solvant lors de la fabrication de fibres creuses, mais au niveau de deux interfaces ; on peut donc former deux peaux. Dans la zone précédant l'immersion du tube de film extrudé (gap d'air), la vapeur de non solvant peut commencer à diffuser au niveau de la face externe du tube tandis que le non solvant présent dans le liquide interne commence à diffuser par l'intérieur du tube. Le solvant peut seulement diffuser dans le liquide interne où il vient se concentrer (milieu de dimension finie). Les deux peaux coagulent donc différemment et auront ainsi des porosités et des densités différentes.

Après immersion dans le bain de coagulation, les échanges observés dans le gap d'air se poursuivent. Viennent s'ajouter des échanges entre le non solvant présent dans le bain de coagulation (qui diffuse par l'extérieur du tube) et une diffusion du solvant depuis le film polymère vers le bain de coagulation. Les phénomènes de diffusion sont plus complexes pour la géométrie fibre creuse que pour les membranes planes. Les échanges solvant/non solvant sont fonction de la thermodynamique (température, pression, nature des composés) et de la cinétique (coefficients de diffusion mutuels) de coagulation [22].

- **Séparation de phases induite par la température (Thermal Induced Phase Separation TIPS)**, contrairement aux processus de formation des membranes dans lesquels la séparation des phases est provoquée par un changement de composition, le processus de séparation des phases induite thermiquement (TIPS) est provoqué par un changement de température. En général, la méthode TIPS se compose de cinq étapes :

(1) un polymère est mélangé à une température élevée avec un liquide à point d'ébullition élevé et à faible poids moléculaire, dénommé le diluant ou le solvant latent (c'est-à-dire qui ne provoque pas la dissolution ou gonflement sensible du polymère à température ambiante), pour former une solution homogène ;

(2) La solution polymérique chaude est coulée sur une surface froide dans la forme souhaitée ;

(3) La solution coulée est refroidie pour induire une séparation de phases et une solidification ;

(4) Le diluant qui est piégé dans la matrice polymère pendant la séparation des phases et la solidification est éliminé (généralement par extraction par solvant) pour produire une structure microporeuse [35] ;

(5) Séchage de la membrane à poids constant [36]

La fabrication des membranes par la méthode TIPS offre plusieurs avantages par rapport aux procédés de préparation classiques. Cette technique est considérée comme plus flexible et possède une faible tendance à la formation des défauts sur la membrane (déformation), elle facilite le contrôle des paramètres de la membrane tel que la taille finale des pores et offre la capacité de générer des structures isotropes et anisotropes. En particulier, la méthode TIPS permet d'obtenir des membranes de très haute porosité, car le solvant qu'on utilise pour dissoudre le polymère à haute température devient un formateur de pores (un non solvant) lorsque la solution

polymérique est refroidie. C'est pourquoi les solvants utilisés dans la préparation des membranes par la méthode TIPS sont appelées des solvants latents [36].

- **Séparation de phases induite par la vapeur (Vapor Induced Phase Separation VIPS)**, Le procédé de séparation de phase induite par la vapeur de solvant (VIPS), qui est un procédé NIPS, a attiré un nombre croissant d'attention ces dernières années. Dans VIPS, le film d'étalement est d'abord exposé à l'air humide avant l'immersion dans le bain de coagulation. Généralement, dans ces systèmes, l'eau est utilisée comme non-solvant, de sorte que le transfert d'eau associé à une étape d'exposition à l'air humide conduit à la séparation des phases. L'ampleur et le rythme du transfert d'eau peuvent être contrôlés en ajustant la vitesse de l'air, l'humidité relative (HR) et la température de l'air, ainsi que le temps d'exposition. Par une judicieuse combinaison de ces variables, des membranes symétriques avec de grandes pores à la surface supérieure peuvent être obtenues [37, 38].

I.5. Caractérisation des membranes

La caractérisation des membranes est une étape essentielle. Parmi les techniques les plus utilisées on peut citer l'épaisseur, l'angle de contact, la porosité, la taille des pores la perméabilité, la morphologie des membranes et la sélectivité.

I.5.1. Epaisseur

C'est une technique simple parmi les techniques de caractérisation des membranes dont l'importance est indispensable. L'épaisseur de la membrane influence d'une façon indirecte sur la taille des pores de la membrane et puis sur le type de membrane (microfiltration, ultrafiltration Etc.) et donc sur le choix de l'application.

I.5.2. Angle de contact

L'hydrophilie et l'hydrophobie sont des termes généraux introduits pour décrire l'affinité relative des solides à l'eau qui se répand à leur surface. La mouillabilité est due à des interactions moléculaires déséquilibrées lorsqu'au moins deux matériaux sont mis en contact. La mesure de ce déséquilibre des forces est l'angle de contact (θ). Sa valeur est liée à la valeur de l'énergie de surface des matériaux. Il est généralement, mais plutôt arbitrairement, supposé que pour $\theta < 90^\circ$ indique que le solide est partiellement mouillé par un liquide (par exemple l'eau). Surfaces caractérisées par les angles de contact de l'eau inférieurs à 90° sont généralement dit hydrophile. Hydrophile signifie littéralement "eau préférant", et des gouttes

d'eau placées sur ces surfaces devrait s'étendre spontanément en formant une fine pellicule d'eau à la surface lorsque $\theta \approx 0^\circ$. L'angle de contact $\theta > 90^\circ$ indique une absence de mouillage. Ces surfaces sont appelées hydrophobes. Les gouttes d'eau ont tendance à former des "perles" sur les surfaces solides hydrophobes ("rejetant l'eau"). Surfaces sur lesquels l'angle de contact avec l'eau est supérieur à 140° sont appelé hyperhydrophobe [39].

I.5.3. Porosité

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la porosité d'un matériau donné. Ces dernières peuvent être classées comme méthodes indirects et des méthodes directes. Parmi les méthodes directes, les plus utiles sont : l'estimation des densités apparentes, les méthodes pycnométriques et l'intrusion de mercure. D'autre part, des méthodes indirectes permettent de calculer la porosité uniquement lorsqu'une géométrie et/ou une distribution de taille donnée de pores est supposée. Certaines des méthodes indirectes les plus fréquemment utilisées sont les suivantes : perméabilité aux liquides, perméométrie, air-liquide ou liquide/liquide porométrie, méthodes de microscopie (MEB ou microscopie électronique à balayage, TEM ou la microscopie électronique à transmission et AFM ou microscopie à force atomique, etc.), adsorption-désorption de gaz et la thermoporométrie [40].

I.5.4. Taille des pores

Dans cette méthode, la distribution de la taille des pores est déterminée par les isothermes d'adsorption/désorption d'un gaz (généralement de l'azote) soumis à l'adsorption et à la condensation capillaire dans les pores. L'adsorption d'azote ou l'analyse BET est très utile pour déterminer la surface et la distribution de la taille des pores des membranes céramiques généralement dans la gamme des micros et méso pores. Pour les membranes polymères denses classiques (considérées comme "non poreuse"), l'analyse BET est rarement utilisée. Elle a trouvé une application dans des structures comme les polymères vitreux, la caractérisation de la membrane de support en cas de membranes composites à couche mince, ainsi que dans la caractérisation des matériaux micro et mésoporeux en tant que composite amorphe, ou polymère semi-cristallin [41].

I.5.5. Perméabilité à l'eau

Caractéristique d'une membrane désignant son aptitude à se laisser traverser par un fluide.

- La perméabilité s'applique, soit à tous les types de membranes, soit seulement aux membranes poreuses.

- La perméabilité de la membrane est caractérisée par le coefficient de proportionnalité qui relie, pour une membrane donnée, le produit de la viscosité dynamique d'un liquide de référence par la densité de flux de perméation, à la différence de pression transmembranaire, sur toute l'étendue d'un intervalle de différence de pression à préciser, à la température choisie (dans la norme expérimentale, la perméabilité est mesurée par rapport à une eau de référence).

- La perméabilité est le plus souvent exprimée en $l \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$, l'unité normalisée étant $m^3 \cdot s^{-1} \cdot m^{-2} \cdot Pa^{-1}$.

- La perméabilité d'une membrane poreuse dépend notamment de son épaisseur et du nombre et du diamètre de ses pores, celle d'une membrane dense, de son épaisseur et de sa nature chimique [41].

I.5.6. Analyse microscopique électronique à balayage (morphologie)

L'analyse microscopique électronique à balayage est une technique de caractérisation qualitative. Elle permet l'analyse de la morphologie externe des membranes et d'observer la matière dans ses moindres détails, au-delà des capacités de l'œil humain nu [42].

La microscopie est un excellent outil pour l'observation directe des objets jusqu'à environ 1nm en taille à 15 kV. Observation microscopique et le traitement d'image des micrographes donne des informations visuelles directes sur la morphologie de la membrane, comme la forme et la taille des pores de surface, leur distribution, leur densité de pores, leur porosité de surface, leur section transversale structure, etc. Après l'acquisition des images, celles-ci sont traitées par le programme de traitement et d'analyse des images. Pour l'observation MEB, il a été plus facile de préparer des échantillons. Tout d'abord, l'échantillon séché est fracturé à l'azote liquide, puis fixé perpendiculairement au porte-échantillon pour analyse [43].

I.5.7. La sélectivité

La sélectivité d'une membrane est, en général, définie par le taux de rejet (appelé aussi taux de rétention) de l'espèce (sel, macromolécule, particule) que la membrane est censée retenir [1].

I.6. Application des membranes

Les membranes ont de nombreuses applications selon leur type, leur structure et leur morphologie. Les membranes sont utilisées dans le domaine environnemental, dans le domaine industriel et agroalimentaire mais aussi dans le domaine biotechnologique et pharmaceutique.

I.6.1. Domaine environnemental

- Les membranes sont utilisées dans le domaine environnemental comme une barrière absolue qui, tant que la membrane reste intègre, garantit une qualité physique et bactériologique constante et inégalée de l'eau potable.
- Dans le traitement de l'eau de surface notamment celle peu chargée en polluants organiques après une étape de décantation ou de flottation.
- Dans le dessalement de l'eau de mer
- Comme dernière étape pour garantir des qualités exceptionnelles sur le plan bactériologique.

I.6.2. Domaine agroalimentaire

Les principales applications des membranes dans le domaine agroalimentaire ont été développées dans le secteur laitier (30 à 40 % du marché) majoritairement pour la concentration des protéines du lactosérum et la standardisation du lait en protéines. Les techniques membranaires sont également utilisées pour la fabrication du vin, de bière, du jus...A titre d'exemple l'ultrafiltration est utilisée dans l'industrie agroalimentaire pour la concentration des jus et l'épuration.

I.6.3. Domaine biotechnologique et pharmaceutique

Dans le domaine biotechnologique et pharmaceutique, les membranes sont utilisées pour récupérer des molécules et particules en suspension.

- la concentration de protéines, l'échange de tampons, la clarification de suspensions lors de culture cellulaire, et la stérilisation de liquides pour éliminer les virus et les bactéries.
- immobilisés des enzymes, microorganismes ou anticorps dans les bioréacteurs.
- remplacer les colonnes chromatographiques.

-séparation des phases dans le cas des contacteurs membranaires [44].

-la concentration des molécules (par élimination du tampon). L'échange de tampon et l'élimination des sels peuvent être réalisés par diafiltration. Une application de la microfiltration est la filtration stérilisante (élimination des bactéries) avant la formulation finale d'un grand nombre de produits, et la clarification initiale de cultures de fermentation afin d'éliminer la masse cellulaire en suspension et les débris particuliers.

-la production d'antibiotique. La plupart des antibiotiques, comme la benzylpénicilline (pénicilline G), érythromycine et médmycine, sont largement utilisés et servent également de produits de base pour la préparation d'antibiotiques semi-synthétiques. Ils sont produits par fermentation et récupérés à partir de leur milieu de culture par les étapes classiques : filtration (élimination de la biomasse), extraction du solvant (isolation et purification) et cristallisation. La filtration membranaire est utilisée pour la clarification initiale de ces milieux de fermentation [44].

I.7. Conclusion

Les procédés membranaires grâce à leur développement ont pu s'implanter rapidement dans le secteur industriel. Différents procédés utilisant différents types de membranes ont vu le jour et ne cessent de se développer. Ils existent actuellement plusieurs types de membranes classées selon le matériau utilisé pour leur fabrication, leur morphologie, leur géométrie...etc. Ce qui explique la variété des techniques de fabrication des membranes. Ce chapitre résume des généralités sur les techniques membranaires à savoir leur classification, leurs techniques de fabrication et leurs applications. Il existe une variété de membrane ; les membranes organique et inorganique, les membranes symétriques et asymétriques, les membranes chargées et neutres, les membranes solides et liquides. Pour obtenir le type de membrane désirée selon l'application il faut choisir la méthode de préparation approprié parmi ces méthodes on cite la méthode de séparation de phases induite par un non-solvant (NIPS), la méthode de séparation de phases induite par la température (TIPS) et la méthode de séparation de phases induite par la vapeur (VIPS). La caractérisation des membranes par les différentes techniques de caractérisation est l'étape déterminante pour aboutir au type de membranes désiré. De nos jours, les membranes grâce à leurs divers avantages ont pu se diffuser sur le marché à différentes applications dans différents domaines tel que le domaine agroalimentaire, le domaine biotechnologique, pharmaceutique et le domaine environnemental.

Références

- [1] J. M. Berland et C. Juery, Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, document technique FNDAE n°14, décembre (2002).
- [2] I. G. Wenten, recent development in membrane and its industrial applications membrane technology in oil and gas industry, Conference Paper · January (2005).
- [3] E. Carasek, J. Merib, Membrane-based microextraction techniques in analytical chemistry: A review, journal of Analytica Chimica Acta 880 (2015) 8–25.
- [4] T. A. Saleh, V. K. Gupta, An Overview of Membrane Science and Technology, Nanomaterial and Polymer Membranes, 1st édition Elsevier (2016) Pages 284.
- [5] V. Smolyaninov, Purification of Wastewaters from Oil Refining Plant with Membrane Technology, Master's programme in Chemical Engineering and Wastewater Treatment, Lappeenranta-Lahti University of Technology LUT (2019).
- [6] E. O. Ezugbe and S. Rathilal, Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review, Membranes (2020) 10-89.
- [7] A. Norfazliana, A. R. Mukhlis, H. D. O. Mohd, J. Juhana, F. I. Ahmad, Membranes and Membrane Processes: Fundamentals, Photocatalytic Membranes and Photocatalytic Membrane Reactors (2018) Pages 45-7.
- [8] L. Y. Jiang, L. Na, Membrane-Based Separations in Metallurgy: principles and applications, 1st edition Elsevier (2017) page 418.
- [9] C. T. Molina, Comparaison du captage du CO₂ en post-combustion par des solutions d'ammoniacque et d'amines organiques. Evaluation en contacteurs direct et indirect, par des approches cinétiques, thermodynamiques et par modélisation, thèse de doctorat de l'École nationale supérieure des Mines de Paris Spécialité « Génie des Procédés » (2013) France.
- [10] E. Drioli, L. Giorno, membrane operations innovative separations and transformations. Wiley-VCH Edition (2009) pages 578, United States.
- [11] M. Bagheri, S. Rajabzadeh, M. R. Elmarghany, R. M. Moattari, O. Bakhtiari, A. Inada, H. Matsuyama, T. Mohammadi, Preparation of a positively charged NF membrane by evaporation deposition and the reaction of PEI on the surface of the C-PES/PES blend UF membrane, journal of Progress in Organic Coatings 141 (2020) 105570.
- [12] A. Zydney, Charged Ultrafiltration Membrane, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2014) E. Drioli, L. Giorno (eds.), Book Encyclopedia of Membranes, Springer, Berlin, Heidelberg.

- [13] C. Ba, J. Economy, Preparation and characterization of a neutrally charged antifouling nanofiltration membrane by coating a layer of sulfonated poly(ether ether ketone) on a positively charged nanofiltration membrane, *Journal of Membrane Science* 362 (2010) 192–201.
- [14] B. Han, S. Liang, B. Wang, J. Zheng, X. Xie, K. Xiao, X. Wang, X. Huang, Simultaneous determination of surface energy and roughness of dense membranes by a modified contact angle method, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2019) 370-376.
- [15] P. T. NGUYEN, Contacteurs à membranes denses pour les procédés d'absorption gaz-liquide intensifiés. Application à la capture du CO₂ en post combustion, thèse de doctorat de l'université de Lorraine (2011) France.
- [16] A. Arzate, procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire, centre de recherche, de développement et de transfert technologique acéricole inc, Québec Canada, mai (2008).
- [17] P. Vandezande, a. Lieven, E. M. Gevers and I. F. J. Vankelecom, Solvent resistant nanofiltration: separating on a molecular level, *Journal of Chemical Society Reviews* · 37, 365-405 (2008).
- [18] M. M. Naim, A. A. El-Shafei, A. A. Moneer, M. M. Elewa, W. G. Kandeel, Bulk Liquid Pertraction of NaCl from Aqueous Solution using Carrier-mediated Transport, *environmental technology volume 37* (2016).
- [19] M. Aguilar, J. L. Cortina, Solvent extraction and liquid membranes: fundamentals and applications in new materials, *International Standard Book Number-13: 978-0-8247-4015-3 (Hardcover)*, United States.
- [20] A. A. Mohammed, M. A. Hussein, Transport of Pb (II) through bulk liquid membrane containing tri-n-butyl phosphate as a carrier, *Association of Arab Universities Journal of Engineering Sciences* 2, 25(2018).
- [21] V. S. Kislik, Bulk Liquid Membrane. In: Drioli E., Giorno L. (eds) *Encyclopedia of Membranes*. Springer, Berlin (2012).
- [22] T. Savart, conception et réalisation de fibres creuses industrielles d'ultrafiltration en poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) contenant des copolymères à blocs, thèse de doctorat de l'université de Toulouse (2013) France.
- [23] S. Bey, Préparation et caractérisation des membranes polymériques modifiées. Etude et application, thèse de doctorat de l'université de Bejaia (2011).

- [24] Z. Cui, Sintering Method for Ceramic Membrane Preparation, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2014), E. Drioli, L. Giorno (eds.), Encyclopedia of Membranes.
- [25] M. Mulder. Basic Principles of Membrane Technology. Center of Membrane Science and Technology University of Twente. The Netherlands, Holland (1991).
- [26] E. P. and A. Figoli, L. Giorno and E. Drioli, Membrane Emulsification, Institute of Membrane Technology, ITM-CNR, University of Calabria, Rende (CS), Italy. Elsevier (2010).
- [27] A. Thakur, Lactic Acid Extraction from Aqueous Systems by Emulsion Liquid Membrane Separation Process Using Statistical Experimental Design, Polytechnica 2 (1), 62-76 (2019).
- [28] O. Arous, A. Gherrou, H. Kerdjoudj, Removal of Ag(I), Cu(II) and Zn(II) ions with a supported liquid membrane containing cryptands as carriers, Desalination 16 (2004) 295-303.
- [29] J. Song, T. Huang, H. Qiu, X. Niu, X. M. Li, Y. Xie, T. He, A critical review on membrane extraction with improved stability: Potential application for recycling metals from city mine, Desalination 440 (2018) 18-38.
- [30] N. Othman, R. N. R. Sulaiman and S. A. Ning, Single stage extraction and recovery of hexavalent chromium using blended TOA-TOMAC in palm oil-based diluent via supported liquid membrane process, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 458 (2018) 012030.
- [31] D. de Agreda, I. Garcia-Diaz, F.A. López and F.J. Alguacil, Supported liquid membranes technologies in metals removal from liquid effluents, review metallurgy 47 (2), MARzo-AbrIl, 146-168 (2011).
- [32] S. Bey, A. Criscuoli, A. Figoli, A. Leopold, S. Simone, M. Benamor, E. Drioli, Removal of As(V) by PVDF hollow fibers membrane contactors using Aliquat-336 as extractant. Desalination (2010) 264, 193-200.
- [33] H. Jiang, T. Chen, Z. Chen, J. Huo, L. Zhang, J. Zhou, Computer simulations on double hydrophobic PS-b-PMMA porous membrane by non-solvent induced phase separation, Fluid Phase Equilibria 523 (2020) 112784.
- [34] A. Hussain, D. Li, Y. Luo, H. Zhang, H. Zhang, X. Li, Porous membrane with improved dendrite resistance for high-performance lithium metal-based battery, Journal of Membrane Science 605 (2020) 118108.

- [35] D. Li, W.B. Krantz, A. R. Greenberg, R. L. Sani, Membrane formation via thermally induced phase separation (TIPS): Model development and validation, *Journal of Membrane Science* 279 (2006) 50–60.
- [36] I. J.Roh, S. Ramaswamy, W. B. Krantz, A. R. Greenberg « Poly(ethylene chlorotrifluoroethylene) membrane formation via thermally induced phase separation (TIPS) » *Journal of Membrane Science* 362 (2010) 211–220.
- [37] Y. Peng, H. Fan, Y. Dong, Y. Song, H. Han, Effects of exposure time on variations in the structure and hydrophobicity of polyvinylidene fluoride membranes prepared via vapor-induced phase separation, *Applied Surface Science* 258 (2012) 7872–7881.
- [38] V.P. Khare, A.R. Greenberg, W.B. Krantz, Vapor-induced phase separation—effect of the humid air exposure step on membrane morphology Part I. Insights from mathematical modeling, *Journal of Membrane Science* 258 (2005) 140–156.
- [39] B. Tylkowski, I.Tsibranska, overview of main techniques used for membrane characterization, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 50, 1 (2015) 3–12.
- [40] L. Palacio, P. P.´danos, J.I. Calvo, A. Hernandez, Porosity measurements by a gas penetration method and other techniques applied to membrane characterization, *Thin Solid Films* 348 (1999) 22–29.
- [41] Techniques de séparation par membranes Version 1, Institut National de Recherche Agronomique INRA, Rapport15-05-(2007).
- [42] M. Abd Mutalib, M.A. Rahman, M.H.D. Othman, A.F. Ismail, J. Jaafar, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy, *Membrane Characterization*, Elsevier Book(2017) 161-179.
- [43] L. Wang, X. Wang, Study of membrane morphology by microscopic image analysis and membrane structure parameter model, *Journal of Membrane Science* 283 (2006) 109–115.
- [44] C.Charcosset, Procédés membranaires à application pharmaceutique et biotechnologique, *ITBM-RBM* 27 (2006) 1–7.

Chapitre II
Les contacteurs
membranaires

Chapitre II

Les contacteurs membranaires

II.1. Introduction

Les récentes réalisations en science des matériaux, en chimie des polymères et en génie des procédés ont ouvert la voie à de nouvelles applications pour les procédés membranaires. L'introduction de nouvelles technologies dans l'industrie est une tâche très difficile à accomplir. Néanmoins, il existe une forte demande pour de nouveaux procédés notamment les procédés de séparation. Ces nouvelles technologies deviennent de plus en plus populaires ce qui leur impose de répondre à plusieurs critères tel que la qualité des produits, le respect de l'environnement et la réduction de consommation d'énergie et leur faible coût.

Les contacteurs membranaires avec leurs multiples avantages où la séparation membranaire est combinée avec l'extraction (exemple : l'extraction liquide-liquide) mais surtout où ces deux processus sont combinés et intégrés dans un seul équipement sont présentés comme une alternative technologique aux contacteurs classiques.

II.2. Définition et principe de fonctionnement d'un contacteur membranaire

Un contacteur à membrane est un système qui permet un transfert de masse gaz-liquide ou liquide-liquide sans dispersion de phases [1]. Cela est réalisable en faisant circuler les deux fluides l'un d'un côté et l'autre du côté opposé de la membrane de telle sorte que l'interface fluide-fluide soit située à l'embouchure de chaque pore de la membrane [2, 3].

Le principe essentiel de fonctionnement d'un contacteur à membrane est de mettre en contact deux phases séparées par une membrane par exemple dans le cas de l'extraction liquide-liquide une phase aqueuse et une phase organique (Figure II.1). Le rôle principal de la membrane est d'éviter la dispersion d'une phase dans l'autre [4]. La membrane peut être hydrophobe ou hydrophile, la membrane hydrophobe est capable de bloquer à son interface la phase polaire c'est-à-dire la phase aqueuse [5] tandis que la membrane hydrophile est capable de bloquer à son interface la phase apolaire c'est-à-dire la phase organique [6].

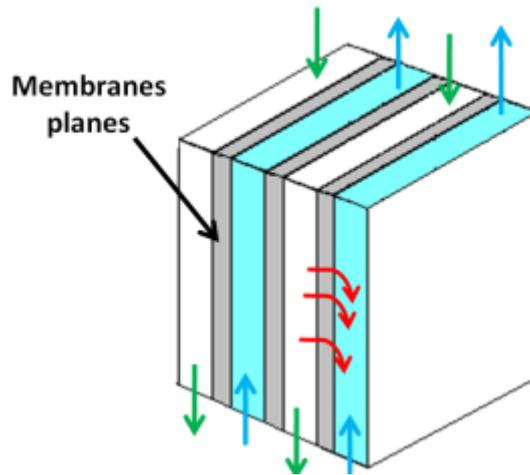


Figure II.1 : Schéma simplifié d'un contacteur à membrane planes [7].

II.3. Les différents modules des contacteurs membranaires

On désigne par module l'unité opérationnelle unique dans laquelle les membranes sont conçues pour être utilisées. Cette unité opérationnelle se compose de la membrane, structures du support de la pression, entrée d'alimentation, orifices de sortie du concentré et points de soutirage du perméat [8].

Il existe plusieurs géométries des contacteurs membranaires qui se sont développées au cours des années et continuent de se développer. Certains modules ont été industrialisés tandis que d'autres continuent d'évoluer. Les modules existants peuvent être classés en quatre catégories : les modules plans, les modules spiraux, les modules tubulaires et les modules fibres creuses.

II.3.1. Les modules plans

Les modules plans sont la première version des modules de contacteurs membranaires.

La figure II.2 montre les modules de contacteurs membranaires utilisant les membranes planes. C'est un module de type filtre presse. C'est le module de conception la plus simple. Il s'agit d'un empilement de membranes planes avec circulation alternée de retentât et récupération de perméat [9].

Dans une configuration de modules à plaques et à cadres, des ensembles de deux membranes sont placés en sandwich, leurs côtés d'alimentation se faisant face. Dans chaque compartiment d'alimentation et de perméat, un espaceur approprié est placé. Une pile de plaques et de cadres est constituée par le nombre d'ensembles de membranes nécessaires pour

une zone de membrane donnée équipée de bagues d'étanchéité et de deux plaques d'extrémité. La densité de tassement (surface de membrane par volume de module) de ces modules est faible et d'environ $100\text{-}400\text{ m}^2/\text{m}^3$ [10].

L'avantage avec les contacteurs à membranes planes est que la membrane elle-même est facile à fabriquer par rapport aux autres types de membranes et sa mise en place ne nécessite pas l'utilisation de colle [11] mais aussi avec les membranes planes on peut travailler à des débits élevés par rapports aux membranes fibres creuses ou tubulaires par exemple [12]. L'inconvénient le plus remarquable avec les membranes planes est la chute de pression pendant les opérations de séparations [10].

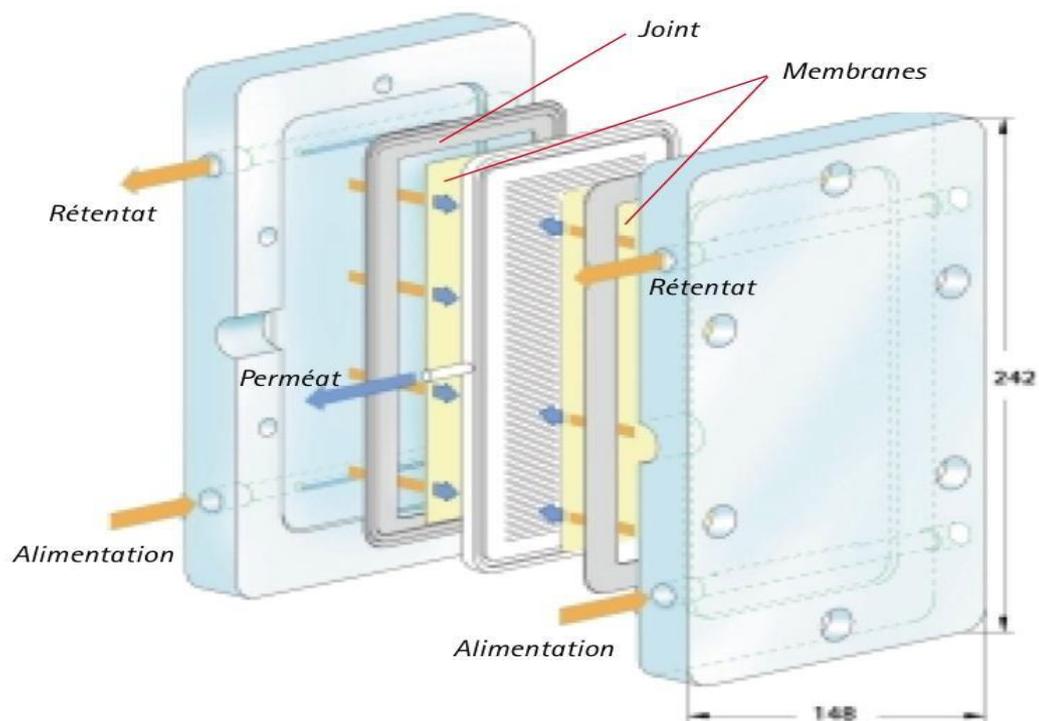


Figure II.2. Schéma détaillé d'un contacteur à membrane plane [9].

II.3.2. Les modules spiraux

Il possède une plus grande compacité que le précédent avec une technologie un peu délicate à maîtriser. Une feuille de membrane plane est enroulée avec des espaceurs pour permettre la circulation du rétentat et du perméat. L'alimentation se fait par une extrémité et le perméat est recueilli au centre.

Le module d'enroulement en spirale est un type de module important pour les applications à membrane. Initialement il a été développé pour des applications d'osmose

inverse et aujourd'hui est utilisé dans l'ultrafiltration et les applications de perméation des gaz [13].

Les modules spiraux sont utilisés lorsqu'il faut tenir compte de la chute de pression et lorsqu'un flux à contre-courant n'est pas nécessaire pour maximiser l'efficacité de séparation. Les applications à haute pression impliquant des appareils à pression et des tuyauteries coûteuses font des modules fibres creuses plus favorables car cela réduit les coûts des composants du système [13].

Le module enroulé en spirale est le résultat d'un empilement d'une membrane plate. Il s'agit en fait d'un système de plaques et de cadres enroulés autour d'un tuyau de collecte central, semblable à un rouleau sandwich (Figure II.3). L'alimentation et un matériau d'espacement côté perméat est collé le long de trois bords pour construire une enveloppe de membrane [13].

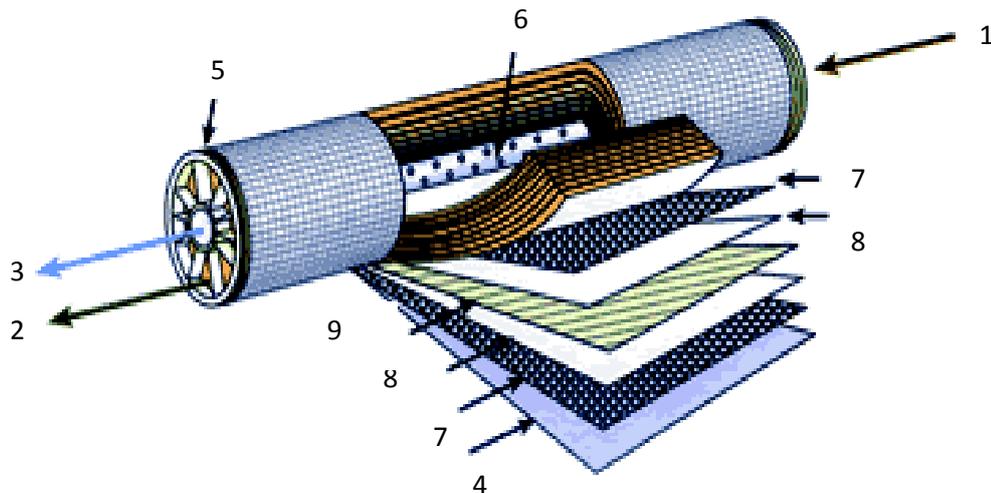
Un espaceur côté alimentation sépare la couche supérieure de deux membranes plates agissant simultanément comme un promoteur de turbulences [13].

L'alimentation s'écoule dans le sens axial sur les enveloppes constituées par deux piles de membranes. Le perméat est recueilli à l'intérieur de l'enveloppe et s'enroule en spirale dans le tuyau central de collecte du perméat. La densité de tassement de ce module ($300-1\ 000\ \text{m}^2/\text{m}^3$) est supérieure à celle du module à plaque et cadre mais dépend fortement de la hauteur du canal, qui est elle-même déterminée par l'épaisseur du perméat et du matériau d'espacement côté alimentation. L'espaceur ne sert pas seulement à maintenir la distance entre les membranes, mais il améliore également le transfert de masse avec une perte de charge minimale. Les entretoises de type filet sont courantes pour les modules enroulés en spirale. Les caractéristiques importantes déterminant la performance du module influencé par ce type d'entretoise sont [13] :

- Le diamètre du filament ;
- L'angle hydrodynamique ;
- La taille des mailles ;
- Le volume libre ;
- La position à l'écoulement (transversale) ;

Ces modules présentent plusieurs avantages à savoir :

- Une construction simple et rentable ;
- Une Densité de conditionnement relativement élevée ;
- Le rapport surface/volume (jusqu'à $1\ 000\ \text{m}^2/\text{m}^3$) ;
- Un Bon transfert de masse grâce à l'espaceur d'alimentation ;
- En revanche ce type de module présente quelques inconvénients qui sont :
- Un Long cheminement du perméat
- Un nettoyage difficile.



- 1 Entrée d'eau
- 2 Sortie de concentrat
- 3 Sortie de perméat
- 4 Matériau de protection
- 5 Joint d'étanchéité entre module et enveloppe
- 6 Perforations collectant le perméat
- 7 Espaceur
- 8 Membrane
- 9 Collecteur de perméat

Figure II.3. Schéma d'un contacteur à membrane spiral [14].

II.3.3 Les modules tubulaires

Les modules tubulaires (figure II.4) [15] sont constitués par un faisceau de tubes de 4 à 25 mm de diamètre intérieur. Ils sont basés sur une technologie simple, facile d'utilisation et de nettoyage, mais ils sont grands consommateurs d'énergie pour une faible surface d'échange par unité de volume.

Ce module est constitué d'un boîtier extérieur, appelé "coquille". Cette coquille est de nature tubulaire. À l'intérieur de cette enveloppe tubulaire, se trouve un tuyau perforé ou poreux en acier inoxydable ou en fibre de verre, dans lequel une membrane semi-perméable est incorporée. Le fluide à traiter est introduit dans le tube sous pression. Le perméat de la membrane passe à travers le tube perforé à l'intérieur du boîtier et est ensuite collecté par la sortie du perméat. Les membranes tubulaires sont adaptées au traitement des solutions d'alimentation avec une teneur élevée en matières solides [16].

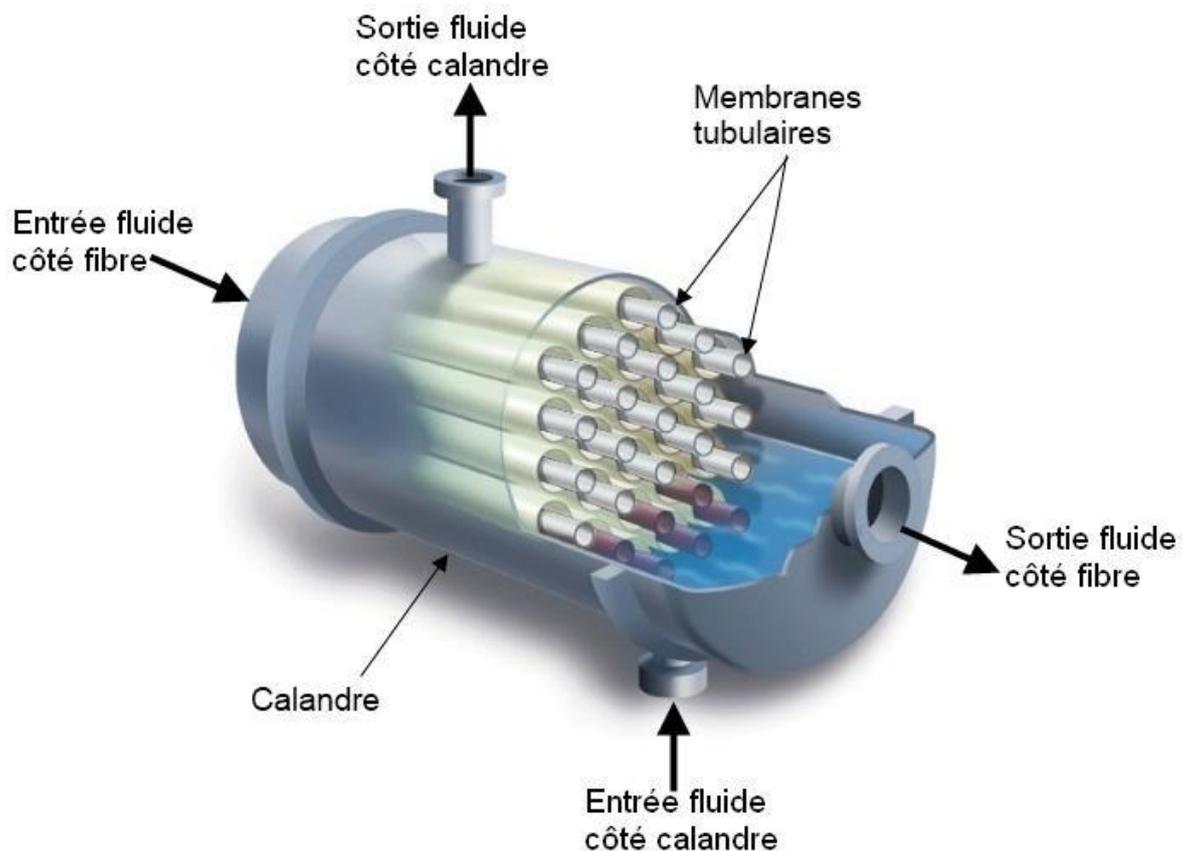


Figure II.4. Schéma d'un contacteur à membrane tubulaire [17].

II.3.4. Les modules fibres creuses

Les fibres creuses sont des membranes assemblées et regroupées dans un carter ou une enveloppe. Les fibres creuses sont composées d'une membrane soit microporeuse, soit dense, soit une superposition des deux types de membrane.

Cette géométrie permet d'accéder à un rapport surface/volume optimum [18]. Les modules sont constitués de faisceau de fibres creuses selon une technologie relativement simple à mettre en œuvre (Figure II.5). Selon la charge et la pression d'entrée, l'alimentation

peut se faire soit par le centre (peu chargée, faible pression) ou par l'extérieur (forte charge et/ou pression) [19].

Selon les sens d'écoulements relatifs des deux phases, les modules de membrane peuvent être classés dans deux groupes :

- Module longitudinal : les phases des fluides circulent de manière parallèle à l'axe des fibres. Les fluides circulent dans le même sens (co-courant), ou dans le sens contraire (contre-courant). L'avantage de ce module est sa simplicité de fabrication.
- Module avec des flux croisés : les phases se croisent de façon perpendiculaire, cela permet d'avoir un meilleur transfert de matière. Comparé au module d'écoulement longitudinal, la caractéristique du module d'écoulement avec les flux croisés est de pouvoir intégrer des cloisons dans la conception de module. Ces cloisons peuvent améliorer l'efficacité du transfert de matière en réduisant au minimum la résistance dans la partie externe de la fibre et en fournissant une composante de vitesse normale sur la surface de la membrane. En conséquence, le module d'écoulement avec les flux croisés peut maintenir des coefficients de transfert de matière plus importants [16,19].

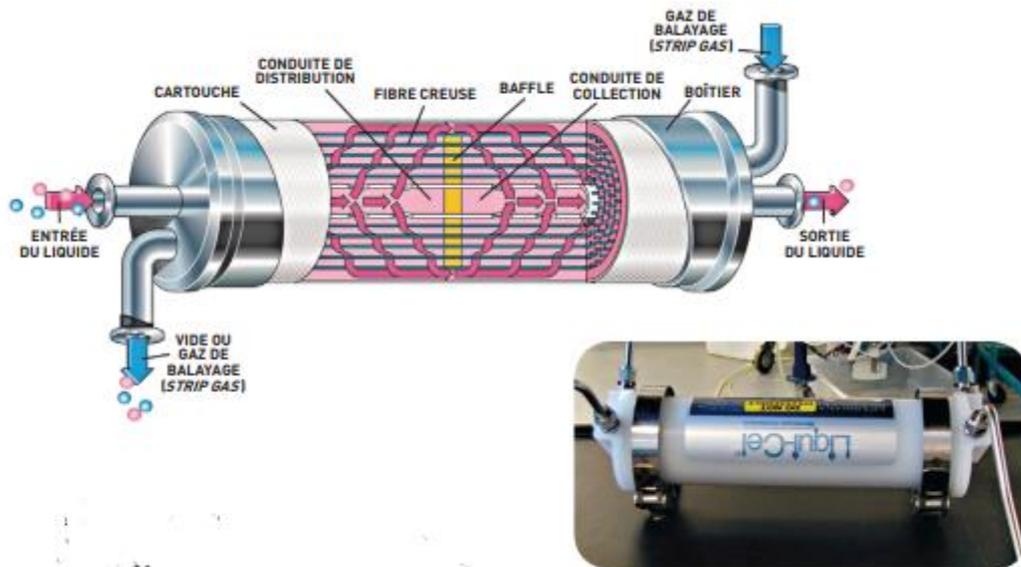


Figure II.5. Schéma d'un contacteur à membrane fibre creuse à extraction gaz-liquide [20,21].

II.4. Avantages et inconvénients des contacteurs membranaires

II.4.1 Avantages des contacteurs membranaires

Les avantages des contacteurs à membrane par rapport aux autres procédés de séparations sont nombreux on peut citer parmi eux :

- Absence de dispersion des phases [22].
- Pas de formation d'émulsion.
- Contrairement aux contacteurs traditionnels, aucune différence de densité n'est nécessaire entre les fluides ; les contacteurs à membrane peuvent accueillir des fluides de même densité et peuvent être utilisés dans n'importe quelle orientation [17].
- La mise à l'échelle des contacteurs membranaire est simple et facile [23]. Pour augmenter ou diminuer la capacité du système il suffit d'ajouter ou d'enlever une ou plusieurs membranes facilement [24].
- La conception modulaire permet également à une usine de membranes de fonctionner sur un large éventail de capacités. C'est-à-dire, les petites ou grandes capacités peuvent être obtenues simplement en utilisant peu ou beaucoup de modules.
- Faible coût des membranes et faible consommation d'énergie lors des opérations de séparations [25].
- La zone interfaciale est connue et est constante, ce qui permet de prédire plus facilement les performances qu'avec les contacteurs classiques à phase dispersée. D'autre part, la zone interfaciale est assez difficile à déterminer dans les contacteurs dispersifs parce que la distribution de la taille des bulles ou des gouttelettes dépend des conditions de fonctionnement et les propriétés des fluides.

II.4.2. Inconvénients des contacteurs membranaires

Les membranes présentent également des inconvénients à savoir :

- La membrane introduit une autre résistance au transfert de masse que l'on ne trouve pas dans les opérations classiques : la résistance de la membrane elle-même. Cependant, cette résistance n'est pas toujours importante, et des mesures peuvent être prises pour la minimiser [24].

- Les contacteurs membranaires sont soumis à des contournements qui entraînent une perte d'efficacité. Souvent, le contournement n'est pas un problème dans le laboratoire mais devient un problème lors de la transposition à plus grande échelle. Heureusement, plusieurs améliorations de conception ont été proposées pour résoudre ce problème,
- Les membranes sont sujettes à l'encrassement, bien que cela ait tendance à ne plus être un problème avec les appareils à concentration tels que les contacteurs à membrane.
- Les membranes ont une durée de vie limitée, de sorte que le coût de remplacement périodique de la membrane doit être envisagé.
- L'adhésif d'emportage (par exemple, l'époxy) utilisé pour fixer le faisceau de fibres à la plaque tubulaire peut être vulnérable à l'attaque par des solvants organiques.
- Le nombre d'étapes d'équilibre réalisables est limité par les contraintes de chute de pression.
- La différence de pression appelé pression de rupture ne doit pas être dépasser sinon l'une des phases passe à travers les pores de la membrane et se disperse dans l'autre phase ce qui nécessite leur séparation et rupture de l'opération de séparation [1, 11].

II.5. Application des contacteurs membranaires

Les contacteurs membranaires se présentent comme une alternative technologique des contacteurs classiques. Ils sont largement utilisés dans les transferts liquide-liquide et gaz-liquide. Dans ce qui suit, nous présentons leur principe de fonctionnement et quelques travaux relatifs à ces différentes applications.

II.5.1. Extraction liquide-liquide

Principe

Le principe de la technique est identique à celui de l'extraction liquide-liquide et présente la spécificité d'une interface stabilisée dans les pores d'une membrane. La membrane a uniquement un rôle de support permettant la stabilisation de l'interface et n'apporte pas de sélectivité. Les pores de la membrane sont remplis par l'une des deux phases (dite phase mouillante) en fonction de l'affinité entre le matériau et le liquide. Afin d'éviter le passage de

la phase mouillante au travers de la membrane et par conséquent l'apparition d'une émulsion dans l'autre phase, une légère surpression est appliquée côté liquide non mouillant afin de stabiliser l'interface. Les contacteurs membranaires sont particulièrement adaptés aux systèmes qui ont tendance à former des émulsions stables. Il s'agit d'un avantage considérable puisque aucune étape supplémentaire de séparation des phases, par décantation ou centrifugation, n'est nécessaire [26].

Quelques applications sur les contacteurs liquide-liquide

- Reig et al [27] ont utilisé un flux d'ammoniac concentré (4,5 g/L), récupéré des eaux usées traitées à l'aide de zéolites et de NaOH, pour tester différents paramètres opérationnels sur la performance du procédé HF-LLMC (contacteur membranaires fibres creuses liquide-liquide à échangeur d'ions) pour la récupération d'ammoniac [27].
- Huang et al [28] ont développé un contacteur à membrane fibres creuses à extraction liquide-liquide sous forme d'une pompe à chaleur à absorption où le réfrigérant (eau) et l'absorbant (solution de LiCl) circulent en mode courant croisés. Un modèle décrivant le transfert de chaleur et de masse a été établi en transformant le contacteur à membrane en un contacteur à plaques parallèles. Le modèle est validé expérimentalement. L'influence de divers paramètres, conditions de fonctionnement sur les performances du contacteur sont analysées. Ils ont constaté que les performances du contacteur peuvent être améliorées en utilisant des membranes à fibres creuses ayant une plus grande diffusivité ou un diamètre plus petit d'environ 1,5 mm [28].

II.5.2. Extraction gaz-liquide

Principe

Dans un contacteur membranaire gaz-liquide, la membrane joue le rôle d'une barrière entre la phase gazeuse et la phase liquide permettant ainsi une séparation physique : il n'y a pas de mélange des fluides qui peuvent donc être contrôlés de manière indépendante. Par ailleurs, une séparation de gaz peut avoir lieu car un (ou plusieurs) composé(s) de la phase gazeuse sont susceptibles de passer d'un fluide à l'autre sous l'effet d'un gradient de pression partielle à travers une aire interfaciale bien précise. Les membranes polymères microporeuses (dont les pores sont remplis de gaz) sont souvent employées car cette structure permet

d'obtenir des flux de transfert de matière très importants. Néanmoins un contrôle précis des pressions est nécessaire pour maintenir une interface gaz/liquide stable à l'entrée des pores côté liquide.

Dans la plupart des opérations des contacteurs membranaires gaz-liquide, la sélectivité de la membrane n'a pas d'importance car celle-ci est apportée par le solvant chimique circulant d'un côté de la membrane et ayant une forte affinité avec la molécule à extraire de la phase gazeuse. La membrane, quant à elle, assure le rôle de promoteur d'interface tout en maintenant les deux phases physiquement séparées [29].

Quelques applications sur les contacteurs gaz-liquide

- Frappa et al [30] ont développé un condenseur à membrane comme nouvelle opération des contacteurs membranaires qui a été utilisé pour la valorisation des flux gazeux des déchets industriels. Ce contacteur a été appliqué pour la récupération de l'eau ainsi que l'élimination des microparticules des flux gazeux. Des tests expérimentaux ont montré que les microparticules n'affectaient pas les performances du condenseur à membrane, ni en termes de récupération d'eau ni en termes d'encrassement. En outre, Les tests effectués ont également révélé que la rétention complète des particules ne peut être obtenue que par un choix approprié de la membrane, avec une taille de pore inférieure au diamètre des particules [30].

- Chen et al [31] ont étudié l'insertion de promoteurs de tourbillons dans un contacteur membranaire gaz-liquide en polytétrafluoroéthylène(PTFE) contenant des plaques parallèle pour améliorer efficacement l'absorption du dioxyde de carbone par le biais de solutions aqueuses d'amines (monoéthanolamide-MEA). Dans cette étude, un modèle théorique a été établi et des travaux expérimentaux ont été réalisés pour prévoir et comparer les émissions de dioxyde de carbone, l'efficacité de l'absorption dans le cadre d'opérations à flux simultané et à contre-courant pour divers débits d'alimentation pour MEA (monoéthanolamide), les concentrations de CO₂ à l'entrée et les conditions de conception des canaux. Un nombre de Sherwood est corrélé, en incorporant des données expérimentales pour estimer le coefficient de transfert de masse de l'absorption du CO₂ dans l'MEA s'écoulant à travers une membrane en PTFE. Les prédictions théoriques étaient calculées et validées par des données expérimentales pour l'efficacité accrue de l'absorption du CO₂ par l'insertion d'espaceurs en fibre de carbone comme promoteur de tourbillons pour réduire l'effet de

polarisation de la concentration. L'étude a déterminé qu'un taux d'alimentation en MEA plus élevé, une concentration en CO₂ plus faible et des entretoises en fibre de carbone plus larges entraînaient un taux d'absorption de CO₂ plus élevé pour les opérations à flux simultané et à contre-courant. Une amélioration de l'efficacité de l'absorption du CO₂ de 80 % au maximum a été constatée dans le dispositif en insérant des entretoises en fibre de carbone, par rapport à celle du dispositif à canal vide. L'ensemble des taux d'absorption du CO₂ étaient plus élevés pour le fonctionnement à contre-courant que pour le fonctionnement simultané. Ils ont évalué l'efficacité de l'utilisation de l'énergie pour augmenter le taux d'absorption de CO₂ par l'insertion d'entretoises en fibre de carbone dans le canal d'alimentation du MEA et a conclu que plus le débit est élevé plus l'efficacité de l'utilisation de l'énergie est faible. Par conséquent, pour augmenter le flux d'absorption du CO₂, il a été déterminé que l'élargissement des espaceurs en fibre de carbone était plus efficace que l'augmentation du débit d'alimentation en MEA [31].

II.6. Conclusion

Les contacteurs membranaires sont considérés comme la deuxième génération des procédés membranaires. Ils sont connus par leurs avantages à remplacer les procédés membranaires traditionnels qui parfois sont coûteux ou nécessitent des traitements secondaires.

Dans ce chapitre, nous avons décrit en général le principe de fonctionnement des contacteurs membranaires. Il existe, dans la littérature, différents modules de contacteurs à membranes qui sont classés selon leur géométrie en quatre types ; les modules plans, les modules spiraux, les modules tubulaires et les modules fibres creuses. Ces modules comme chaque procédé membranaire possèdent des avantages et des inconvénients qui les différencient les uns des autres. Grâce à ces multiples avantages, ces contacteurs membranaires se sont intégrés dans différents domaines d'application tel que les opérations de séparations liquide-liquide et gaz-liquide.

Références bibliographiques

- [1] J. Hereijgers, T. Breugelmans, W. D.Malsche, Breakthrough in a flat channel membrane microcontactor, *Chemical Engineering Research and Design* 94 (2015) 98–104.
- [2] A. Gabelman, S. T. Hwang, Hollow fiber membrane contactors, *Journal of Membrane Science* 159 (1999) 61–106.
- [3] A. K. Pabby and A. M.Sastre, state of the art review on hollow fibre contactor technology and membrane-based extraction processes: conventional vs improved approaches, March (2013), *Journal of Membrane Science* 430:263-303
- [4] J. Anquetil, A. Aprahamian, G. Borda, R. Denoyel, Jp. Bonnet, I. Beurroies, L. Gropelly, P. Moulin, D. Ode, Contacteurs membranaires ceramiques pour l'extraction liquide-liquide, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, Numéro 109 (2017) Edition SFGP, Paris, France
- [5] A. Blank, J. C. Vidal, Savoir-faire : Utilisation d'un contacteur membranaire pour la gestion exacte des gaz dissous, *revue française d'œnologie* novembre/ décembre (2013) n°261.
- [6] A. Criscuoli, Membrane Contactor (MC), E. Drioli, L. Giorno (eds.), *Encyclopedia of Membranes*, Springer, Berlin, Heidelberg (2014).
- [7] E. Chabanon, Contacteurs à membranes composites et contacteurs microporeux pour procédés gaz-liquide intensifiés de captage du CO₂ en postcombustion : Expérimentation et Modélisation, thèse de doctorat de l'Ecole nationale supérieure des mines de Paris, Spécialité « Génie des Procédés » (2011) France.
- [8] I. G. Wenten, recent development in membrane and its industrial applications *Membrane Technology in Oil and Gas Industry*, Conference Paper · January (2005).
- [9] Techniques membranaires appliquées à la potabilisation de l'eau et au traitement des effluents liquides, les cahiers de l'école STM (science et technologies à membranes, dans le cadre de la chaire UNESCO SIMEV « science des membranes appliquées à l'environnement ».
- [10] J. Balster, Plate and Frame Membrane Module. In: E. Drioli, L. Giorno (eds) *Encyclopedia of Membranes*. Springer, Berlin, Heidelberg (2016).
- [11] J. Hereijgers, H. Ottevaere, T. Breugelmans, W. D.Malsche, Membrane deflection in a flat membrane microcontactor: Experimental study of spacer features, *Journal of Membrane Science* 504 (2016) 153–161.

- [12] S. Paul, A. K. Ghoshal, B. Mandal, Theoretical studies on separation of CO₂ by single and blended aqueous alkanolamine solvents in flat sheet membrane contactor (FSMC), *Chemical Engineering Journal* 144 (2008) 352–360.
- [13] J. Balster, Spiral Wound Membrane Module. In: Drioli E., Giorno L. (eds) *Encyclopedia of Membranes*. Springer, Berlin, Heidelberg (2016).
- [14] J. M. Berland Et C. Juery, Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, document technique FNDAE n°14, décembre (2002).
- [15] Z. Dai, M. Usman, M. Hillestad, L. Deng, Modelling of a tubular membrane contactor for pre-combustion CO₂ capture using ionic liquids: Influence of the membrane configuration, absorbent properties and operation parameters, *Green Energy & Environment* 1 (2016) 266-275.
- [16] E. O. Ezugbe and S.Rathilal, Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review, *Membranes*, 10(5)(2020)89.
- [17] N.Boucif, Modélisation et simulation de contacteurs membranaires pour les procédés d'absorption de gaz acides par solvant chimique, *Alimentation et Nutrition*, thèse de doctorat de l'université de Lorraine(2012) France.
- [18] S. Kim, C. Lee, and I. S. Kim, Effect of Twisted Hollow Fiber Membranes in a Module: Computational Fluid Dynamics Simulations on the Pressure and Concentration Profile of the Module in the forward Osmosis, *Membrane Journal* 30 (2020) 66-77.
- [19] C. Toro Molina, Comparaison du captage duCO₂ en post-combustion par des solutions d'ammoniaque et d'amines organiques. Evaluation en contacteurs direct et indirect, par des approches cinétiques, thermodynamiques et par modélisation, thèse de doctorat de l'École nationale supérieure des Mines de Paris, Spécialité « Génie des Procédés » (2013) France.
- [20] M.Fathizadeh, K. Khivantsev, T. J. Pyrzyński, N. B. Klinghoffer, A. N.Shakouri, M. Yu and S. Li, Bio-mimetic oxygen separation via a hollow fiber membrane contactor with O₂ carrier solutions, *Chemical Communication*, 54 (2018) 9454.
- [21] S. Alex, F.Biasotto, les contacteurs membranaires : les bêtes de somme de l'extraction, *Revue Chimiste et Innovation*, 30 (2015)Quebec, Canada.
- [22] Q. Sohaib, A. Muhammad, M. Younas, M.Rezakazemi, Modeling pre-combustion CO₂ capture with tubular membrane contactor using ionic liquids at elevated temperatures, *Separation and Purification Technology* 241 (2020) 116677.

- [23] H. J. Lee, Y. G. Park, M. K. Kim, S. H. Lee, J. H. Park, Study on CO₂ absorption performance of lab-scale ceramic hollow fiber membrane contactor by gas/liquid flow direction and module design, *Separation and Purification Technology* 220 (2019) 189–196.
- [24] F. Bougie, I. Iliuta, M. C. Iliuta, Flat sheet membrane contactor (FSMC) for CO₂ separation using aqueous amine solutions, *Chemical Engineering Science* 123 (2015) 255–264.
- [25] M. Amini, H. Etemadi, A. Akbarzadeh, R. Yegani, Preparation and performance evaluation of high-density polyethylene/silica nanocomposite membranes in membrane bioreactor system, *Biochemical Engineering Journal*, 127(2017) 196-205.
- [26] A. Dupuy, Stabilisation de l'interface liquide-liquide dans un contacteur membranaire : Application à l'extraction sélective de terpènes oxygénés d'huiles essentielles d'agrumes, thèse de doctorat de L'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (AgroParisTech) (2010) France.
- [27] M. Reig, X. Vecino, O. Gibert, C. Valderrama, J. L. Cortina, Study of the operational parameters in the hollow fibre liquid-liquid membrane contactors process for ammonia valorisation as liquid fertiliser, *Separation and Purification Technology* 255(2021) 117768.
- [28] S. M. Huang, N. F. Li, E. Low, L. Xiao, C. H. Liang, Entropy and exergy analysis of a liquid-liquid air-gap hollow fiber membrane contactor, *International Journal of Thermal Sciences* 158 (2020) 106543.
- [29] P. T. Nguyen, Contacteurs à membranes denses pour les procédés d'absorption gaz-liquide intensifiés : application à la capture du CO₂ en post combustion, thèse de doctorat de l'université de Lorraine (2018) France.
- [30] M. Frappa, A. Brunetti, E. Drioli, Z. Cui, J. Pan, F. Macedonio, Membrane Condenser for Particulate Abatement from Waste-Gaseous Streams, *Journal of Membrane Science and Research* 6 (2020) 81-89.
- [31] L. Chen, C. D. Ho, L. Y. Jen, J. W. Lim and Y. H. Chen, Augmenting CO₂ Absorption Flux through a Gas-Liquid Membrane Module by Inserting Carbon-Fiber Spacers, *Membranes* 10(11) (2020)302.

Chapitre III

**Revue bibliographique sur
les procédés d'extraction du
Chrome**

Chapitre III

Revue bibliographique sur les procédés d'extraction du Chrome

III.1. Introduction

Le chrome (Cr) est un métal largement répandu dans la croûte terrestre. Dans une plus large mesure, le chrome est rejeté dans l'environnement par les activités humaines (incinération des déchets, industries métallurgiques, combustion du charbon et du pétrole, etc.), mais aussi par des processus naturels tels que l'activité volcanique et la poussière des roches. Dans les différents états d'oxydation du chrome, le Cr (III) et le Cr (VI) semblent être les plus prédominants et les plus stables [1]. Pour les organismes, les composés du chrome (VI) se sont avérés toxiques, provoquant les dommages aux reins, au foie et à l'estomac, ainsi que le cancer du poumon le plus fréquent. Dans l'environnement, le chrome (VI) est l'un des principaux éléments toxiques trouvés dans les échantillons prélevés [2]. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a recommandé une concentration limite de chrome (VI) dans les eaux usées inférieure à 0,5 ppm [3]. Par conséquent l'élimination du chrome (VI) devient une nécessité afin de protéger l'environnement et la santé humaine.

De nombreuses techniques ont été utilisées pour l'élimination du Cr (VI) des solutions aqueuses. Certaines semblaient efficaces au début mais, présentent des inconvénients par la suite ce qui a nécessité leur amélioration ou l'apparition d'autres nouvelles techniques. Parmi les différentes techniques utilisées pour l'élimination du Cr(VI) des solutions aqueuses on peut citer les techniques électrochimiques[4], la coagulation[5, 6], l'électro-réduction[7], le traitement photo-catalytique[8-10], le traitement biologique[11-14], l'extraction liquide-liquide[15-17], l'adsorption[18-20] l'adsorption combiné avec la réduction [21], les procédés membranaires tel que l'ultrafiltration [22], les membrane liquide à émulsion [23], les membranes liquide supportées [24] et les membranes polymère à inclusion[25-27], les membranes en céramique [28] les microsphères[29] ...etc. Les contacteurs membranaires sont une nouvelle génération des procédés membranaires, leur développement fut suite aux inconvénients rencontrés lors des applications des opérations d'extraction liquide-liquide.

III.2. Les différentes techniques utilisées pour le traitement du chrome (VI)

Plusieurs travaux utilisent différentes techniques pour le traitement du Cr (VI). Parmi les techniques les plus utilisé on cite :

III.2.1. Les techniques électrochimiques

Marghaki et al [30] ont visé dans leur étude à améliorer les performances du procédé électrochimique (CE) pour l'élimination du chrome hexavalent [Cr (VI)] à l'aide d'une anode en polymère métallique. Cette anode avait été préparée par le Fe_3O_4 immobilisé sous forme de nanoparticules magnétiques sur la cellulose microbienne (MC). La MC/ Fe_3O_4 a été modifiée et réalisée par du polypyrrole (PPy) et un panneau sandwich en acier inoxydable. Le CE proposé atteint 99,87 % d'efficacité d'élimination du Cr (VI) en utilisant la densité de courant de $5,3 \text{ mA/cm}^2$ en 20 min, pH de $3 \pm 0,5$ et 10 mM de chlorure de sodium (NaCl) comme électrolyte de support.

III.2.1.1. La coagulation

Xu et al [6] ont utilisé une technique de coagulation à courant alternatif sinusoïdal (SACC) pour réduire la consommation d'énergie et améliorer l'efficacité de l'élimination du Cr (VI). La méthodologie de surface de réponse (RSM) a été utilisée pour optimiser les paramètres du processus SACC. Par rapport à la coagulation à courant continu pulsé (PDCC) et la coagulation à courant continu (DCC), SACC peut réduire la polarisation de la concentration et empêcher la passivation des électrodes Fe afin de réduire la consommation d'énergie et d'améliorer l'efficacité de l'élimination du Cr (VI). Lorsque le pH 5,6 des eaux usées contenant $33,1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ de Cr (VI) a été traité en appliquant une densité de $2,7 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ pendant 20,5 min, le taux d'élimination du Cr (VI) atteint 99,73 % et le Cr (VI) résiduel dans l'effluent est $< 0,1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^3$.

III.2.1.2. L'électrocoagulation

Hubdar et al [31], dans leur travail, le mécanisme d'élimination du chrome (Cr (VI)) a été évalué à l'aide d'un système d'électrocoagulation à pile à combustible fer-air (IAFCEC). Au cours de l'exploitation de l'IAFCEC, une production in situ d'hydroxydes de fer stables (par exemple, maghémite, hématite et goethite) a été observée en raison de l'oxydation sacrificielle de l'électrode d'anode en fer. Par conséquent, ces hydroxydes de fer étaient responsables de la co-précipitation directe du Cr (VI) aqueux. L'efficacité d'élimination du système a été évaluée en faisant varier les concentrations initiales de Cr (VI) ($1, 5$ et 10 mg L^{-1}). L'utilisation de l'IAFCEC, lorsqu'elle fonctionnait avec de faibles concentrations d'anions concurrents (par exemple, silicate, phosphate, magnésium et calcium), était capable de traiter 6 L d'eau contenant 1 mg L^{-1} Cr (VI) par jour avec un coût d'exploitation de $0,2 \text{ USD m}^3$.

Cette étude décrit l'IAFCEC comme l'une des méthodes de traitement les plus rentables pour l'élimination du Cr (VI) sur la base de l'évaluation des performances par rapport aux autres options couramment disponibles.

Wang et al [32] ont synthétisé une électrode composite NiO/NF à porosité hiérarchique tridimensionnelle par une méthode hydrothermale facile et un processus de recuit ultérieur dans différentes atmosphères pour l'élimination simultanée de Cr (VI) et la génération d'hydrogène à partir des eaux usées par la méthode d'électrocoagulation. L'atmosphère d'O₂ pour le recuit a augmenté la teneur en Ni³⁺ dans NiO et a conduit à une interaction électrostatique améliorée avec les anions Cr (VI)/OH⁻ et a par la suite augmenté l'adsorption du Cr (VI) et la production de flocculant à l'hydroxyde de Ni. Ainsi, l'électrode NiO-O₂/NF a présenté la meilleure performance d'élimination du Cr (VI) de 99,5% en 20 min au potentiel appliqué de 0,97V ainsi qu'un taux de génération de 1,1 mmol g⁻¹ h⁻¹.

III.2.1.3. La réduction électrochimique

Ho et al [33] ont étudié la performance d'un processus de réduction électrochimique pour le traitement des eaux usées de galvanoplastie contenant du Cr (VI) en utilisant une colonne garnie de fer à flux continu comme anode sacrificielle. Avec un CSR (rapport d'alimentation en courant) fixe de 106 %, le HRT (temps de rétention hydraulique) n'a pas d'impact sur l'élimination du Cr (VI), mais la consommation d'énergie augmente avec la diminution du HRT. Une élimination complète du Cr (VI) a été obtenue avec un ORP (potentiel oxydation- réduction) final d'environ - 100 mV. L'augmentation de la concentration de Cr (VI) à l'entrée a entraîné une efficacité d'élimination inefficace du Cr (VI) avec une augmentation de l'ORP. En revanche, l'élimination du Cr (VI) est restée pratiquement inchangée, mais l'ORP a considérablement diminué lorsque la concentration de Cr (VI) dans l'influent a diminué. Une réduction continue et complète du Cr (VI) via des réactions électrochimiques peut être obtenue par la plage de redox de - 200 à - 100 mV. Le coût d'exploitation en utilisant des traitements en flux continu avec HRT de 60 min a nécessité moins de traitement par réacteur discontinu d'environ 40 à 57 %.

III.2.2. L'adsorption

He et al. [34] ont fabriqué des sphères de carbone N-dopées très poreuses pour l'élimination de Cr (VI) à médiation électrochimique, et le rôle de N sur l'élimination de Cr (VI) a été étudié en utilisant une évaluation expérimentale et une validation théorique. Les

résultats expérimentaux ont révélé que la capacité d'élimination du Cr (VI) atteignait 186,5 mg·g⁻¹ avec un taux d'élimination de 100 %. Le processus d'élimination du Cr (VI) était principalement distribué par le N-pyridinique et le N-oxydé. Cette étude a démontré que l'élimination du Cr (VI) par les espèces N constitue un élément crucial dans l'élimination du Cr (VI) à l'aide de matériaux carbonés N-dopés et offre une approche alternative possible pour améliorer l'efficacité d'élimination des matériaux carbonés.

Li et al. [35] ont préparé une série d'aérogels de carbone dopés à l'azote (NCA) par polymérisation par réaction en phase à différentes températures de carbonisation pour améliorer considérablement l'efficacité d'adsorption du chrome hexavalent Cr (VI) des eaux usées. La capacité d'adsorption du Cr (VI) atteint 180,62 mg·g⁻¹, ce qui est supérieur à celui de la plupart des adsorbants aérogels. En plus de l'effet d'adsorption, les résultats XPS ont également montré que les groupes contenant de l'azote à la surface du NCA réduisent le Cr (VI) adsorbé en Cr (III) moins toxique. Le sorbant préparé montre une perte négligeable de capacité d'adsorption après 6 cycles. Les ACN présentent des perspectives d'application acceptables dans l'élimination sélective des ions Cr (VI).

Jia et al. [36] ont synthétisé un double bloc hydrophile co-polyarylène éther nitriles (dhPEN) portant un squelette aromatique ainsi que des groupes carboxyle et sulfonate pendants. Le dhPEN synthétisé a été co-assemblé avec le lanthanide Tb³⁺ via un protocole d'échange de solvants en une étape, conduisant à la génération de micro/nano-structures de dhPEN coordonnées Tb³⁺ (Tb-dhPEN) qui présentent une bonne capacité d'adsorption et une sensibilité de détection envers Cr (VI). Plus précisément, l'auto-assemblage direct de dhPEN et de Tb³⁺ dans des solvants mixtes H₂O/DMF a donné lieu à des microparticules de Tb-dhPEN avec des structures lamellaires, qui présentaient une capacité d'adsorption de Cr (VI) élevée approchant 402 mg/g. La caractérisation détaillée confirme que le Cr (VI) est adsorbé et partiellement réduit en Cr (III) par les microparticules de Tb-dhPEN via une interaction chimique. De plus, l'auto-assemblage de dhPEN avec Tb³⁺ dans les solvants mixtes H₂O/DMF contenant du NaOH a contribué à la génération de nanoparticules sphériques présentant une émission verte à 545 nm, qui peuvent être désactivées sélectivement par le Cr (VI), conduisant à la détection spécifique de traces de concentration de Cr (VI) jusqu'à 0,12 nM ainsi qu'une détermination fiable de Cr (VI) présentée dans des échantillons environnementaux réels.

Farahat et al. [37] ont mis en œuvre une technique de revêtement sec particule-particule pour développer un adsorbant magnétique à partir de constituants minéraux naturels. Le minerai de fer, en particulier la formation de fer rubanée (BIF), a été utilisée comme particules magnétiques invitées tandis que la serpentine (Serp) a été utilisée comme matériau d'adsorption hôte. Les caractérisations de surface ont confirmé la formation d'un composite qui combine à la fois des propriétés magnétiques et adsorbantes. Une capacité d'adsorption du Cr (VI) maximale de 138 mg/g a été atteinte. Les résultats d'adsorption de Cr (VI) sur le composite magnétique (BIF@Serp) thermodynamiquement et cinétiquement ont indiqué que l'adsorption suit une cinétique d'ordre 1 et 2 et se produit spontanément avec une nature exothermique. L'application de BIF@Serp pour le traitement des effluents de tannerie réelle a montré une excellente performance d'élimination non seulement avec Cr (VI) mais aussi avec d'autres métaux lourds et contaminants organiques.

III.2.3. Adsorption- réduction

Laabd et al. [38] ont synthétisé un nouveau composite hybride polyaniline@faujasite dopé à la cystéine (Cys-PANi@FAU-50) par polymérisation in situ pour la détoxification des eaux usées contenant du Cr (VI). Le composite Cys-PANi@FAU-50 présentait une structure mésoporeuse ouverte riche en groupes fonctionnels contenant de l'azote/de l'oxygène, ce qui a par conséquent stimulé la diffusion, l'adsorption et la réduction des oxyanions Cr(VI). Le comportement d'adsorption du Cr (VI) était adapté par la loi de pseudo-second ordre et le modèle de Langmuir avec une capacité d'absorption maximale de 384,6 mg/g.

III.2.4. Traitement photocatalytique

Mo et al. [39] ont créé par traitement thermique le NH₂-MIL-125(Ti) défectueux avec un niveau de lien vacant ajustable. Les bandes lacunes des échantillons ont diminué et plus les groupes de Ti-O à la surface des échantillons peuvent être obtenus lorsque le temps de traitement thermique a augmenté de 0 à 500 min, ce qui a facilité l'activité photo-catalytique pour la réduction du Cr (VI). De plus, les ligands de la surface vers l'intérieur des échantillons ont été successivement décarboxylés, entraînant une diminution de la surface spécifique et une augmentation de la proportion de mésoporeux et du niveau de défaut. Le niveau de défaut modéré dans le NH₂-MIL-125(Ti) peut être obtenu car le temps de traitement thermique était de 300 min, ce qui a facilité la séparation des charges photo-générées, contribuant à l'activité photo-catalytique la plus élevée pour la réduction du Cr (VI), qui était 9,2 fois que celui des MOF (metalorganicframeworks) initiaux.

III.2.5. Traitement biologique

Xu et al. [40] ont étudié la capacité des bactéries à réduire et à immobiliser le Cr avec la coexistence de 9 ions métalliques différents, et a fourni une référence pour une compréhension plus approfondie de la relation entre les bactéries et les ions métalliques. Bien que les bactéries aient favorisé de manière significative la réduction de Cr (VI) avec la coexistence de Mn (II), les bactéries ont produit le maximum de Cr (III) organique soluble. Dans l'exécution de l'immobilisation du Cr, le groupe Mg (II) a le taux d'immobilisation du chrome le plus élevé. De plus, le Cd (II) a le plus fort effet inhibiteur sur la réduction du Cr (VI) et l'immobilisation du Cr. Les résultats MEB montrent que le Cr était stocké dans les cellules. Cependant, l'analyse DRX n'a pas démontré la structure cristalline.

Yadav et al. [41] dans cette étude ont utilisé l'espèce cyanobactérienne, *Leptolyngbyaboryana*, isolée à partir d'effluents d'un site contaminé de la tannerie pour l'élimination du chrome hexavalent (Cr (VI)) de la solution aqueuse. Le *Leptolyngbyaboryana* isolé a montré une élimination efficace du Cr (VI) ainsi qu'une capacité de tolérance potentielle, même à des concentrations plus élevées. Un plan d'expériences de Box-Behnken a été utilisé pour optimiser et évaluer l'effet de divers paramètres sur l'élimination du Cr (VI). Les expériences ont été réalisées au niveau du bioréacteur avec tous les paramètres optimisés pour l'élimination du Cr (VI). Une légère baisse de l'efficacité d'élimination a été observée. L'espèce cyanobactérienne présentait une bonne limite de tolérance (750 mg/L) même à une concentration plus élevée de Cr (VI). L'élimination maximale de 96,6 % a été obtenue via l'espèce cyanobactérienne isolée représentant son potentiel d'élimination des métaux lourds des eaux usées.

III.2.6. Extraction liquide-liquide

Yao et al. [17] ont proposé la combinaison de l'extraction en phase solide dispersive (DSPE) avec la microextraction liquide-liquide dispersive (DLLME) comme nouvelle méthode pour la détermination du Cr par spectrométrie d'absorption atomique au four graphite. Dans la première étape, l'extraction sélective de Cr (III) par DSPE a été réalisée en utilisant des nanoparticules d'oxyde de graphène (GO) comme adsorbant. La difficulté de séparation et de collecte des GO dans les performances analytiques a été résolue par l'introduction du nanofiltre à seringue. Ensuite, le Cr (VI) a été enrichi par DLLME en utilisant [Omim] [PF6] comme solvant d'extraction. Les paramètres expérimentaux affectant les performances des deux méthodes de préconcentration ont été étudiées et optimisés. Dans

les conditions optimales, y compris la valeur de pH initiale de 7, 150 mg GO, temps d'échographie de 2 min, 210 ml de solvant d'élution (première étape), valeur de pH secondaire de 4, 0,15% (m/v) Aliquat-336, 120 ml de [Omim] [PF6] et 3 min d'échographie (deuxième étape), la plage linéaire de 0,06 à 5 ng/mL ($R > 0,997$), des limites de détection de 0,015 et 0,02 ng/mL ont été atteintes pour le Cr(III) et le Cr(VI), respectivement. Les écarts types relatifs ($n = 5$) de 0,6 ng/mL Cr (III) et Cr (VI) étaient de 3,2 % et 4,6 %, respectivement.

El-Hefny[42] a réalisé l'extraction du chrome hexavalent, Cr(VI), à partir de milieux sulfates acides et carbonates alcalins en utilisant des extractants Aliquat 336 et Alamine 336 dans du kérosène dans différentes conditions expérimentales. La composition des espèces extraites s'est avérée être R_4NHCrO_4 pour l'Aliquat 336 et $R_3NH_2CrO_4$ pour l'Alamine 336 en milieu acide et $(R_4N)_2CrO_4$ pour l'Aliquat 336 en milieu alcalin. Les résultats de l'effet de la température sur la valeur constante d'extraction à l'équilibre précisent que l'extraction est un procédé endothermique pour l'extraction par l'Aliquat 336 et l'Alamine 336 en milieu acide et alcalin. 1 M de NaOH en tant que phase de récupération élimine complètement le Cr (VI) des extractants chargés du milieu acide, en une seule étape. En milieu alcalin, une récupération efficace du Cr (VI) peut être obtenue à partir d'agents d'extraction chargés en utilisant 1 M de NaOH en deux étapes. Les résultats indiquent que l'extraction du Cr (VI) des milieux acides est plus favorisée que celui des solutions alcalines. La méthode d'extraction liquide-liquide a été appliquée pour l'élimination et la récupération du Cr (VI) de la solution de déchets de galvanoplastie.

Hammood et al. [43] ont utilisé 2-[(4-Carboxy méthyl phényl)azo]-4,5-di phényl imidazole [4 CMePADPI] pour l'extraction du chrome sous forme de CrO_4^{2-} et $Cr_2O_7^{2-}$ à partir de solutions aqueuses par la méthode d'échange d'ions liquide après formation d'une association de paires d'ions, la procédure démontre que la concentration de HCl nécessaire à la formation d'un échange d'ions liquide qui donne une efficacité d'extraction élevée avec un ligand est de 0,2 M, pour CrO_4^{2-} et de 0,3 M pour l'extraction de $Cr_2O_7^{2-}$ en phase organique. Le pH optimal pour l'extraction des ions étudiés est pH = 10 pour CrO_4^{2-} et pH = 5 pour $Cr_2O_7^{2-}$ en phase aqueuse. Le temps d'agitation nécessaire à l'extraction était de 15 min pour le CrO_4^{2-} et de 10 min pour le $Cr_2O_7^{2-}$. La concentration optimale de chrome était de 40 μ g/5ml et 30 μ g/5ml pour CrO_4^{2-} et $Cr_2O_7^{2-}$ respectivement. Les expériences en déduisent également que le solvant organique favorable pour l'extraction est l'alcool amylique sans aucun effet sur la polarité des solvants organiques. Les résultats montrent que la réaction d'échange d'anions était endothermique pour les deux anions étudiés.

III.2.7. Les procédés membranaires

III.2.7.1. L'ultrafiltration

Liu et al. [44] ont développé la membrane d'ultrafiltration conductrice à mailles CNT/PVDF/acier inoxydable par la méthode de séparation de phase induite par un non-solvant (NIPS). Les résultats ont montré que la nouvelle membrane générée a une bonne conductivité électrique et une résistance mécanique élevée. La membrane d'ultrafiltration conductrice peut réaliser l'élimination efficace du Cr (VI) sous l'application d'une tension. Il a été constaté que la répulsion électrostatique entre $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$ et la membrane chargée négativement joue un rôle principal dans l'élimination du Cr (VI) en l'absence d'électrolyte tandis que la réduction électrochimique joue un rôle important dans l'élimination du Cr (VI) en présence d'électrolyte. L'efficacité d'élimination du Cr (VI) était positivement corrélée avec la force ionique et le temps de résidence. La condition acide était favorable pour l'élimination du Cr (VI) lorsque des potentiels cellulaires inférieurs (1V, 3V) étaient appliqués à la membrane et la condition neutre était bénéfique pour l'élimination du Cr (VI) lorsque le potentiel cellulaire appliqué augmentait à 5V. L'augmentation du temps de séjour en ajustant la pression de fonctionnement de la membrane peut encore améliorer l'élimination du Cr (VI). L'élimination la plus élevée de Cr (VI) (95,2 %) a été obtenue dans les meilleures conditions de fonctionnement (5 V, pH 7, 100 mM Na_2SO_4 , temps de séjour de 3,4 s). Il a été démontré que la membrane conductrice offre une voie prometteuse d'élimination du Cr (VI) dans le système de filtration électrochimique.

Yao et al. [45], pour améliorer les performances d'élimination du chrome hexavalent (Cr (VI)) à faible concentration dans le processus de filtration sur membrane, deux nouvelles membranes d'ultrafiltration (UF) chargées positivement ont été préparées. Premièrement, une membrane UF à base d'amine tertiaire (membrane TA) a été fabriquée en mélangeant un copolymère séquencé contenant une amine tertiaire poly(méthacrylate de méthyle-b-diméthylamino-2-éthyl méthacrylate) (P(MMA-b-DMAEMA)) avec du poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) via un procédé de séparation de phase induite par non-solvant (NIPS). Deuxièmement, une membrane UF à base d'ammonium quaternaire (membrane QA) a été préparée par quaternisation de surface sur la membrane TA. Par rapport à la membrane TA, l'angle de contact de la membrane QA a diminué de 69° à 58°, le point isoélectrique a augmenté de pH 8,3 à plus de pH 11, les flux ont légèrement changé avec le changement du pH de l'alimentation et l'absorption de Cr(VI) à l'équilibre à pH 7 ont augmenté de 6,96 mg/g

à 63,17 mg/g, indiquant une hydrophilie et une charge positive de surface améliorées, une stabilité de perméation, une large plage de pH d'élimination du Cr(VI) ainsi que le potentiel d'application dans l'élimination du Cr(VI) à faible concentration.

III.2.7.2. La microfiltration

Doke et al. [46] ont étudié la MEMF (microfiltration micellaire améliorée) de chrome (VI) à partir d'une solution aqueuse en utilisant du chlorure de cétylpyridinium (CPC) comme tensioactif cationique. Une méthode de préparation simple pour la membrane céramique poreuse a été développée à partir de poudre d'oxyde de titane (TiO_2) nanocristalline à l'aide d'un procédé sol-gel polymère. En outre, la membrane d'oxyde de titane dont la poudre a été cuite à 450 °C pendant 1 h pour obtenir une structure stable. La taille moyenne des pores, la porosité et la perméabilité à l'eau pure de la membrane était respectivement de 0,58 μm , 0,32 et 1049 $\text{l}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$. Ces membranes ont été utilisées dans un système de microfiltration discontinu pour l'élimination du chrome hexavalent d'une solution aqueuse. L'élimination du chrome (VI) était fortement dépendante du pH de la solution d'alimentation. Le rapport tensioactif/chromate (CPC/Cr) de 2,5 qui est inférieur à la CMC s'est avéré idéal pour une efficacité de 99 % pour l'élimination du chrome (VI) à une concentration initiale de chromate de 100 mg/l.

Vasanth et al. [47] visent dans leur travail la préparation de membrane de microfiltration en céramique à partir de matières premières peu coûteuses telles que le kaolin, le quartz, le carbonate de calcium par la méthode de compactage à sec uniaxial. La membrane préparée a été initialement séchée à 100 °C pendant 24 h, 200 °C pendant 24 h et finalement calciné à 900 °C pendant 6 h. Les propriétés de la membrane telles que la porosité, la résistance à la flexion, la stabilité chimique et la perméabilité hydraulique ont été étudiées. La membrane fabriquée possédait un diamètre de pore moyen de 1,32 μm , une porosité de 30 % et une résistance à la flexion de 34 MPa. De plus, la stabilité chimique de la membrane s'est avérée excellente. L'élimination du Cr (VI) s'est avérée fortement dépendante du pH initial de la solution. À un pH inférieur, la solution métallique présente une élimination plus élevée en raison d'une liaison plus élevée de l'ion métallique avec la biomasse. Il a également été observé que l'élimination des ions Cr (VI) augmente avec l'augmentation de la concentration de biomasse et diminue avec l'augmentation de la concentration en ions métalliques. L'élimination du Cr (VI) s'est avérée indépendante de la pression appliquée. L'élimination

maximale de Cr (VI) s'est avérée être de 94% avec un flux de perméat de $2,07 \times 10^{-5}$ ($\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ s}$) pour une concentration de solution métallique de 100 mg/L.

III.2.7.3. Les membranes céramiques

Ganji et al. [48] ont utilisé une membrane céramique adsorbante recouverte d'une couche de silice mésoporeuse en forme de cage SBA_16 modifiée avec du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) pour éliminer les ions (Cr (VI)) d'une solution aqueuse. Les données d'isotherme d'adsorption ont été parfaitement adaptées au modèle d'isotherme de Langmuir et la valeur de la capacité d'adsorption de $\text{NH}_2\text{-SBA}_{16}$ pour le Cr (VI) à un pH de 2,5 était de 61,9 mg/g. Les données cinétiques expérimentales concordaient avec le modèle de pseudo-second ordre. Le test de filtration dynamique dans un système fermé a été utilisé pour évaluer l'efficacité des membranes céramiques pour l'élimination du chrome hexavalent. La modification de la membrane céramique (CM_2) a entraîné une excellente élimination du Cr (VI) (100 %) pour le flux de perméat. Le greffage aminopropyle sur la membrane céramique a significativement amélioré le flux de perméat de 56 $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ à 85,6 $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$. L'énergie d'adsorption de Cr (VI) sur $\text{NH}_2\text{-SBA}_{16}$ a été obtenue à 131,25 kJ/mol.

III.2.7.4. Les membranes liquides à émulsion

Anarakdim et al. [23] ont utilisé le chauffage comme une méthode efficace et facile pour déstabiliser les membranes liquides à émulsion (ELM) utilisées pour récupérer le Cr(VI) des eaux usées. L'ELM formulé se compose d'huile de tournesol comme solvant vert végétal, de PGPR (polyglycerolpolyricinoleate) et de Tween 80 comme tensioactifs, d'oxyde de tri-n-octylphosphine (TOPO) comme agent d'extraction et d'une solution de carbonate de sodium Na_2CO_3 (0,5 M) comme phase aqueuse interne. L'effet de la température pendant le processus de désémulsification a été étudié. La phase membranaire a été désémulsifiée avec succès par chauffage à 80 °C pendant 2 h, avec une teneur en eau inférieure à 4 %. L'émulsion a été reformulée avec de l'huile récupérée jusqu'à quatre fois pour extraire le Cr(VI) avec une efficacité d'extraction (EE) jusqu'à 99 %. Les propriétés physiques de l'eau dans l'huile (W_1/O) et des ELM formulés à partir d'huile fraîche et récupérée ont été caractérisées par la diffusion dynamique de la lumière (DLS) et la diffusion multiple de la lumière (MLS). Les émulsions reformulées avec l'huile récupérée n'ont pas subi de dégradation de l'huile, évaluées par calorimétrie à balayage dynamique (DSC) et infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), et étaient appropriées pour former du W_1/O stable avec une capacité d'élimination élevée du Cr (VI).

Kumar et al. [49] ont proposé le potentiel de l'huile de fibre de riz (RBO) et de la tridodécylamine (TDDA) en tant que constituants clés dans la formulation d'une nouvelle membrane liquide en émulsion verte (GELM) pour extraire le chrome hexavalent (Cr (VI)) de la phase aqueuse d'alimentation. Les constituants pertinents de GELM étaient le RBO (70 %, v/v) et l'hexane (30 %, v/v) comme diluant vert et organique, respectivement ; TDDA (0,75 %, v/v) de solution de diluant) comme extractant ; agent émulsifiant (étendue 80 : 1,75 (%v/v) de solution diluante); et NaOH comme réactif interne. L'étude des conditions de procédé optimales pour divers paramètres a donné un pH de 0,45 de solution aqueuse, une concentration de phase interne de 0,25 [M], un rapport de traitement de 2:1 (v/v), un rapport de phase de 0,40 (v/v), 550 (tr/min) vitesse d'agitation, 25 (min) temps d'extraction et 30 ± 2 (°C) température de phase d'alimentation. L'efficacité d'extraction la plus élevée possible (η , %) et la stabilité dynamique (min) de GELM ont été obtenues respectivement à 97 ± 2 % et 150 ± 2 min dans ces conditions de procédé optimales.

Guo et al. [50] ont proposé une méthode efficace pour séparer le V (vanadium) et le chrome (Cr) des eaux usées APV (polyvanadate d'ammonium) sur la base d'un prétraitement astucieux de la transformation sélective du Cr (VI) en utilisant l'extraction par microémulsion pour réaliser un traitement inoffensif des eaux usées et le recyclage des ressources en V et Cr. L'influence de divers facteurs sur l'efficacité d'extraction du V et du Cr a été étudiée, notamment la concentration en extractant, le rapport volumique phase aqueuse/microémulsion, le temps de contact et la température. Le principe de la transformation du Cr et de l'extraction et de la récupération de la microémulsion a été illustré et la recyclabilité de la microémulsion a été évaluée. Dans des conditions optimales, 96,29 % de V(V) et 95,56 % de Cr (VI) ont été récupérés séparément des eaux usées d'AVP.

III.2.7.5. Les membranes liquides supportées

Guell et al. [51] ont développé un système de membrane liquide supportée fibres creuses (HFSLM) pour l'élimination et la préconcentration du Cr (VI) en utilisant l'Aliquat 336 comme extractant. L'influence de la composition chimique sur l'efficacité du système membranaire a été étudiée, comme le solvant organique et la composition de la solution de récupération. Parmi les réactifs de récupération testés, une solution de 0,5 M HNO₃ s'est avéré la plus efficace pour récupérer le Cr (VI) de la phase organique chargée. Des paramètres physiques tels que la stabilité de la membrane et le mode de fonctionnement du module ont également été évalués. Les résultats ont démontré l'efficacité du système HFSLM pendant 8

jours de fonctionnement non-stop. Ce système de séparation à base de membrane a été utilisé efficacement pour éliminer le Cr (VI) des différents échantillons aqueux, tels que les eaux industrielles et les eaux naturelles enrichies à des niveaux de $\mu\text{g L}^{-1}$. Le système a permis à la fois la séparation et l'enrichissement du métal et, ainsi, de faciliter la détection du chromate contenu dans les échantillons aqueux et de réduire le volume d'eau polluée à traiter.

Onac et al. [24] ont réalisé le transport et l'élimination du Cr (VI) par à une membrane liquide supportée (SLM) en utilisant un 5,17, di-tert-butyl-11,23-bis[(1,4-dioxa-8- azaspiro [4,5]décanyl)méthyl] 25,26,27,28-tétrahydroxy calix [4]arène transporteur, dissous dans du 2-nitrophényl octyléther dichlorométhane. Les paramètres étudiés sont l'effet du solvant dans la phase membranaire, l'effet de la concentration du transporteur et le type d'acide dans la phase d'alimentation. Celgard 2500 a été utilisé comme support membranaire. Le modèle de transfert de masse Danesia été utilisé pour calculer les coefficients de perméabilité pour chaque paramètre étudié. Les techniques AFM et SEM ont été utilisées pour caractériser la morphologie de surface de la membrane Celgard 2500 préparée qui comprenait le calix[4]arène comme transporteur.

III.2.7.6. Les membranes polymères à inclusion

Bahrami et al. [25] ont préparé des membrane PIM en utilisant le poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) (PVDF-HFP) contenant du chlorure de trihexyltétradécylphosphonium(Cyphos®IL101) ou du chlorure de trioctylméthylammonium(Aliquat®336) pour l'élimination du Cr(VI) à partir de solutions de sulfate. Les PIM contenant 50 % en poids de Cyphos®IL101 ou d'Aliquat®336, avec des épaisseurs correspondantes de 54 ± 7 ou $48 \pm 9 \mu\text{m}$, étaient transparents et mécaniquement stables. Les expériences d'extraction ont été réalisées en immergeant un morceau de PIM circulaire (3,5 cm de diamètre) dans une solution de sulfate de 50mL contenant $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cr (VI). Le pH était 1,2 et la concentration en sulfate était $0,045 \text{ mol L}^{-1}$. Les résultats ont indiqué un taux d'extraction de Cr (VI) plus élevé par les PIM contenant Cyphos®IL101 par rapport à celui obtenu par le PIM à base d'Aliquat®336. L'analyse des données d'extraction a confirmé que la principale espèce extraite dans les deux PIM était HCrO_4^- . Les meilleurs résultats de réextraction ont été obtenus avec $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 . La capacité d'extraction du Cyphos®IL101 et Aliquat®336 à base de PIM étaient de 71 mg et 70 mg de Cr pour 1 g de membrane et ils pouvaient être réutilisés pour 16 et 6 cycles consécutifs d'extraction/réextraction, respectivement. Il a été constaté que la perte de masse des PIM

Cyphos®IL101 dans ces expériences était significativement inférieure à celle observée pour les PIM à base d'Aliquat®336. Ces résultats ont illustré l'excellente stabilité du PIM à base de Cyphos®IL101. Les PIM à base de Cyphos®IL101 a extrait sélectivement le Cr (VI) en présence d'un excès jusqu'à 500 fois d'anions nitrate et chlorure, alors que cette sélectivité était limitée à 10 fois pour les PIM à base d'Aliquat®336. Le potentiel des deux PIM pour des applications pratiques a été démontré avec l'élimination du Cr (VI) de l'eau de puits et des eaux usées industrielles.

Sellami et al. [27] ont réussi à élaborer par la méthode d'évaporation des membranes polymères à inclusion à base de poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), de chlorure de tricaprilméthylammonium (Aliquat 336) comme extractant et de 2-nitrophényloctyléther (2NPOE) comme plastifiant et les ont utilisées dans le transport sélective facilité des ions Cr (VI) dans un milieu aqueux acide. Les PIM obtenus sont denses et homogènes et la présence de l'extractant et de plastifiant améliore la flexibilité de la membrane et son caractère hydrophile. Les PIM à base de PVDF à 20 % en poids d'Aliquat 336 assurent un transport presque complet des ions Cr (VI) de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice. L'ajout de 5% en poids de plastifiant augmente significativement le flux de transport. Une récupération sélective des ions Cr (VI) (~97 %) à partir d'un mélange d'ions de métaux lourds (Cd (II), Pb (II), Fe (III), Zn (II), Cu (II), Ni (II), Co (II)). Les PIM élaborés à base de PVDF révèlent des propriétés de transport améliorées par rapport à d'autres PIM à base de polymère, présentant une stabilité élevée (plus de 190 h) et une durabilité à vie et conviennent donc à une application à long terme.

III.2.7.7. Les microsphères

Ren et al. [52] ont développé des microsphères poreuses à base de chitosan par la procédure de congélation de billes d'hydrogel de chitosan et de lyophilisation de la structure congelée. Lorsque la concentration de la solution de chitosane variait de 2,5 % à 3,5 % (p/v), des structures sphériques poreuses avec une distribution de taille uniforme et une bonne sphéricité se formaient, et la taille et la porosité des pores pouvaient diminuer de manière significative en augmentant la concentration de la solution de chitosane ou réduire la température de congélation. La microsphère de chitosane poreuse préparées avec une solution de chitosane à 3 % à -40 °C pendant 200 min ont montré l'adsorption de Cr(VI) la plus élevée en raison de sa plus grande porosité. Les résultats du FTIR suggèrent que les microsphères

poreuses de chitosane fournissent des sites d'adsorption des groupes amino et hydroxyle pour l'élimination du Cr (VI).

Ochoa et al. [53] ont préparé des microsphères (MS) à base de différents polymères en utilisant deux méthodes : un procédé d'inversion de phase avec des solutions de polysulfone (PSf) dans du dichlorométhane (DCM) et de polyvinylpyrrolidone (PVP) comme additif à différents rapports massiques de PSf-PVP, et la méthode de réticulation en émulsion en utilisant une silicone commerciale comme matière première. Les MS ont été imprégnées dans l'Aliquat 336. Les microsphères imprégnées d'Aliquat 336 préparées à partir d'un rapport PSf-PVP de 2 :1 ont atteint les performances d'extraction de Cr (VI) les plus élevées (92 %) pour un temps de contact de 60 min et le meilleur point de percé dans les tests sur colonne (jusqu'à 10 h dans le premier cycle).

III.2.7.8. Les contacteurs membranaires

Les contacteurs membranaires sont très utilisés dans les opérations de séparations et de récupérations des métaux lourds mais peu de travaux se sont focalisés sur l'extraction du chrome hexavalent. Bey et al. [54] ont élaboré par la méthode d'inversion de phase sèche/humide des membranes fibres creuses hydrophiles à base de polyétheréthercétone modifié (PEEK-WC) et les ont utilisées comme contacteurs membranaires liquide-liquide pour l'élimination du chrome (VI) des solutions aqueuses en utilisant l'Aliquat-336 comme extractant. La phase aqueuse se composait de $K_2Cr_2O_7$ dissous dans l'eau à une concentration allant de 15 à 100 ppm, et la phase organique se composait d'Aliquat-336 dissous dans du kérosène à des concentrations allant de 10 % à 50 % (v/v). Ils ont montré que les fibres hydrophiles préparées sont très efficaces pour l'élimination du Cr (VI), car une efficacité d'extraction allant jusqu'à 99% a été atteinte.

Alonso et al. [55] ont étudié l'analyse et la modélisation du transfert de masse de l'extraction liquide-liquide non dispersive de fibres creuses de Cr(VI) avec Aliquat336. Trois régimes de diffusion différents en fonction de la concentration initiale de Cr(VI) ($50g/m^3 \leq C_o \leq 500 g/m^3$) et les vitesses linéaires de la phase aqueuse : (i) contrôle cinétique du transport de masse dans la phase aqueuse, (ii) contrôle cinétique du transport de masse à travers la paroi de la membrane fibre creuse et (iii) une région intermédiaire où le contrôle est partagé entre les phases aqueuse et membranaire. Une optimisation de la diffusivité du soluté en phase aqueuse ($D = 23 \times 10^{-9} m^2/s$), et la constante d'équilibre de la réaction chimique d'extraction (K_{eq}), dépendant de la concentration initiale de Cr (VI) dans la solution d'alimentation.

Ortiz et al. [56] ont utilisé un contacteur membranaire à fibres creuses pour la détermination du coefficient de transfert de masse membranaire dans l'extraction non dispersive et la réextraction simultanées de Cr (VI). En considérant que la résistance globale au transfert de masse est dominée par la résistance dans la membrane organique, lorsque l'Aliquat-336 est utilisé comme extractant, et après la description de l'équilibre chimique interfacial dans le procédé d'extraction (modèle non linéaire, $K_{eq} = 0,35$) et dans le procédé de réextraction (modèle linéaire, $H_r = 3,6$), ils ont obtenu expérimentalement une valeur optimale pour le coefficient de transfert de masse membranaire, $K_M = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{m/s}$, qui permet l'optimisation de la réextraction du Cr(VI).

Astolfi et al. [57] ont utilisé un contacteur membranaire fibres creuses nommé (Tailor-made contacteur membranaire (TMC)) couplé à un plasma à couplage inductif avec détection optique pour la détermination du chrome trivalent et hexavalent dans les échantillons liquides. Du bromure de (-) -N-dodécyl-N méthyléphédrinium (30 mM) dissous dans 1,2-dichloroethane a été utilisé comme phase membranaire et le $\text{HNO}_3(0.75\text{M})$ comme phase réceptrice. L'efficacité d'extraction du Cr (VI) était supérieure à 90%.

Le présent travail vise à mettre en œuvre un nouveau module de contacteur membranaire à membrane planes contenant plusieurs membranes en parallèle. Les paramètres initiaux du module ont été déterminés et fixés. Le module du contacteur membranaire a été mis à l'épreuve pour l'extraction du chrome hexavalent en utilisant l'Aliquat-336 dissous dans du kérosène comme extractant vue que celui-ci est un extractant efficace pour l'élimination du Cr (VI).

Tableau III.1. Les différentes techniques utilisées pour l'extraction du chrome hexavalent.

Procédé utilisé	Matériau de base	Taux de récupération de Cr(VI)	Référence
Électrochimique	Electrode MC/ Fe_3O_4	99.87%	[30]
Coagulation à courant alternatif sinusoïdal	Electrode Fe	99.73%	[6]
Electrocoagulation	Pile à combustible IAFCEC	100%	[31]
Electrocoagulation	Electrode composite NiO- O_2 /NF	99.5%	[32]
Réduction électrochimique	Colonne garnie en Fer	100%	[33]
Electrochimique	Sphère de carbone N-	100%	[34]

	dopées		
Adsorption	Aérogels de carbone dopés à l'azote (NCA)	Capacité d'adsorption : 180.62 mg/g	[35]
Adsorption	Tb-dhPEN	402 mg/g	[36]
Adsorption	BIF@Serp composé magnétique	138 mg/g	[37]
Adsorption/ réduction	Cys-PANI@FAU-50	384.6 mg/g	[38]
Photocatalitique	NH ₂ -MIL-125 (Ti)	100%	[39]
Biologique	Bactérie	96.6%	[40]
Biologique (adsorption)	Cyanobactérienne (Leptolyngbyaboryana)	96.6%	[41]
Extraction en phase solide dispersive avec la microextraction L-L dispersive	Oxyde de graphène (GO) [Omim][PF6]	99%	[17]
Extraction L-L	-Aliquat336 -Alamine336	100%	[42]
Extraction L-L (échange d'ions)	4 CMePADPI composé	91.3%	[43]
Ultrafiltration	Membrane CNT/PVDF/Acier	95.2%	[44]
Ultrafiltration	Membrane -Amine tertiaire TA -Ammonium quaternaire QA	63.17 mg/g	[45]
Microfiltration micellaire améliorée (MEMF)	Membrane céramique TiO ₂	99%	[46]
Microfiltration	Membrane céramique kaolin, quartz, carbonate de calcium	94%	[47]
Membrane céramique	Membrane NH ₂ -SBA_16	100%	[48]
Membrane Liquide à Emulsion (EL M)	PGPR -solvant huile de tournosol -tensioactif Tween 80 -extractant TOPO	99%	[23]
ELM	Huile de fibre de riz RBO-TDDA tridodecylamine	97±2%	[49]
microemulsion	-Extractant Aliquat336 -Co-surfactant AlcolIsoanyl -n-heptane solvant	95.56%	[50]
Membrane liquide	Extractant Aliquat336	94.3%	[51]

supporté (SLM)			
SLM	-Extractant 5,17, di-tert-butyl-11,23-bis[(1,4-dioxa-8-azaspiro [4,5]decanyl)methyl]-25,26,27,28-tetrahydroxy calix [4]arene	88.1%	[24]
Membrane polymère à inclusion (PIM)	-membrane PVDF-HFP -Extractant Cyphos®IL101 -Extractant Aliquat336	95%	[25]
PIM	-membrane PVDF -Extractant Aliquat336 - Plastifiant 2NPOE	97%	[27]
Microsphère	Chitosan	564.98 mg/g	[52]
Microsphère	Membrane –PSF-PVP -silicone -Extractant Aliquat336	92%	[53]
Contacteur membranaire L-L fibres creuses	-membrane PEEK-WC -Extractant Aliquat336	99%	[54]
Contacteur membranaire fibres creuses	-membrane PP -Extractant Aliquat336	99%	[55]
Contacteur membranaire fibres creuses	-membrane PP -Extractant Aliquat336	100%	[56]
Contacteur membranaire fibres creuses	-membrane PP -Extractant Bromure de (-)-N-dodécyl-N-méthyléphédrinium	90%	[57]

Références bibliographiques

- [1] F. Hernandez, F.Séby, S. Millour, L. Noël, T.Guérin, Optimisation of selective alkaline extraction for Cr(VI) determination in dairy and cereal products by HPLC–ICPMS using an experimental design, *Food Chemistry* 214 (2017) 339–346.
- [2] C.P. Mane, S.V. Mahamuni, S.S. Kolekar, S.H. Han, M.A. Anuse, Hexavalent chromium recovery by liquid–liquid extraction with 2-octylaminopyridine from acidic chloride media and its sequential separation from other heavy toxic metal ions, *Arabian Journal of Chemistry* (2016) 9, S1420–S1427.
- [3] I. Polowczyk, B. F. Urbano, B. L. Rivas, M. Bryjak, N.Kabay, Equilibrium and kinetic study of chromium sorption on resins with quaternary ammonium and N-methyl-D-glucamine groups, *Chemical Engineering Journal* 284 (2016) 395–404.
- [4] Y. Hu, G. Zhan, X. Peng, X. Liu, Z. Ai, F. Jia, S. Cao, F. Quan, W. Shen, L. Zhang, Enhanced Cr (VI) removal of zero-valent iron with high proton conductive $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ shell, *Chemical Engineering Journal* 389 (2020) 124414.
- [5] K.Y. Chen, Y. M Tzou, Y. T Chan, J. J Wu, H. YTeah, Y. T Liu, Removal and simultaneous reduction of Cr (VI) by organo-Fe (III) composites produced during coprecipitation and coagulation processes, *Journal of Hazardous Materials* 376 (2019) 12–20.
- [6] T. Xu, Y. Zhou, X. Lei, B. Hu, H. Chen, G. Yu, Study on highly efficient Cr(VI) removal from wastewater by sinusoidal alternating current coagulation, *Journal of Environmental Management* 249 (2019) 109322.
- [7] S. Tabatabaei, B. F. Rad, M. Baghdadi, Semicontinuous enhanced electroreduction of Cr(VI) in wastewater by cathode constructed of copper rods coated with palladium nanoparticles followed by adsorption, *Chemosphere* 251 (2020) 126309.
- [8] D. P. Sahoo, S. Patnaik, K.Parida, An amine functionalized ZnCr LDH/MCM-41 nanocomposite as efficient visible light induced photocatalyst for Cr(VI) reduction, *Materials Today: Proceedings* 35, Part 2 (2021) 252-257.
- [9] X. Chen, Y. Zhang, D. Yuan, W. Huang, J. Ding, H. Wan, W. L. Dai, Guofeng Guan, One step method of structure engineering porous graphitic carbon nitride for efficient visible-light photocatalytic reduction of Cr(VI), *Journal of Materials Science & Technology* 71 (2021) 211–220.
- [10] F. Deng, Y. Luo, H. Li, B. Xia, X. Luo, S. Luo, D. D. Dionysiou, Efficient toxicity elimination of aqueous Cr(VI) by positively-charged $\text{BiOCl}_x\text{I}_{1-x}$, $\text{BiOBr}_x\text{I}_{1-x}$ and $\text{BiOCl}_x\text{Br}_{1-x}$ solid solution with internal holescavenging capacity via the synergy of

- adsorption and photocatalytic reduction, *Journal of Hazardous Materials* 383 (2020) 121127.
- [11] U. Khalil, M. B. Shakoob, S. Ali, M. Rizwan, M. N. Alyemeni, L. Wijaya, Adsorption-reduction performance of tea waste and rice husk biochars for Cr(VI) elimination from wastewater, *Journal of Saudi Chemical Society* (2020) 24, 799–810.
- [12] S. Princy, S. R. Prabakaran, Reduction of Cr(VI) by *Bacillus* species isolated from tannery effluent contaminated sites of Tamil Nadu, India, *Materials Today: Proceedings* Available online 23 May 2020.
- [13] D. Krishna, K. S. Krishna, and R. P. Sree, Response Surface Modeling and Optimization of Chromium (VI) Removal from Aqueous Solution Using *Borassus Flabellifer* Coir Powder, *International Journal of Applied Science and Engineering* (2013) 213-226.
- [14] N. A. Azeez, S. S. Dash, S. N. Gummadi, V. S. Deepa, Nano-remediation of toxic heavy metal contamination: Hexavalent chromium [Cr(VI)], *Chemosphere* 266 (2021) 129204.
- [15] Á. Béni, D. Nagy, S. Kapitány, J. Posta, Separation/preconcentration of chromium species with continuous liquid-liquid extraction device and its determination by AAS, *Microchemical Journal* 150 (2019) 104077.
- [16] M. S. Najafabadi, M. N. Esfahany, Hexavalent chromium extraction from aqueous solutions in a liquid-liquid slug flow microreactor, *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification* 157 (2020) 108156.
- [17] L. Yao, Y. Zhu, W. Xu, H. Wang, X. Wang, J. Zhang, H. Liu, C. Lin, Combination of dispersive solid phase extraction with dispersive liquid-liquid microextraction for the sequential speciation and preconcentration of Cr(III) and Cr(VI) in water samples prior to graphite furnace atomic absorption spectrometry determination, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 72 (2019) 189–195.
- [18] M. A. L. Zavala, H. R. Santana, B. E. M. Cordero, Removal of Cr(VI) from water by adsorption using low cost clay-perlite-iron membranes, *Journal of Water Process Engineering* 38 (2020) 101672.
- [19] A. A. Rouhaninezhad, S. Hojati, M. N. Masir, Adsorption of Cr (VI) onto micro- and nanoparticles of palygorskite in aqueous solutions: Effects of pH and humic acid, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 206 (2020) 111247.
- [20] A. Saravanan, P. S. Kumar, M. Govarthanan, C. S. George, S. Vaishnavi, B. Mouliswaran, S. P. Kumar, S. Jeevanantham, P. R. Yaashikaa, Adsorption

- characteristics of magnetic nanoparticles coated mixed fungal biomass for toxic Cr (VI) ions in aquatic environment, *Chemosphere* 267 (2021) 129226.
- [21] L. Xiang, C. G. Niu, N. Tang, X. X. Lv, H. Guo, Z. W. Li, H. Y. Liu, L. S. Lin, Y. Y. Yang, C. Liang, Polypyrrole coated molybdenum disulfide composites as adsorbent for enhanced removal of Cr(VI) in aqueous solutions by adsorption combined with reduction, *Chemical Engineering Journal* 408(2021) 127281.
- [22] Y. Zhang, X. Xu, C. Yue, L. Song, Y. Lv, F. Liu, A. Li, Insight into the efficient co-removal of Cr (VI) and Cr (III) by positively charged UiO-66-NH₂ decorated ultrafiltration membrane, *Chemical Engineering Journal* 404 (2021) 126546.
- [23] K. Anarakdim, M. Matos, A. Cambiella, O. Senhadji-Kebiche, G. Gutierrez, Effect of temperature on the heat treatment to recover green solvent from emulsion liquid membranes used in the extraction of Cr (VI), *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification* 158 (2020) 108178.
- [24] C. Onac, A. Kaya, D. Ataman, N. A. Gunduz, H. K. Alpoguz, The removal of Cr(VI) through polymeric supported liquid membrane by using calix[4]arene as a carrier, *Chinese Journal of Chemical*, 27,1(2019) 85-91.
- [25] S. Bahrami, M. R. Yaftian, P. Najvak, L. Dolatyari, H. S. Jam, S. D. Kolev, PVDF-HFP based polymer inclusion membranes containing Cyphos® IL 101 and Aliquat® 336 for the removal of Cr(VI) from sulfate solutions, *Separation and Purification Technology*, 250, 1 (2020) 117251.
- [26] F. Sellami, O. K. Senhadji, S. Marais, N. Couvrat, K. Fatyeyeva, Polymer inclusion membranes based on CTA/PBAT blend containing Aliquat 336 as extractant for removal of Cr(VI): Efficiency, stability and selectivity, *Reactive and Functional Polymers* 139 (2019) 120–132.
- [27] F. Sellami, O. K. Senhadji, S. Marais, L. Colasse, K. Fatyeyeva, Enhanced removal of Cr(VI) by polymer inclusion membrane based on poly (vinylidene fluoride) and Aliquat 336, *Separation and Purification Technology* 248 (2020) 117038.
- [28] S. Roy, S. Majumdar, G. C. Sahoo, S. Bhowmick, A. K. Kundu, P. Mondal, Removal of As(V), Cr (VI) and Cu (II) using novel amine functionalized composite nanofiltration membranes fabricated on ceramic tubular substrate, *Journal of Hazardous Materials* 399 (2020) 122841.
- [29] Y. Z. Yan, S. Nagappan, J. M. Yoo, R. Nechikkattu, S. S. Park, C. S. Ha, Polyethyleneimine-grafted polysilsesquioxane hollow spheres for the highly

- efficient removal of anionic dyes and selective adsorption of Cr (VI), *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9(2021) 104814.
- [30] N. S. Marghaki, Z. A. Jonoush, A. Rezaee, Improving the performance of Cr (VI) removal by electrochemical process using microbial cellulose/magnetic nanoparticles electrode, *Journal of Cleaner Production* 277 (2020) 123195.
- [31] H. A. Maitlo, K. H. Kim, J. Y. Park, J. H. Kim, Removal mechanism for chromium (VI) in groundwater with cost-effective iron-air fuel cell electrocoagulation, *Separation and Purification Technology* 213 (2019) 378-388.
- [32] Z. Wang, Q. Shen, J. Xue, R. Guan, Q. Li, X. Liu, H. Jia, Y. Wu, 3D Hierarchically Porous NiO/NF Electrode for the Removal of Chromium (VI) from Wastewater by Electrocoagulation, *Chemical Engineering Journal* 402 (2020) 126151.
- [33] C. C. Ho, J. S. Yu, S. W. Yang, V. Ya, H. A. Le, L. P. Cheng, K. H. Choo, C. W. Li, Use of packed scrap iron anodes for continuous electrochemical Cr(VI) reduction process in electroplating wastewater treatment, *Journal of Water Process Engineering* 42 (2021) 102191.
- [34] Y. He, S. I. Alhassan, W. Zhang, L. Hou, X. Chen, X. Li, B. Wu, Y. Zhao, L. Jin, L. Huang, H. Wang, Electrochemically-mediated capture and reduction of Cr(VI) by highly porous N-doped carbon spheres, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 106067.
- [35] J. Li, R. Cheng, J. Chen, J. Lan, S. Li, M. Zhou, T. Zeng, H. Hou, Microscopic mechanism about the selective adsorption of Cr(VI) from salt solution on nitrogen-doped carbon aerogel microsphere pyrolysis products, *Science of the Total Environment* 798 (2021) 149331.
- [36] K. Jia, Y. Ji, X. He, J. Xie, P. Wang, X. Liu, One-step fabrication of dual functional Tb³⁺ coordinated polymeric micro/nano-structures for Cr(VI) adsorption and detection, *Journal of Hazardous Materials* 423 (2022) 127166.
- [37] M. M. Farahat, M. M.S. Sanad, M.A. A. khalek, Decoration of serpentine with iron ore as an efficient low-cost magnetic adsorbent for Cr (VI) removal from tannery wastewater, *Powder Technology* 388 (2021) 51-62.
- [38] M. Laabd, A. Imgharn, A. Hsini, Y. Naciri, M. Mobarak, S. Szunerits, R. Boukherroub, A. Albourine, Efficient detoxification of Cr(VI)-containing effluents by sequential adsorption and reduction using a novel cysteine-doped PANi@faujasite composite: Experimental study supported by advanced statistical physics prediction, *Journal of Hazardous Materials* 422 (2022) 126857.

- [39] G. Mo, L. Wang, J. Luo, Controlled thermal treatment of NH₂-MIL-125(Ti) for drastically enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI), *Separation and Purification Technology* 277 (2021) 119643.
- [40] Z. Xu, D. Li, Y. Tan, Q. Yang, H. Xiong, J. Li, H. Deng, Z. Lin, Investigation on the treatment of Cr(VI) by *Bacillus cereus*12-2 under metal cation, *Surfaces and Interfaces* 24 (2021) 101141.
- [41] A. P. S. Yadav, L. Goswami, V. Dwivedi, S. Kumar, Leveraging the biosorption potential of *Leptolyngbya* for Cr (VI) removal from aqueous solution, *Cleaner Engineering and Technology* 4 (2021) 100198.
- [42] N.E. El-Hefny, Comparison of liquid–liquid extraction of Cr(VI) from acidic and alkaline solutions by two different amine extractants, *Separation and Purification Technology* 67 (2009) 44–49.
- [43] Z. A. Hammood, I. R. Ali, N. H. Ali, S. K. Jawad, Liquid ion exchange methodology for extraction Cr (VI) using azo derivative compound, *Materials Today: Proceedings* 43 (2021) 2156–2161.
- [44] L. Liua, Y. Xu, K. Wanga, K. Lia, L. Xua, J. Wange, J. Wanga, Fabrication of a novel conductive ultrafiltration membrane and its application for electrochemical removal of hexavalent chromium, *Journal of Membrane Science* 584 (2019) 191–201.
- [45] Z. Yao, S. Du, Y. Zhang, B. Zhu, L. Zhu, A. E. John, positively charged membrane for removing low concentration Cr(VI) in ultrafiltration process, *Journal of Water Process Engineering* 8 (2015) 99–107.
- [46] S. M. Doke, G. D. Yadav, Process efficacy and novelty of titania membrane prepared by polymeric sol-gel method in removal of chromium (VI) by surfactant enhanced microfiltration, *Chemical Engineering Journal* 255 (2014) 483-491.
- [47] D. Vasanth, G. Pugazhenti, R. Uppaluri, Biomass assisted microfiltration of chromium (VI) using Baker's yeast by ceramic membrane prepared from low cost raw materials, *Desalination* 285 (2012) 239–244.
- [48] R. Ganji, M. Peyravi, S. Khalili, M. Jahanshahi, Bilayer adsorptive ceramic membranes supported cage-like mesoporous silica for hexavalent chromium removal: Experimental and DFT studies, *Process Safety and Environmental Protection* 143 (2020) 45-54.
- [49] A. Kumar, A. Thakur, P. S. Panesar, Extraction of hexavalent chromium by environmentally benign green emulsion liquid membrane using tridodecylamine as an extractant, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 70 (2019) 394-401.

- [50] Y. Guoa, H. Y. Lia, Y. H. Yuana, J. Huang, J. Diaoa, B. Xie, Microemulsion extraction: An efficient way for simultaneous detoxification and resource recovery of hazardous wastewater containing V(V) and Cr(VI), *Journal of Hazardous Materials* 386 (2020) 121948.
- [51] R. Guell, E. Antico, V. Salvado, C. Fontas, Efficient hollow fiber supported liquid membrane system for the removal and preconcentration of Cr(VI) at trace levels, *Separation and Purification Technology* 62 (2008) 389–393.
- [52] L. Ren, J. Xu, Y. Zhang, J. Zhou, D. Chen, Z. Chang, Preparation and characterization of porous chitosan microspheres and adsorption performance for hexavalent chromium, *International Journal of Biological Macromolecules* 135 (2019) 898–906.
- [53] N.A. Ochoa, C. Illanes, J. Marchese, C. Basualto, F. Valenzuela, Preparation and characterization of polymeric microspheres for Cr(VI) extraction, *Separation and Purification Technology* 52 (2006) 39–45.
- [54] S. Bey, A. Criscuoli, S. Simone, A. Figoli, M. Benamor, E. Drioli, Hydrophilic PEEK-WC hollow fibre membrane contactors for chromium (VI) removal, *Desalination* 283 (2011) 16–24.
- [55] A. I. Alonso, A. M. Urtiaga, A. Irahien And M. I. Ortiz, extraction of Cr(VI) with Aliquat-336 in hollow fiber contactors: mass transfer analysis and modeling, *Chemical Engineering Science* 49 (1994) 90-909.
- [56] I. Ortiz, B. Galán, A. Irahien, Membrane mass transport coefficient for the recovery of Cr(VI) in hollow fiber extraction and back-extraction modules, *Journal of Membrane Science* 118 (1996) 213- 221.
- [57] M. L. Astolfi, D. Ginesse, R. Ferrante, E. Marconi, A. M. Girelli and S. Canepari, On-Line Separation and Determination of Trivalent and Hexavalent Chromium with a New Liquid Membrane Annular Contactor Coupled to Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, *Processes* 9 (2021) 536.

Chapitre IV

Conception d'un contacteur membranaire à extraction liquide-liquide

Chapitre IV

Conception d'un contacteur membranaire à extraction liquide-liquide

IV. 1. Introduction

Le présent chapitre est consacré à la conception d'un nouveau module de contacteur membranaire à extraction liquide-liquide à plusieurs plaques parallèles, ainsi qu'à l'optimisation de certains paramètres tel que la stabilité du système, le nombre de plaque, la concentration du Cr (VI) et le volume de chambres du contacteur membranaire. Un plan factoriel complet est appliqué pour l'évaluation de l'effet de la surface de la membrane, de la température et la concentration en Aliquat-336 sur l'extraction du Cr (VI). L'effet des différents paramètres et de leurs interactions a été analysé. Enfin, un modèle mathématique représentant la réponse a été obtenu et la valeur optimale pour chaque facteur a été déterminée en fonction de la réponse maximale.

IV.2. Mise en œuvre de l'installation et procédure expérimentale

IV.2.1. Mise en œuvre du contacteur membranaire

La figure IV.1 représente un schéma du nouveau module membranaire à cadre multiple contenant plusieurs membranes (multi-frame flat Sheet Membrane Contactor MF-FSMC) conçu à l'échelle du laboratoire.

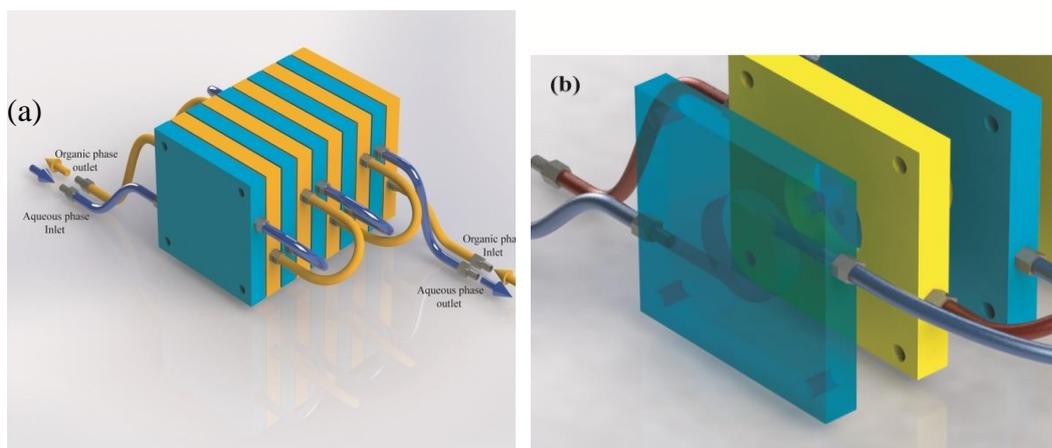


Figure IV.1. Schéma du module du contacteur membranaire (MF-FSMC).

Le module se compose de dix cadres parallèles, fabriqués en téflon, contenant des orifices d'entrée et de sortie pour les fluides avec un trou central de 29 mm de diamètre en induisant une chambre de 35 ml correspondant à une surface totale de la membrane de 59 cm² (09 membranes). Le premier et le dernier cadre, dans le module, sont simplement creusés jusqu'au milieu. Les plaques sont reliées entre elles par des tubes et séparées par une membrane en polypropylène comme un contacteur (Celgard 2500, porosité : 55 %, épaisseur 25 µm ; diamètre des pores 0,209 µm). Pour éviter toute fuite, la membrane est prise en sandwich entre deux joints en polymère de 1 mm d'épaisseur ; qui est introduit entre deux plaques comme le montre la figure IV.2, les phases organique et aqueuse circulent en alternance à contre-courants, ce qui permet une extraction bidirectionnelle.

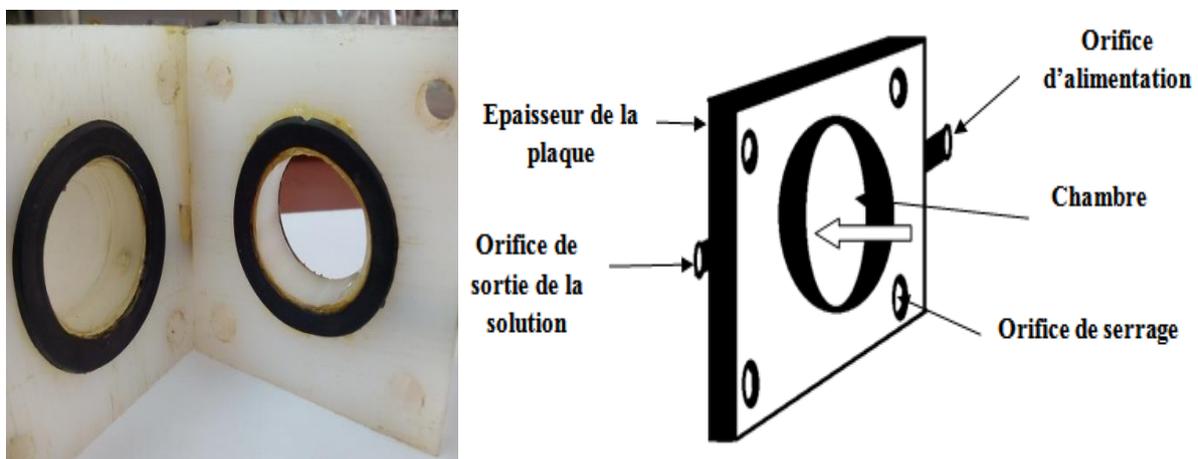


Figure IV.2. Cadre du module du contacteur membranaire.

Les cadres sont fabriquées en téflon (épaisseur : 1 cm, 1,5 cm et 2 cm) contenant des orifices d'entrée et de sortie pour le fluide. Une chambre a été usinée dans chaque cadre en téflon. Le diamètre de la chambre a été également modifié pour augmenter la surface de contact totale de la membrane jusqu'à 560 cm². Les débits aqueux et organiques ainsi que la pression ont été contrôlés par deux pompes péristaltiques (Heidolph pumpDRIVE 5001). Plusieurs systèmes ont été conçus pour étudier certains paramètres du module. Tout d'abord, en faisant varier l'épaisseur des cadres (surface de contact fixe de la membrane : 59 cm²), trois systèmes ont été produits avec les caractéristiques suivantes : A (épaisseur : 1 cm ; volume total des cinq chambres pour la phase aqueuse ou la phase organique : 66 cm³) ; B (épaisseur : 1,5 cm ; volume total des cinq chambres pour la phase aqueuse ou la phase organique : 99 cm³) et C (épaisseur : 2 cm ; volume total des cinq chambres pour la phase aqueuse ou la

phase organique: 132 cm³). Ensuite, deux autres systèmes ont été confectionnés en variant la surface de contact de la membrane (le diamètre des chambres des cadres est modifié). Pour une même épaisseur des cadres (1 cm), les caractéristiques du module sont les suivantes : D (Diamètre de chambre : 5,9 cm, surface de contact de la membrane : 246 cm², volume de la chambre : 141,3 cm³) et F (Diamètre de la chambre : 8,9 cm, surface de contact de la membrane : 560 cm², volume de la chambre : 317,92 cm³).

Tableau IV.1. Caractéristiques des modules préparés.

Nomenclature du module	Diamètre du trou (cm)	Epaisseur des plaques (cm)	Surface d'échange de la membrane (cm ²)	Volume de la chambre (cm ³)
A	2,9	1	59	66
B	2,9	1,5	59	99
C	2,9	2	59	132
D	5,9	1	246	141,3
F	8,9	1	560	317,92

IV.2.2. Procédure expérimentale

Pour toutes les expériences, l'Aliquat-336 ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3 \text{NCH}_3\text{Cl}$), fournit par ALFA AESAR, le kérosène fournit par sigma Aldrich, le dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) fournit par PROLAB et l'acide chlorhydrique (HCl) fourni par Sigma Aldrich ont été utilisés tels que reçus. Les phases aqueuse et organique ont été préparées à différentes concentrations. Le pH des solutions en phase aqueuse a été ajusté avec du HCl (0,1 M) à la valeur souhaitée (4-6), surveillé par un pH-mètre (pH-mètre à microprocesseur HANNA pH 211). Les expériences ont été réalisées en mettant en contact 250 ml de solution aqueuse et 200 ml de solution organique à $18 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 6 h via le contacteur membranaire.

Dans un premier temps, la phase aqueuse (phase non mouillante) a été introduite dans le module pour remplir toutes les chambres souhaitées (05 chambres pour la solution aqueuse). Puis, à contre-courant, de l'autre côté du module, la phase organique contenant l'Aliquat-336 modifié avec 4 % en volume d'octanol, dilué dans du kérosène, a été introduite.

Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante ($18\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$) et les débits de phase étaient de 0,28 ml/s pour chaque phase. Afin d'étudier l'effet de la température sur l'élimination du chrome (VI), les phases aqueuses et organiques ont été immergées dans un bain thermostatique. Pour analyser la teneur en Cr (VI), des échantillons ont été prélevés de la solution aqueuse et analysés par spectrophotomètre UV-vis (évolution thermo-scientifique 220) à 542 nm avec une solution de diphenyl carbazide à 0,25 %. Après chaque expérience, le contacteur a été nettoyé en rinçant avec de l'eau distillée les chambres de la phase aqueuse et avec le kérosène les chambres du côté de la phase organique pour éviter toute présence de Cr (VI) résiduel et d'Aliquat-336 dans le système.

IV.2.3. Application du plan factoriel complet à deux niveau (2ⁿ) pour l'extraction du Cr (VI)

La méthodologie des plans d'expériences a été utilisée pour identifier les facteurs critiques pour l'extraction du Cr (VI) avec un contacteur à membrane planes. Les facteurs critiques choisis sont : (1) la surface d'échange de la membrane ; (2) la température et (3) la composition de la phase organique. Ces facteurs ont été utilisés pour étudier l'efficacité d'extraction du Cr (VI). Le domaine d'étude pour ces trois facteurs a été choisi sur la base de travaux réalisés dans la littérature. Selon le plan factoriel complet (en utilisant MINITAB 17), un total de 13 expériences est réalisé. Les tableaux IV.2 et IV.3 résument la méthodologie et les conditions expérimentales.

Les variables codées ont été obtenues, à partir des variables réelles, en utilisant les équations suivantes : $x_i = (X_i - X_0) / \Delta X$, où X_i est une valeur de la $i^{\text{ème}}$ variable, X_0 est la valeur au centre du domaine d'étude et ΔX est l'unité ou l'intervalle de variation suivant l'axe des X [1, 2].

Tableau IV.2. Les conditions expérimentales pour le plan factoriel complet pour l'extraction du Cr(VI).

Niveaux	Valeur Codé Valeur non codé					
	Bas	Centre	Haut	Bas	Centre	Haut
Paramètres						
Surface d'échange (cm²)	-1	0	1	59	246	560
Température (°C)	-1	0	1	20	30	40
Composition de la phase organique (Aliquat-336 %)	-1	0	1	10	20	30

Tableau IV.3. Matrice des essais du plan factoriel complet.

Run Order			
	S	T	C
1	-1	-1	1
2	0	0	0
3	0	0	0
4	0	0	0
5	1	1	1
6	1	1	-1
7	-1	-1	-1
8	0	0	0
9	1	-1	1
10	-1	1	-1
11	0	0	0
12	-1	1	1
13	1	-1	-1

IV.3. Résultats et discussions

IV.3.1. Stabilité du système

Le principal inconvénient des contacteurs membranaire à extraction liquide-liquide est la stabilité du système. Pour éviter tout entraînement ou dispersion, l'impact des débits des phases aqueuse et organique ont été étudiés avec différentes combinaisons possibles. En fait, pour maintenir la stabilité du système, la différence de pression à travers la membrane est un paramètre très important. Lorsque les deux phases, la phase mouillante et la phase non mouillante, sont mis en contact, si la phase mouillante pénètre et se disperse à travers les

pores de la membrane vers la phase non mouillante, cela signifie que la différence de pression à travers la membrane est supérieure à la pression de percée, et lorsque la pression de la phase mouillante est plus élevée que celle de la phase non mouillante la dispersion est également observée. Par conséquent, pour éviter ce phénomène, la pression de la phase mouillante doit être inférieure à celle de la phase non mouillante mais aussi la différence de pression à travers la membrane doit être inférieure à la pression de percée [3].

En étudiant la variation du débit des deux phases (tableau IV.4), les résultats ont montré un débit optimal de 0,28 ml/s pour chacune des phases sans enregistrer une différence de pression (ΔP) à travers la membrane. Nous constatons qu'une variation de 0,1 bar dans la pression induit une dispersion de l'une des phases dans l'autre.

Tableau IV.4. Détermination du débit optimal de la phase aqueuse et organique.

Débit de la phase aqueuse (ml/s)	Débit de la phase organique (ml/s)	Observation (*)
0.5	0.09	+
0.5	0.18	+
0.5	0.28	+
0.5	0.33	-
0.5	0.4	-
0.5	0.5	-
0.67	0.09	+
0.83	0.09	+
0.28	0.09	+
1	0.09	-
1.11	0.09	-

(+) non dispersion, (-) dispersion

IV.3.2. Effet du nombre de plaques

En augmentant le nombre de membranes, l'efficacité de l'extraction augmente avec le temps. Le rendement maximal obtenu pour une seule membrane était de 78 % et, pour sept membranes, de 91 % et, pour neuf membranes était de 85 %, ce qui indique que la solution de Cr (VI) est extraite au maximum à la sortie de la huitième membrane. Cependant, la cinétique d'extraction a été plus rapide en augmentant le nombre de plaque.

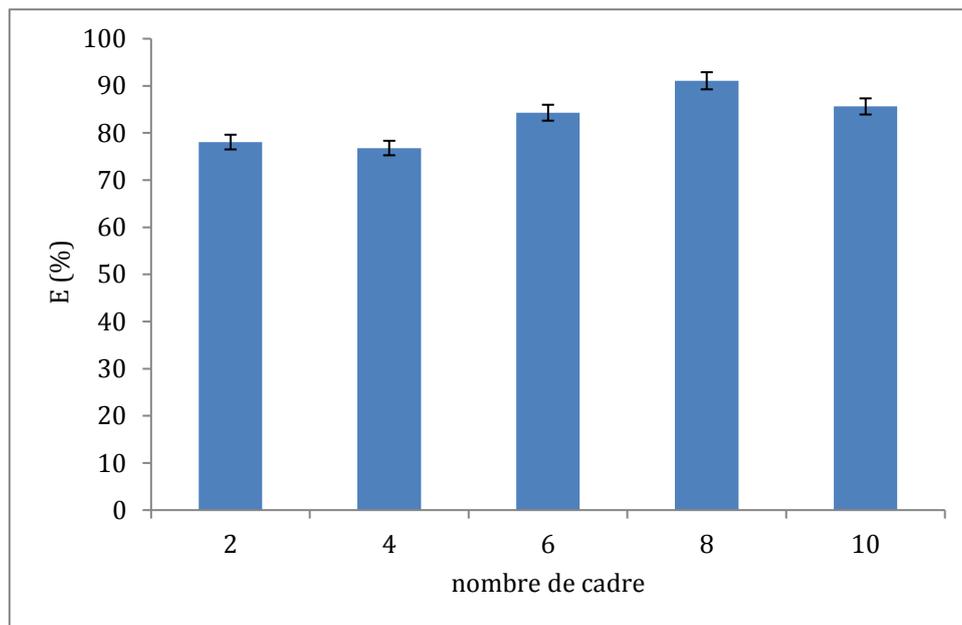


Figure IV.3. Effet du nombre de plaques sur l'extraction du Cr (VI). [Cr (VI)] =100ppm ; [Aliquat-336] = 20 % (v/v) ; $Q_{a,o}$ =0.28 ml/s ; $\Delta P_{a,o}$ =0bar ; pH = 4.5; T=18°C. Epaisseur de la plaque : 1cm.

IV.3.3. Effet de la concentration initiale de Cr (VI)

L'influence de la concentration de la phase aqueuse à l'entrée sur l'extraction du Cr (VI) a été étudiée en faisant varier la concentration initiale du Cr (VI) de 10 ppm à 1000 ppm.

Comme le montre la figure IV.4, l'efficacité d'extraction du Cr (VI) augmente en augmentant la concentration entre 10 et 500 ppm, atteignant une valeur d'environ 95 %. Au-delà de 500 ppm, la variation de l'efficacité du système n'était pas significative, probablement en raison de la saturation des pores de la membrane par les complexes formés à l'interface. Cela ralentit la diffusion des espèces, ce qui affecte le renouvellement de l'interface par la phase organique fraîche.

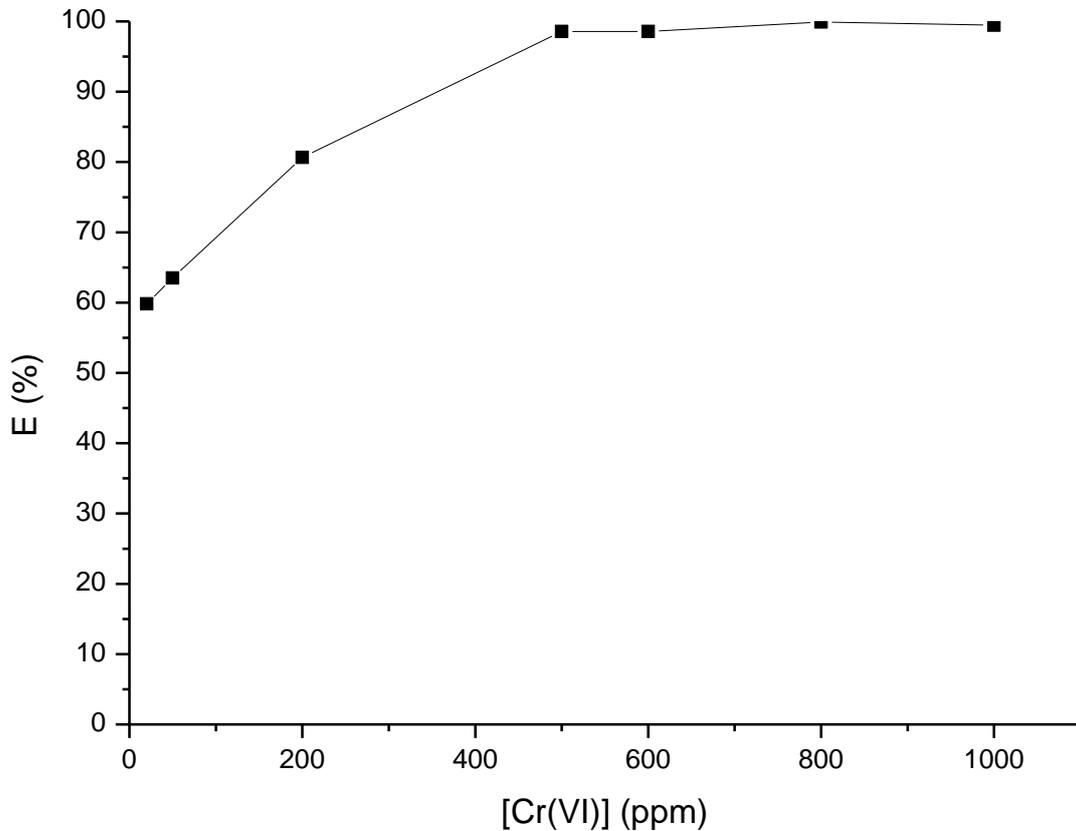


Figure IV.4. Effet de la concentration de Cr (VI) sur l'efficacité d'extraction. [Aliquat-336] = 20% (v/v) $Q_{a,o}=0.28\text{ml/s}$; $\Delta P_{a,o}=0\text{bar}$; $\text{pH}_a=4.5$; $T=18^\circ\text{C}$. Temps=360 min; Système: A.

IV.3.4. Influence du volume de la chambre

La FigureIV.5 montre les résultats de l'extraction du Cr (VI) par les trois systèmes. Comme on constate qu'aucune différence significative dans l'efficacité de l'extraction n'a été enregistrée. Cependant, la cinétique d'extraction était meilleure avec le système B où le temps d'équilibre a été atteint en 30 minutes alors que les systèmes A et C ont besoin d'au moins 120 min et 180 min, respectivement, pour atteindre l'équilibre. Cela pourrait s'expliquer par la quantité de Cr (VI) dans les chambres et les phénomènes de diffusivité de l'espèce à l'interface.

En effet, plus la plaque est fine, meilleure est la diffusion de la solution à l'interface de la membrane mais avec une quantité plus faible de Cr (VI) dans les chambres (cas du système

A). Cependant, plus la plaque est épaisse (plus de volume), plus la quantité de Cr (VI) dans les chambres est élevée, mais avec une faible diffusivité de l'espèce depuis la solution aqueuse jusqu'à l'interface (cas de système C). Sur la base de ces résultats, le système A a été choisi pour le reste des expériences grâce à sa bonne cinétique d'extraction et à sa compacité.

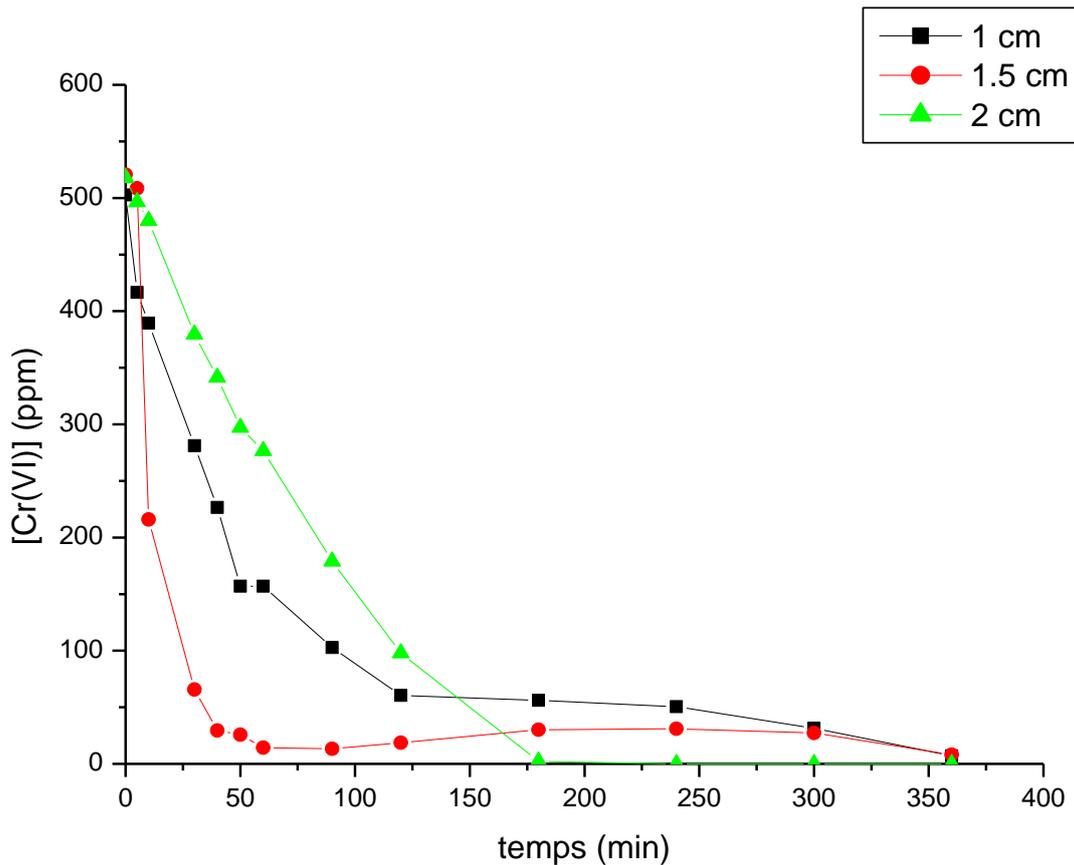


Figure IV.5. Effet du volume des chambres sur l'extraction du Cr (VI). $[Cr(VI)] = 500$ ppm ; $[Aliquat-336] = 20$ % (v/v) ; $Q_{a,o} = 0.28$ ml/s ; $\Delta P_{a,o} = 0$ bar, $pH_a = 4.5$, $T = 18^\circ C$; A (épaisseur des plaques = 1 cm) ; B (1.5 cm) et C (2 cm)

IV.3.5. Application du plan factoriel complet

La méthodologie des plans d'expériences est une méthode utile pour minimiser le nombre d'expériences nécessaires et économiser le temps et l'argent en suivant trois étapes essentielles :

1. L'étape la plus importante est l'identification des variables indépendantes et de leurs domaines d'étude.
2. Une fois l'expérimentation est terminée et la réponse est obtenue, on commence la modélisation et la validation.
3. Pour terminer, l'optimisation des différents facteurs est nécessaire. [5,6].

IV.3.5.1. Choix des variables affectant la réponse

Le diagramme de Pareto permet l'identification et la classification des variables en fonction de leur degré d'importance de leurs effets sur la réponse [7].

La figure IV.6 montre que le paramètre le plus important est la concentration d'Aliquat-336 (C : composition de la phase organique). Cependant la température (T) et la surface d'échange de la membrane (S) n'ont pas d'effets significatifs sur l'efficacité de l'extraction par rapport à la concentration en Aliquat-336.

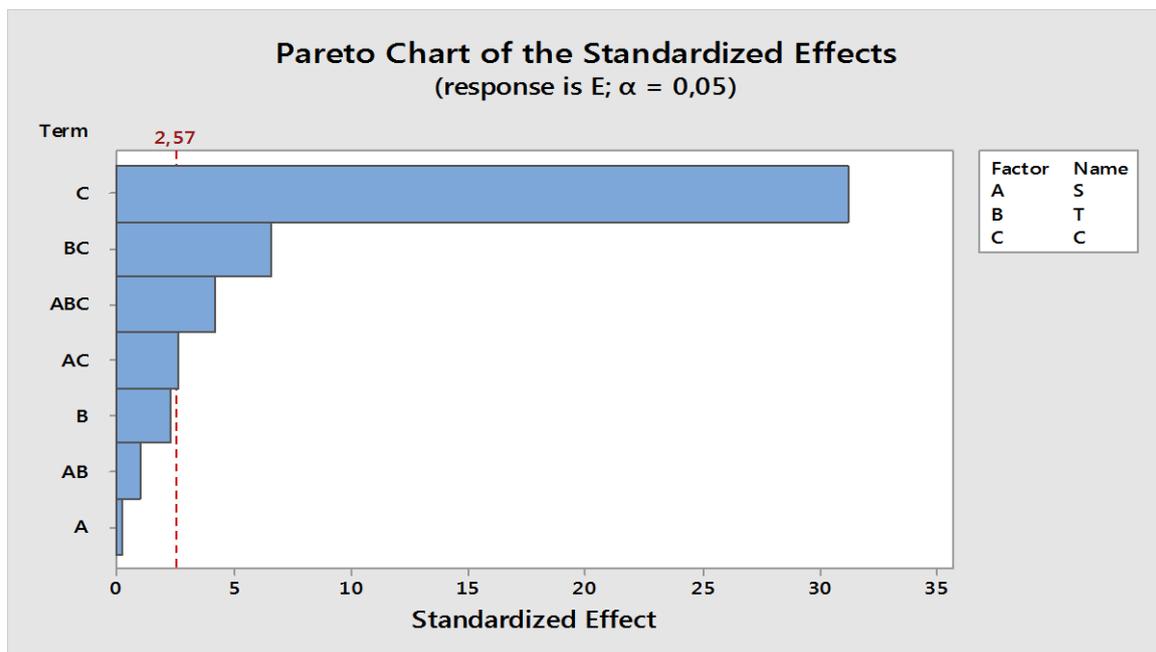


Figure IV.6. Diagramme de Pareto.

IV.3.5.2. Graphiques des effets principaux et des interactions des facteurs

La figure IV.7 montre les principaux effets des différents facteurs. Les résultats révèlent que :

- il n'y a pas d'effet significatif de la surface d'échange sur l'efficacité de l'extraction du Cr (VI) ;

- la température a un effet positif sur l'efficacité de l'extraction. En augmentant la température de 20 °C à 40 °C, on peut constater que l'efficacité de l'extraction du Cr (VI) passe de 94 % à 95 % ;

- la concentration d'Aliquat-336 dans la phase organique a un effet négatif sur l'efficacité de l'extraction. C'est l'effet le plus significatif. En augmentant la concentration d'Aliquat-336 de 10 %, 20 % et 30 % l'efficacité d'extraction du Cr (VI) diminue de 98 % à 91 %.

Selon la littérature, l'efficacité d'extraction du Cr (VI) par l'Aliquat-336 augmente en augmentant sa concentration jusqu'à atteindre un plateau entre 30 % et 50 %. Cela pourrait s'expliquer par la grande quantité d'Aliquat-336 disponible à l'interface, ce qui évite la saturation. Toutefois, au-delà d'une certaine concentration de l'agent d'extraction, la viscosité de la solution organique augmente, ce qui ralentit la diffusion du Cr (VI) à l'interface entre la phase organique et la phase aqueuse et donc l'efficacité de l'extraction [8].

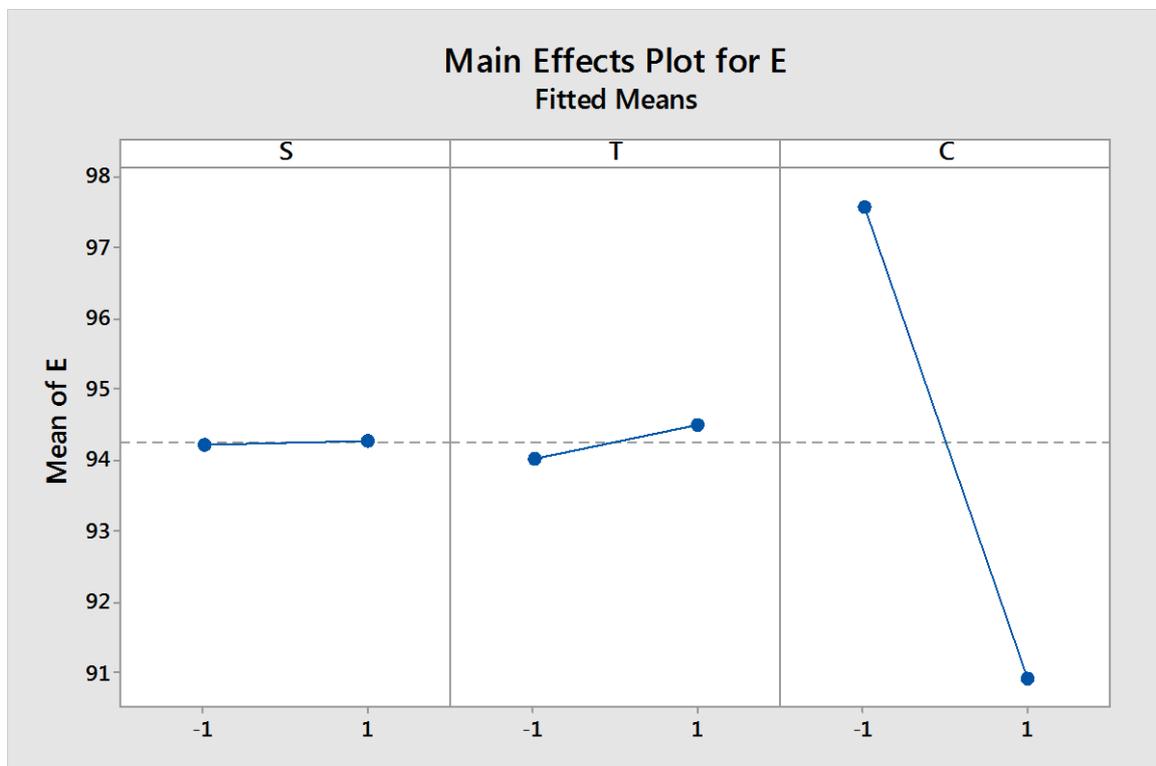


Figure IV.7. Diagramme des effets individuels des facteurs pour l'extraction du Cr (VI).

Après avoir interprété les graphes montrant les effets individuels de chaque paramètre, il est également nécessaire de voir l'interaction entre les différents paramètres. Selon le diagramme des interactions (Figure IV.8), il est à constater que, dans la gamme étudiée, aucun effet d'interaction significatif entre les différents paramètres ($S * T$), ($S * C$) et ($T * C$) sur l'efficacité de l'extraction a été détectée.

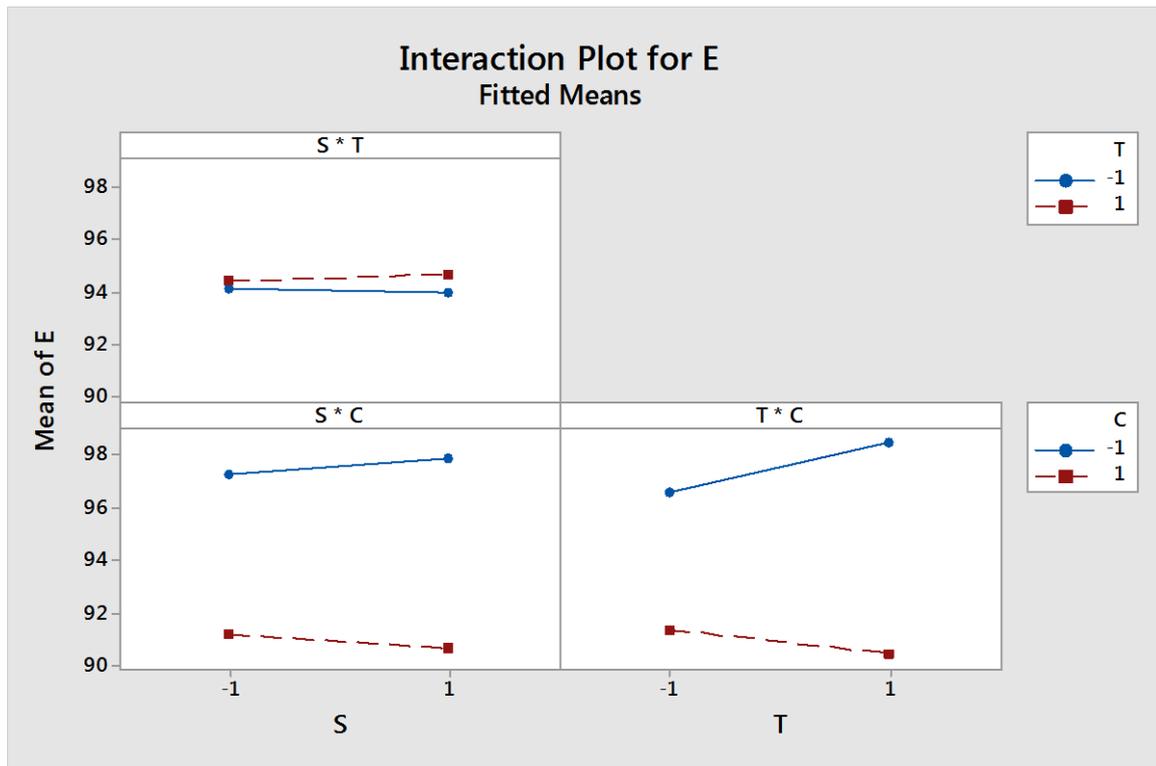


Figure IV.8. Diagrammes des interactions entre les différents facteurs pour l'extraction du Cr (VI).

IV.3.5.3. Analyse de la variance et de la régression polynomiale

Pour mieux identifier la fonction objective, l'ANOVA est la deuxième étape pour la méthodologie des plans d'expériences (DOE). Il s'agit d'une méthode expérimentale qui permet d'identifier et d'évaluer l'influence de chaque facteur séparément [7].

Pour le plan factoriel complet à deux niveaux réalisé, l'exploitation de ce plan fournit les coefficients du modèle du premier degré :

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3$$

Pour tester la validité du modèle nous avons réalisé quelques points au centre du domaine expérimental. C'est au centre que nous avons les meilleures chances de déceler des écarts de la linéarité [9].

Les termes du modèle obtenu sont soumis à des tests de validation comprenant le test exact de Fisher (valeur F) et la probabilité de signification (valeur P) avec un niveau de confiance de 95 % [6].

Pour la validation du modèle mathématique, l'analyse de la variance (ANOVA) a été faite pour une valeur de probabilité de signification p-valeur <0.05 [10].

Équation de régression en unités non codées :

$$E = 94,2585 + 0,028 S + 0,248 *T - 3,330 C + 0,110 S*T - 0,283 S*C - 0,702 T*C + 0,450 S*T*C.$$

R^2 est le coefficient de détermination absolu. Il définit le pourcentage de la variabilité de la variable dépendante qui est expliquée par la variation des variables indépendantes [11].

L'analyse de la variance montre si les effets des paramètres sont significatifs ou non. Si la valeur p est inférieure à 0,05 alors l'effet est significatif. Le tableau IV.5 résume la signification des différents facteurs. Les résultats révèlent que le facteur S et l'interaction S*T sont les paramètres non significatifs alors que tous les autres facteurs et leurs interactions sont importants dans notre cas.

La comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par le modèle révèle une bonne corrélation avec un coefficient de corrélation R^2 de 0,995 ; la valeur des résidus ne dépasse pas 1.

Ces données montrent que 99 % des résultats expérimentaux sont prévus par le modèle mathématique (tableau IV.5). D'après ces résultats, le graphe des valeurs prédites de la réponse en fonction de celles observées expérimentalement (Figure IV.9) montre des points alignés qui tombe presque sur la ligne droite. Cela explique une distribution normale de tous les points et que l'écart entre les valeurs observées et celles prédites est négligeable.

Tableau IV.5: Résultat du test de signification des facteurs.

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value	Effect	Coef.
Constant							94.2585
Model	7	95,5106	13,6444	150,28	0,000		
Linear	3	89,2073	29,7358	327,51	0,000		
S	1	0,0061	0,0061	0,07	0,807	0.055	0.028
T	1	0,4900	0,4900	5,40	0,068	0.495	0.248
C	1	88,7112	88,7112	977,06	0,000	-6.660	-3.330
2-Way Interactions	3	4,6833	1,5611	17,19	0,005		
S*T	1	0,0968	0,0968	1,07	0,349	0.220	0.110
S*C	1	0,6385	0,6385	7,03	0,045	-0.565	-0.283
T*C	1	3,9480	3,9480	43,48	0,001	-1.405	-0.702
3-Way Interaction	1	1,6200	1,6200	17,84	0,008		
S*T*C	1	1,6200	1,6200	17,84	0,008	0.900	0.450

DF : Degré de liberté ; SS : Somme des carrés ; MS : Carré moyen

Tableau IV.6 : Résultats expérimentaux observés et prédits ainsi que les résidus.

Run Order	E (%) observé	E (%) Prédit	Résiduel
1	92.34	92.1985	0.141538
2	93.98	94.2585	-0.278462
3	94.02	94.2585	-0.238462
4	94.00	94.2585	-0.258462
5	90.92	90.7785	0.141538
6	98.65	98.5085	0.141538
7	96.13	95.9885	0.141538
8	93.96	94.2585	-0.298462
9	90.71	90.5685	0.141538
10	98.71	98.5685	0.141538
11	94.20	94.2585	-0.58462
12	90.31	90.1685	0.141538
13	97.43	97.2885	0.141538

Une petite valeur p et une grande valeur de F indiquent que les variables correspondantes sont significatives [6].

Le signe des coefficients indique la manière dont ils influencent sur la réponse. En effet, le signe positif indique que le passage du facteur d'une valeur faible à une valeur élevée, influence positivement sur la réponse, et le signe négatif du coefficient indique que le passage du facteur d'une valeur faible à une valeur élevée affecte négativement la réponse [10].

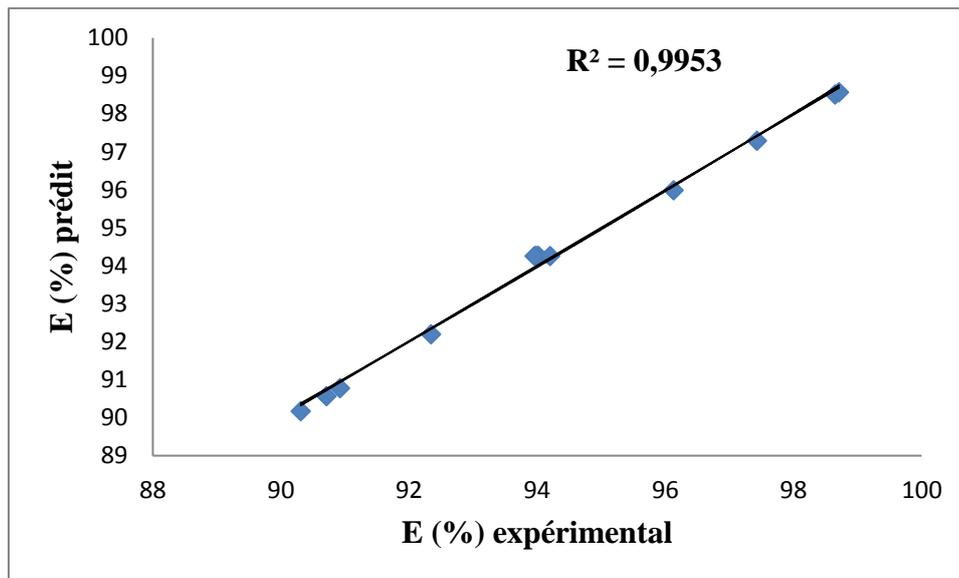


Figure IV.9. Réponse prédite en fonction de celle expérimentale de l'extraction du Cr (VI).

V.3.5.4. Optimisation

L'optimisation des différents facteurs par le plan d'expérience factoriel complet à deux niveaux consiste à déterminer les valeurs optimales des différents facteurs qui maximisent la réponse, donnant ainsi un rendement d'extraction maximal du Cr (VI).

La figure IV.10 montre les valeurs optimales des différents paramètres estimés par le logiciel Minitab 17 qui donne un rendement maximal d'extraction du Cr (VI) de 98,32 % correspondant à la désirabilité de 0,98315.

L'optimisation montre que la surface doit être à sa valeur minimale 59cm², la température devrait augmenter le rendement d'extraction et devrait être à sa valeur maximale de 40 °C et la concentration d'Aliquat-336, qui a été déterminée comme le paramètre le plus important de notre étude doit être à sa valeur minimale de 10 % (v / v). Il est démontré que lorsque la valeur de la désirabilité est élevée et se rapproche de 1, la réponse est meilleure et aussi l'efficacité du système et se rapproche de la réponse objective.

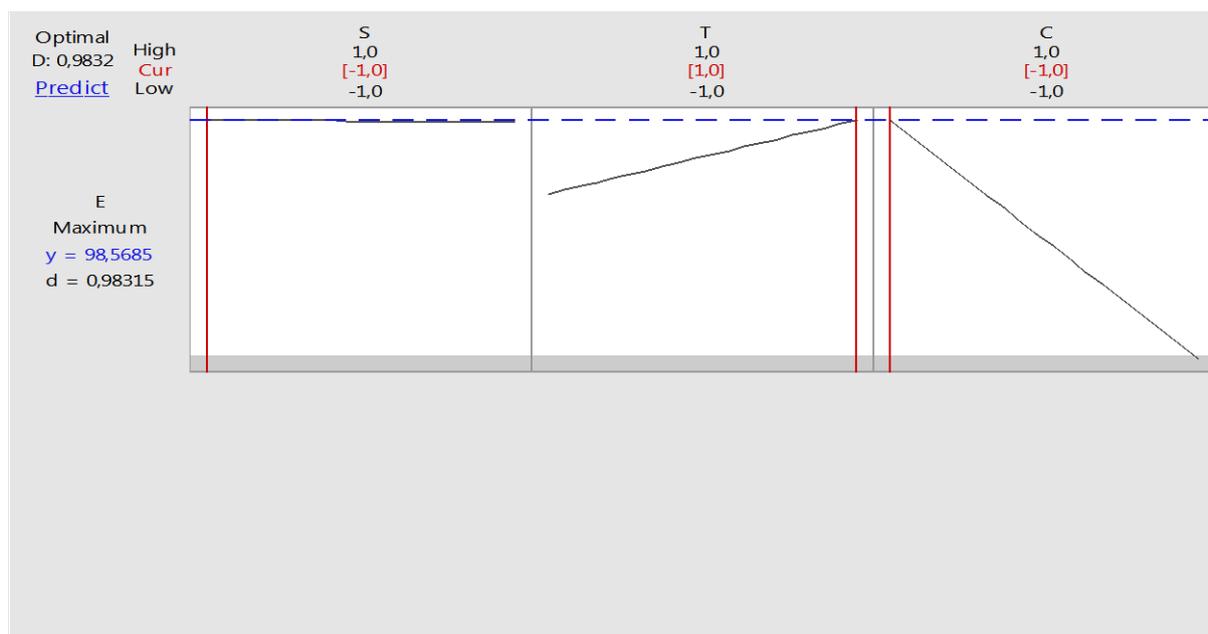


Figure IV.10. Optimisation des facteurs expérimentaux qui maximise l'extraction du Cr (VI).

Tableau IV.7. Comparaison de l'extraction du Cr (VI) par le MF-FSMC avec quelques techniques membranaires

Techniques	Phase organique	Efficacité (%)	Références.
Cross-flow nano-filtration	/	98.93	[12]
Filtration	/	87 %	[13]
Polymer enhanced ultrafiltration	/	80 %	[14]
Hollow fiber membrane contactor	Aliquat-336	99 %	[8]
Emulsion liquid membranes	Aliquat-336	92.5 %	[15]
Polymeric inclusion membranes	Aliquat-336	99 %	[16]
Multi-frame flat sheet membrane contactor	Aliquat-336	98 %	Ce travail

En comparant le système d'extraction développé avec les systèmes existant à savoir la nanofiltration, des membranes liquides à émulsion, des membranes liquides à inclusion...etc,

le présent système se montre comme une alternative efficace pour le transport du Cr (VI) avec plus de flexibilité pour son dimensionnement et application à l'échelle industrielle.

IV.4. Conclusion

Un contacteur à membrane plane à plusieurs plaques, a été conçu et appliqué avec succès pour l'extraction du Cr (VI) à l'aide d'Aliquat-336 et de membranes en polypropylène. Une étude préliminaire de certains paramètres a été réalisée et donne un débit de 0,28 ml/s des phases aqueuse et organique, concentration de chrome de 500 ppm et épaisseur des plaques de 1 cm. En utilisant la méthodologie des plans d'expérience avec un plan factoriel complet à deux niveaux, la température, la surface d'échange de la membrane et la concentration d'Aliquat336 ont été étudiées et optimisées. Les résultats ont révélé que l'Aliquat-336 est le paramètre le plus important et aucun effet d'interaction des différents paramètres dans le domaine d'étude choisi n'a été enregistré. Un modèle mathématique de régression linéaire représentant les données expérimentales a été obtenu. Pour une valeur optimale de l'efficacité d'extraction du Cr (VI) de 98,32 %, dans le module conçu, les valeurs optimisées des paramètres sont : la concentration d'Aliquat-336 :10 % (V/V), la surface d'échange de la membrane : 59 cm² et la température à 40 °C.

Références bibliographiques

- [1] A.A.-H. Amjed, H.F. Abbas, W.M.A. Wan Daud, Hydrogen production via decomposition of methane over activated carbons as catalysts: full factorial design, *International Journal of Hydrogen Energy* 39, (2014) 7004–7014.
- [2] M. Rajasimman, R. Sangeetha, Optimization of process parameters for the extraction of chromium (VI) by emulsion liquid membrane using response surface methodology, *Journal of Hazard Mater* 168 (2009) 291–297.
- [3] J. Hereijgers, T. Breugelmans, W. De Malsche, Membrane deflection in a flat membrane microcontactor: experimental study of spacer features, *Journal of Membrane Science* 504 (2016) 153–161.
- [4] F. Bougie, I. Iliuta, M.C. Iliuta, Flat sheet membrane contactor (FSMC) for CO₂ separation using aqueous amine solutions, *Chemical Engineering Science* 123 (2015) 255–264.
- [5] K. Anupam, Deepika, V. Swaroop, P.S. Lal, ANtagonistic, synergistic and interaction effects of process parameters during oxygen dlignification of *Melia dubia* kraft pulp, *Journal of Cleaner Production* 199 (2018) 420–430.
- [6] A.A.-H. Amjed, H.F. Abbas, W.M.A. Wan Daud, Hydrogen production via decomposition of methane over activated carbons as catalysts: full factorial design, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 7004–7014.
- [7] L. Bahloul, F. Bendebane, M. Djenouhat, H. Meradi, F. Ismail, Effects and optimization of operating parameters of anionic dye extraction from an aqueous solution using an emulsified liquid membrane: application of design of experiments, *Journal of Taiwan Insternational Chemical Engineering* 59 (2016) 26–32.
- [8] S. Bey, A. Criscuoli, S. Simone, A. Figoli, M. Benamor, E. Drioli, Hydrophilic PEEKWC hollow fibre membrane contactors for chromium (Vi) removal, *Desalination* 283 (2011) 16–24.
- [9] G.Sado, M.C Sado, les plans d'expériences de l'exploitation à l'assurance qualité, 2^{ème} édition AFNOR 2000 406.
- [10] L. Azouz, F. Dahmoune, F. Rezgui, C. G'ssell, Full factorial design optimization of anti-inflammatory drug release by PCL-PEG-PCL microspheres, *Material Science Engineering C* 58 (2016) 412–419.
- [11] S. Benredouane, T. Berrama, N. Doufene, Strategy of screening and optimization of process parameters using experimental design: application to amoxicillin elimination

- by absorption on activated carbon, *Chemometrics Intelligent Laboratory Systems* 155 (2016) 128–137.
- [12] K. Anupam, J. Sikder, S. Pal, G. Halder, Optimizing the cross-flow nanofiltration process for chromium (VI) removal from simulated wastewater through response surface methodology, *Environmental Progress & Sustainable Energy* 34 (5) (2015) 1332–1340.
- [13] M. Kazemi, M. Jahanshahi, M. Peyravi, Hexavalent chromium removal by multilayer membrane assisted by photocatalytic couple nanoparticle from both permeate and retentate, *Journal of Hazardous Materials* 344 (2018) 12–22.
- [14] S. Chakraborty, J. Dasgupta, U. Farooq, J. Sikder, E. Drioli, S. Curcio, Experimental analysis, modeling and optimization of chromium (VI) removal from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration, *Journal of Membrane Science* 456 (2014) 139–154.
- [15] M. Rajasimman, R. Sangeetha, Optimization of process parameters for the extraction of chromium (VI) by emulsion liquid membrane using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 291–297.
- [16] F. Sellami, O. Kebiche-Senhadjia, S. Marais, N. Couvrat, K. Fatyeyeva, Polymer inclusion membranes based on CTA/PBAT blend containing Aliquat 336 as extractant for removal of Cr (VI): efficiency, stability and selectivity, *Reactive and Functional Polymers* 139 (2019) 120–132.

Chapitre V
Préparation et
caractérisation des
membranes asymétriques et
leur application

Chapitre V

Préparation et caractérisation des membranes asymétriques et leur application

V.1. Introduction

En vue de remédier au problème de dispersion que l'on rencontre souvent après plusieurs utilisations avec les membranes symétriques, l'objectif ultime de ce travail fut de préparer des membranes asymétriques à base de PSF, PES et PVDF et de les caractériser par différentes méthodes de caractérisation. Les membranes préparées ont été étudiées en termes de morphologie, d'épaisseur, d'angle de contact, de porosité, de la taille des pores et de la perméabilité à l'eau. Ces membranes ont été utilisées pour l'extraction du Cr (VI) en utilisant l'Aliquat-336 comme agent d'extraction via un contacteur membranaire à plusieurs plaques dont les paramètres initiaux ont été déterminés dans le précédent chapitre. Les résultats obtenus avec les membranes asymétriques ont été comparé sur des résultats obtenus sur des membranes symétriques commerciales à base de PP.

V.2. Matériels et méthodes

V.2.1. Matériels

Diméthylsulfoxyde (DMSO) (EVOL™), fournit par la compagnie Arkema, Triéthyl phosphate (TEP) (Sigma-Aldrich, USA) et RhodiasolvPolarcleans (méthyl-5-(diméthylamino)-2-méthyl-5-oxopentanoate) a été fourni par Solvay Specialty Polymers (Bollaze, Italie) ont été utilisés comme solvant pour dissoudre le polymère sans autre purification. PolyethersulfonePES (Veradel® 3000P, M.W. ~ 60 000 g Mol⁻¹, Solvay), le fluorure de polyvinylidene (PVDF Solef® 6010) fournit par Solvay, polysulfone (PSF) (MW ~ 35.000 par LS, Aldrich) ont été utilisé comme polymère de base pour la préparation des membranes asymétriques.

Aliquat-336 ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{NCH}_3\text{CL}$) fournit par Alfa Aesar avec une densité de 0,88, Kerozen fournit par Sigma Aldrich avec une densité de 0,8 g / ml à 25 ° C et une pression de vapeur de 0,23 mMHg à 20 ° C. Ledichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) purifié à 98% fournit par PROLAB, acide chlorhydrique (HCl) 36,5-38% fournit par Sigma Aldrich, ont été utilisés

sans purification. Le pH de la solution aqueuse a été ajusté avec du HCl (0,1M) à la valeur souhaitée (4.5) à l'aide d'un pH mètre (Hanna Ph 211 microprocesseur).

V.2.1.1. Contacteur membranaire

Le module du contacteur membranaire utilisé a été décrit dans le chapitre IV. Il s'agit du système A.

La figure V.1 montre l'installation utilisée pour l'extraction du Cr (VI) par les membranes asymétriques. Elle se compose du module de contacteur membranaire où les membranes asymétriques sont placées en parallèle entre les cadres du module. Ce dernier est alimenté par les solutions aqueuses et organique à travers deux pompes péristaltiques ; une pour la phase aqueuse et une autre pour la phase organique qui circulent en mode contre-courant. L'entrée et la sortie du module sont reliées à des manomètres pour contrôler la différence de pression à travers la membrane. L'installation marche en mode continu avec recirculation des phases aqueuses et organiques.



Figure V.1. Système d'extraction utilisé pour l'extraction du Cr (VI) par le contacteur membranaire.

Le tableau ci-dessous résume les conditions opératoires durant l'application :

Tableau V.1. Les conditions opératoires du système utilisées pour l'extraction du Cr (VI) à travers les membranes asymétriques.

Module utilisé	Membrane	Composition de la phase aqueuse	Composition de la phase organique	Débit de la phase aqueuse	Débit de la phase organique	Différence de pression ΔP
A	-PSF -PES -PVDF	500 ppm de Cr (VI)	10% (v) d'Aliquat336 dilué dans du kérosène	0,28 ml/s	0,28 ml/s	0 bar

V.2.1.2. Préparation des membranes

Des membranes planes ont été préparées par la méthode de séparation de phase induite par un non solvant NIPS (Non solvant Induced Phase Séparation) en utilisant différents polymères à différentes concentrations selon le tableau V.2.

Le choix des solvants est d'abord fait sur la base que ces solvants sont des solvants non toxiques, mais aussi selon une étude bibliographique PES-DMSO [1], PSF-Polarclean [2] et PVDF-TEP [3], et surtout selon l'affinité du solvant pour le polymère approprié. Nous avons essayé de faire dissoudre le PSF avec le DMSO et TEP mais celui-ci ne se dissout pas alors nous avons opté pour le Polarclean. Pour le PES et le PVDF les solvants utilisés sont les plus appropriés pour faire dissoudre ces polymères mais aussi pour obtenir des membranes microporeuses car avec les autres solvants la séparation du solvant est retardée en raison d'une stabilité thermodynamique élevée de la solution polymérique ce qui retarde la séparation du solvant et produit moins de pores. Pour le solvant RhodiasolvPolarcleans c'est un solvant alternatif aux solvants DMAc, DMF et NMP.

D'abord, les solutions polymériques ont été préparées par ajout du polymère en poudre séché (PSF, PVDF et PES) au solvant approprié (Polarclean, TEP et DMSO) à différents rapports massiques tableau (V.2). Ensuite, les solutions polymériques ont été mécaniquement agitées jusqu'à homogénéisation. Une fois le polymère est dissout et la solution polymérique est devenue homogène, on la laisse pour dégazage pendant deux heures puis on procède à l'étalement des solutions à température ambiante sur des plaques en verre. Les plaques sont immergées immédiatement dans un bain de coagulation contenant de l'eau bi-distillée pour inversion de phase. Les membranes obtenues ont été déplacées vers un autre bain contenant

de l'eau bi-distillée pour compléter leur formation et ont été lavées trois fois avec de l'eau à 60°C. Les membranes ont été conservées dans un bain d'eau bi-distillée pendant 24h pour s'assurer d'extraire toute trace du solvant. Finalement, les membranes ont été séchées à l'air libre pendant 24h puis transférées vers l'étuve à 50°C pendant 24 pour compléter le procédé de séchage.

Tableau V.2. Conditions de préparations des membranes.

Membrane Code	Polymère	% polymère	TEP	DMSO	Polarclean®	Température d'agitation °C
A	PS	10	/	/	90	80
B	PS	13	/	/	87	80
C	PS	15	/	/	85	80
D	PES	10	/	90	/	40
E	PES	13	/	87	/	40
F	PES	15	/	85	/	40
G	PVDF	10	90	/	/	100
H	PVDF	13	87	/	/	100
I	PVDF	15	85	/	/	100

V.2.3. Méthodes

Les membranes préparées ont été caractérisées par différentes techniques à savoir la microscope électronique à balayage (Zeiss-EVO Ma10) [4,5], la mesure du diamètre des pores de la membrane par la méthode de déplacement liquide-gaz en utilisant un instrument porométrique à écoulement capillaire (CFP-1500 AEXL, Porous Materials Inc., USA), Les mesures de l'angle de contact à l'aide d'un tensiomètre optique (CAM 100, NordtestSrl, Italie) en utilisant la méthode de la goutte [1, 6], L'épaisseur de la membrane en utilisant un micromètre électronique numérique (Carl Mahr, Allemagne) qui permet une précision de 0,001 mm) [7, 8]. Trois échantillons de chaque membrane, petite, moyenne et grande, ont été découpés et leur masse a été mesurée. Ces échantillons ont été mis dans du kérosène pendant 24 heures, puis leur masse a été mesurée à nouveau. La porosité a été estimée en utilisant la méthode gravimétrique [9]. La PWP a été mesurée à température ambiante au moyen d'une cellule de laboratoire à flux croisés (Delta E S.r.l., Italie) équipée d'une pompe à engrenages (DGS1.3EEEV2NM000D0, TuthillPump Co., Californie) [1].

V.3. Résultats et discussions

V.3.1. Morphologie des membranes préparées

Les figures V.2 et V.3 montrent les images MEB des différentes membranes obtenues par la méthode NIPS. La morphologie de ces membranes montre une structure asymétrique qui est caractérisée par une couche dense à la surface de la membrane supportée par une sous-couche macroporeuse sous forme de doigt caractérisées par des formes régulières et parallèles [6, 10]. Cette dernière est visible dans le cas de membranes à base de polysulfone et de polyethersulfone (figure V.2 et V.3).

En augmentant la concentration du polymère de 10% à 15%, cette forme disparaît et une forme spongieuse prédomine la structure de la membrane. En effet, l'augmentation de la concentration du polymère induit l'augmentation de la viscosité de la solution polymérique ce qui réduit la pénétration du non solvant dans le film étalé, ce qui est traduit par un échange lent et la formation d'une structure spongieuse.

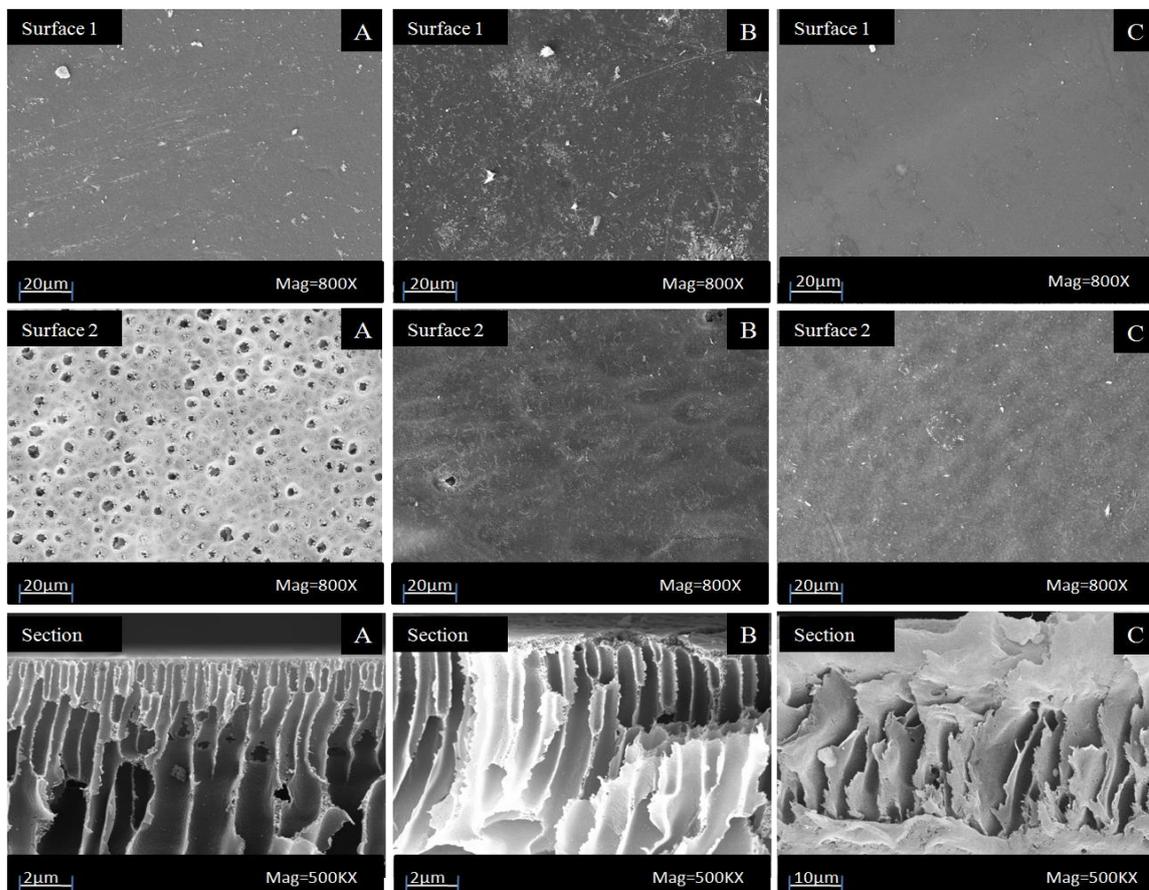


Figure V.2. Morphologie des membranes à base de PSF. A : 10%, B : 13% et C : 15%

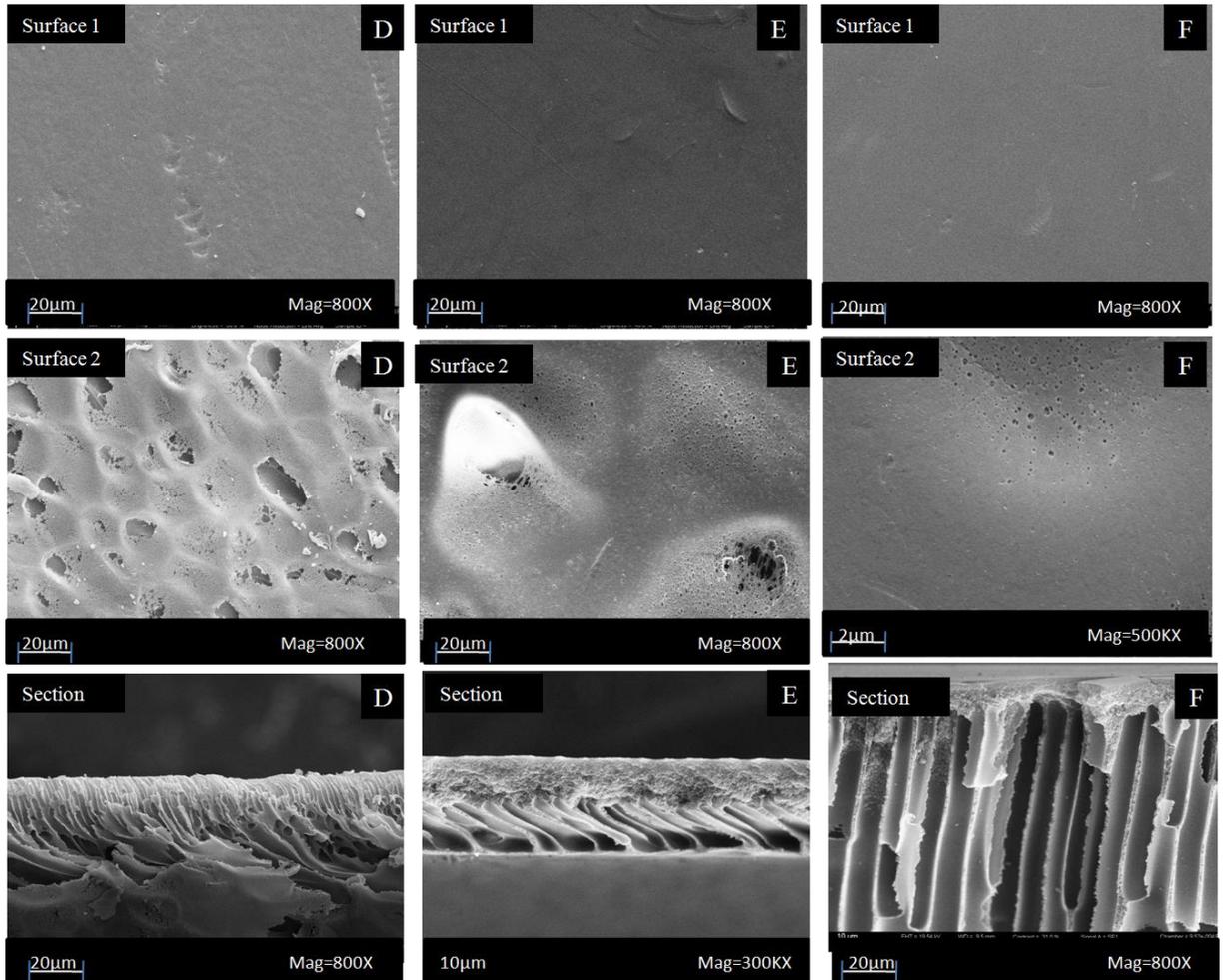


Figure V.3. Morphologie des membranes à base de PES. D : 10%, E : 13% et F : 15%.

Cependant, dans le cas de PVDF, une structure spongieuse a été obtenue même à faible concentration du polymère qui peut être expliquée par l'hydrophobicité du polymère qui ralentit l'échange entre le solvant et le non solvant favorisant ainsi la formation de ce type de structure (figure V.4)

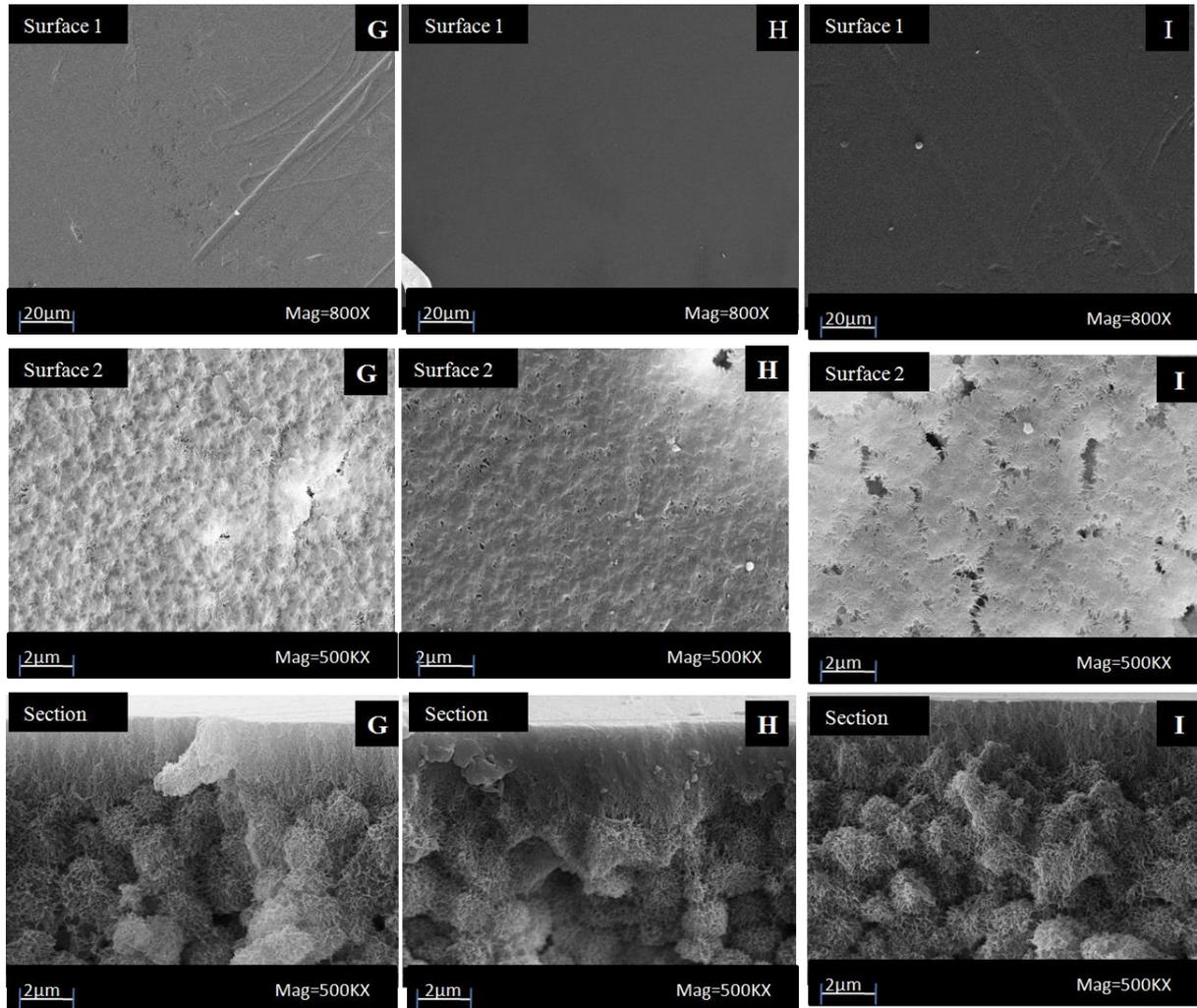


Figure V.4. Morphologie des membranes à base de PVDF. G : 10%, H : 13% et I : 15%.

En guise de comparaison, une membrane commerciale à base de polypropylène a été utilisée pour l'extraction du Cr (VI) (figure V.5) dont les caractéristiques sont (Celgard 2500, porosité : 55 %, épaisseur 25 μm ; diamètre des pores 0,209 μm). Il est à rappeler que le procédé de préparation de cette membrane est celui d'étirement d'un film polymère extrudé de PP.

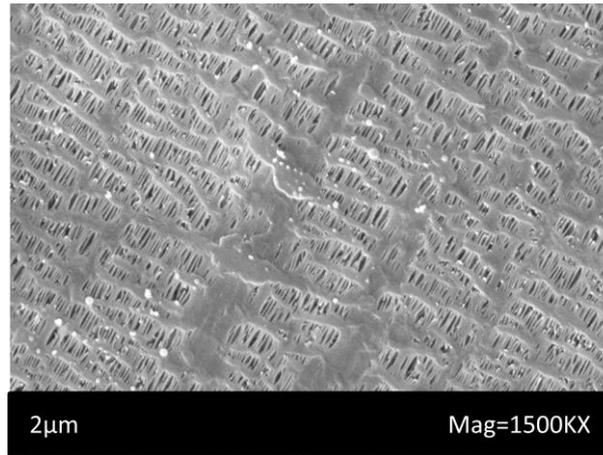


Figure V.5. Image MEB de la surface de la membrane symétrique à base de PP.

V.3.2. Caractérisation des membranes préparées

La membrane commerciale en PP présente une épaisseur de 0,02 mm qui est une épaisseur bien inférieure à celle des membranes synthétisées ; cela est dû au processus de préparation. En revanche, la porosité de cette membrane est de 73,86% ce qui est une valeur assez proche des résultats obtenus pour les membranes synthétiques. Quant à l'angle de contact le PP est un polymère hydrophobe et les mesures montrent une valeur de 100 ° ce qui confirme l'hydrophobicité de la membrane.

Tableau V.3.Caractéristiques des membranes préparées.

Polymère	Nomenclature	Epaisseur (mm)	Porosité (%)	Angle de contact (°)	Diamètre des pores (µm)	PWP (l/m ² h bar)
PSF	A	0,106	84,89	79,2	0,05	98,8
	B	0,105	88,18	80	0,05	73,55
	C	0,115	90,70	78,67	0,02	43,96
PES	D	0,107	86,86	79,6	0,11	68,17
	E	0,116	81,13	79,6	0,33	64,82
	F	0,091	80,60	81,6	0,19	51,82
PVDF	G	0,113	77,25	85	0,21	66,76
	H	0,113	74,50	80	0,35	50,74
	I	0,106	81,00	80,8	0,4	47,59
PP	Commerciale	0,02	73,86	100	0,23	189,7

Les membranes préparées présentent une porosité élevée allant de 73% à 90%, une épaisseur qui varie de 0.105mm à 0.116mm avec un angle de contact aux environ de 80°, un diamètre moyen de pore de l'ordre de 0.02 μ m pour le PSF et entre 0.1 μ m à 0.4 μ m pour le PES et le PVDF. Les valeurs caractéristiques diminuent avec l'augmentation de la concentration du polymère. Les tests de perméabilité à l'eau ont révélé des débits faibles entre 43 et 98 l/m² h bar, ce qui confirme le faible diamètre des pores des membranes testées. Cependant, la membrane commerciale à base de polypropylène présente des performances plus importantes que les membranes synthétiques.

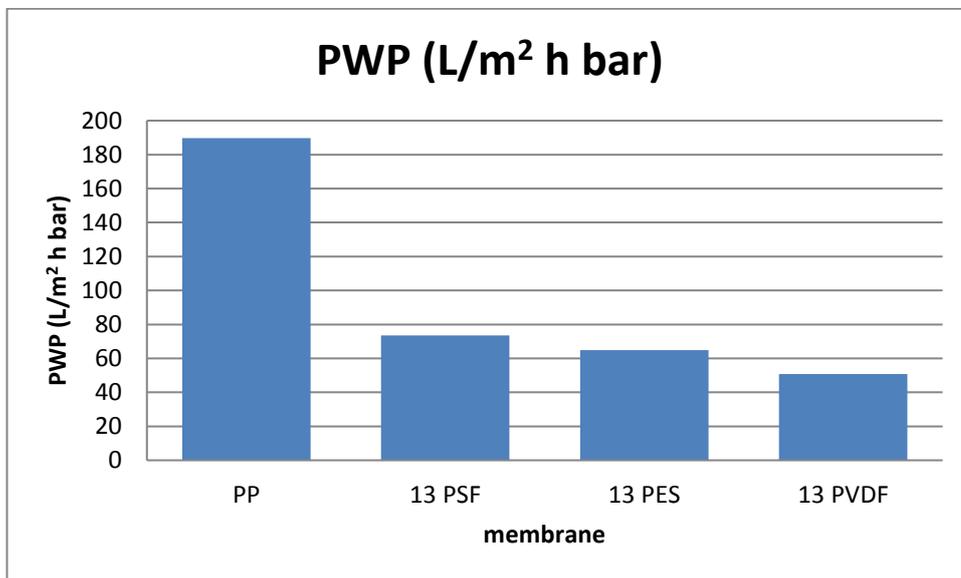


Figure V.6. La perméabilité à l'eau pure.

V.3.3. Extraction du Cr (VI)

Pour les tests d'extraction du Cr (VI), un seul type de membrane a été testé à savoir les membranes B, E et H, dont la concentration du polymère est de 13%. Le système A utilisé est le contacteur membranaire à extraction liquide-liquide à plusieurs plaques dont les conditions d'extraction sont déterminées.

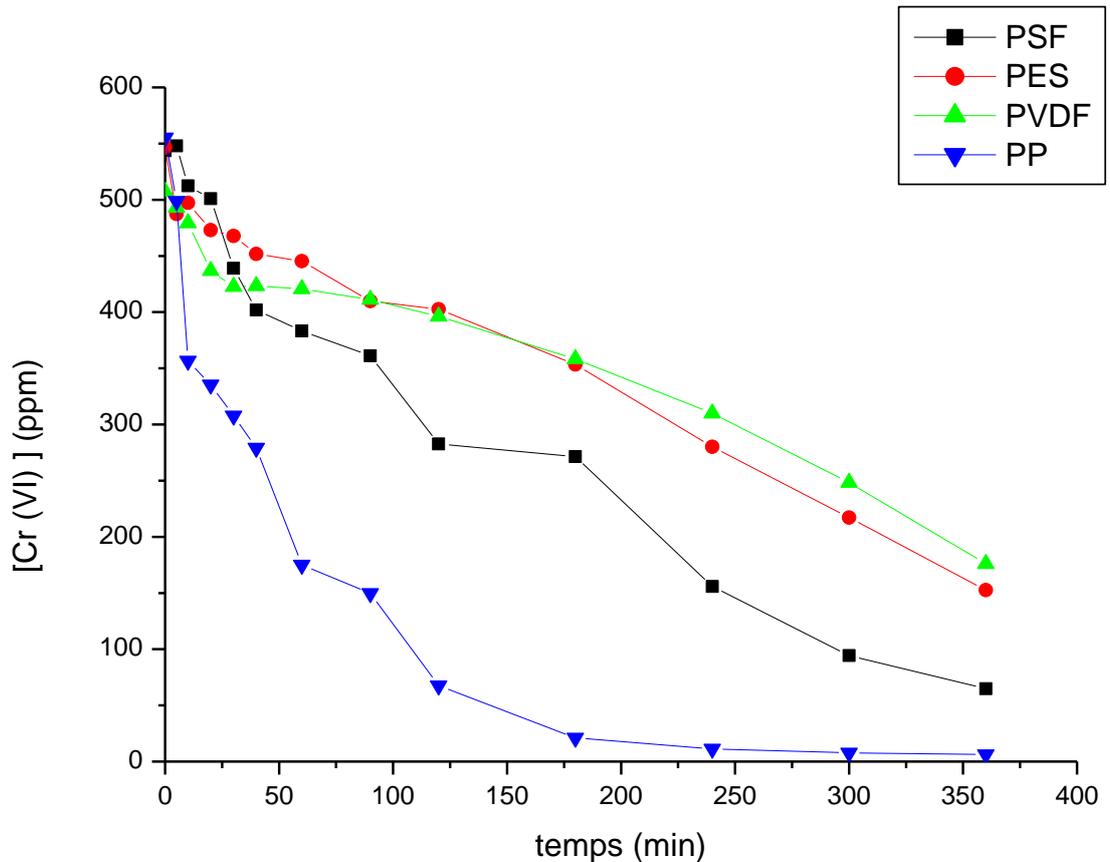


Figure V.7. Variation de l'extraction du Cr(VI) en fonction du temps.
Système A, phase aqueuse : $[\text{Cr(VI)}]_0 = 500 \text{ ppm}$, phase organique : $[\text{Aliquat336}] = 10\%$
dans kérosène, $Q_a = Q_o = 0.28 \text{ ml/s}$, $\Delta P = 0 \text{ bar}$.

Parmi ces trois membranes préparées à base des trois polymères différents, le PSF donne le meilleur résultat d'extraction du Cr (VI) après 360 minutes d'extraction avec un rendement de 88%.

Après 360 minutes d'extraction, nous obtenons un rendement de 79,7% pour les membranes à base de PES.

Pour le PVDF, l'efficacité d'extraction du Cr (VI) est encore réduite à 65%.

A partir de ces courbes, nous remarquons que la quantité de Cr (VI) dans la solution d'alimentation continue à diminuer légèrement avec le temps sans atteindre une stabilisation même après 360 min mais par contre aucune dispersion de la phase organique n'a été signalée sur les neuf membranes que le module contient et pour les trois polymères.

Ces résultats ont été comparés aux résultats d'extraction au Cr (VI) dans les mêmes conditions opératoires d'une membrane commerciale à base de PP sauf que celle-ci est une membrane symétrique.

Les résultats montrent que la membrane PP donne la meilleure efficacité d'extraction du Cr (VI) avec un rendement de 98,87%, suivie par le PS, le PES et enfin le PVDF. Le problème de la membrane symétrique en PP est qu'elle engendre, après un certain temps d'utilisation, la dispersion de la phase organique dans la phase aqueuse alors que ce phénomène n'a été observé en aucun cas dans les membranes asymétriques malgré leur faible rendement qui rend le système stable.

V.4. Conclusion

Des membranes asymétriques à base de PSF, PES et PVDF ont été préparées et caractérisées et appliquées pour l'extraction du Cr (VI) dans un contacteur membranaire à extraction liquide-liquide à base des membranes à plusieurs plaques parallèles.

Comparé à une membrane commerciale à base de PP, les membranes préparées présentent des performances faibles en raison de leur structure et morphologie. Ces performances peuvent être améliorées par l'ajout des additifs à la solution polymériques et l'effet de la température sur l'extraction du Cr (VI).

Références bibliographiques

- [1] N.Evenepoel, S. Wen, M. T. Tsehaye, B. V. der Bruggen, Potential of DMSO as greener solvent for PES ultra- and nanofiltration membrane preparation, *journal of applied polymer science* 135(2018)46494.
- [2] H. H. Wang, J. T. Jung, J. F. Kim, S. Kim, E. Drioli, Y. M. Lee, A novel green solvent alternative for polymeric membrane preparation via nonsolvent-induced phase separation (NIPS) 574 (2019) 44-54.
- [3] J. Chang, J. Zuoa, L. Zhang, G. S. O'Brien, T. S. Chung, using green solvent, triethyl phosphate (TEP), to fabricate highly porous PVDF hollow fiber membranes for membrane distillation, *journal of membrane science* 539 (2017) 295-304.
- [4] T. Xiao, P. Wang, X. Yang, X. Cai, J. Lu, Fabrication and characterization of novel asymmetric polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes by the nonsolvent thermally induced phase separation (NTIPS) method for membrane distillation applications, *Journal of Membrane Science* 489 (2015) 160–174.
- [5] D. Singh, K. K. Sirkar, Performance of PVDF flat membranes and hollow fibers in desalination by direct contact membrane distillation at high temperatures, *Separation and Purification Technology* 187 (2017) 264–273.
- [6] C. Yang, X. M. Li, J. Gilron, D. F. Kong, Y. Yin, Y. Oren, C. Linder, T. He, CF₄ plasma-modified superhydrophobic PVDF membranes for direct contact membrane distillation, *Journal of Membrane Science* 456 (2014) 155–161.
- [7] S. Fadhil, T. Marino, H. F. Makki, Q. F. Alsalhy, S. Blefari, F. Macedonio, E. D. Nicolò, L. Giorno, E. Drioli, A. Figoli, Novel PVDF-HFP flat sheet membranes prepared by triethyl phosphate (TEP) solvent for direct contact membrane distillation, *Chemical Engineering and Processing* 102 (2016) 16–26.
- [8] T. Marino, E. Blasi, S. Tornaghi, E. D. Nicolò, A. Figoli, Polyethersulfone membranes prepared with Rhodiasolv®Polarclean as water soluble green solvent, *journal of membrane science* 549 (2018) 192-204.
- [9] A. Jalali, A. Shockravi, V. Vatanpour, M. Hajibeygi, Preparation and characterization of novel microporous ultrafiltration PES membranes using synthesized hydrophilic polysulfide-amide copolymer as an additive in the casting solution, *Microporous and Mesoporous Materials* 228 (2016) 1e13.

-
- [10] D. Kim, H. Vovusha, U.Schwingenschlögl, S. P. Nunes, Polyethersulfone flat sheet and hollow fiber membranes from solutions in ionic liquids, *of membrane science* 539 (2017) 161-171.

Chapitre VI

**Extraction du Cr (VI) par
des membranes polymères à
inclusion à base de
PVC/Aliquat-336**

Chapitre VI

Extraction du Cr (VI) par des membranes polymères à inclusion à base de PVC/Aliquat-336

VI.1. Introduction

Dans le présent travail, un module à membrane planes à plusieurs plaques est conçu et utilisé pour l'extraction du Cr (VI) par des membranes polymères à inclusion à base de PVC/Aliquat-336. Afin d'optimiser l'efficacité du système, un plan d'expérience (DOE) a été utilisé pour évaluer tous les paramètres des systèmes et leurs interactions. Cette méthodologie permet de réduire le nombre d'expériences en évitant le gaspillage de produits et gain du temps [1-2].

VI.2. Partie expérimentale

VI.2.1. Produits

Le PVC (SOLVIN, BASF, Allemagne, $M=233000\text{g/mol}$, $d=1,2\text{kg/l}$) a été utilisé comme polymère de base, le THF ((BIOCHEM CHEMOPHARMA, GEORGIA USA, $d=0,886\text{-}0,889\text{ kg/l}$) a été utilisé comme solvant pour dissoudre le PVC et le tricaprilméthylammonium (Aliquat-336) (SIGMA ALDRICH, Allemagne, $M = 404,17\text{ g/mol}$, $d = 0,884\text{ kg/l}$, dosage = 99) a été utilisé comme transporteur.

Du dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (PROLAB, France, $M = 294,18\text{ g/mol}$, dosage = 98 %) a été utilisé pour préparer les solutions aqueuses d'alimentation de différentes concentrations. NaOH (BIOCHEM CHEMOPHARMA, Montréal Québec, dosage=97 %) et NaCl (LABOSI, France, $M=85,44\text{g/mol}$, dosage=99 %) ont été utilisés pour préparer des solutions NaOH-NaCl (0,1M-1M) et (0,1M -2M) comme phase réceptrice.

VI.2.2. Appareillage

Dans cette étude, le module de contacteur à membrane planes à plusieurs plaques utilisées se compose de huit plaques en téflon. Chaque plaque a un trou central de 29 mm ($\approx 1\text{cm}$ de graduation) comme chambre où s'écoulent les solutions. Entre deux cadres, une membrane en feuille plate sépare les deux phases : la phase d'alimentation (F) et la phase de réception (R). Le système est alimenté à contre-courant et les phases circulent à un débit de 0,3 ml/s, au moyen d'une pompe péristaltique (Figure VI.1), circulant de la sortie d'une plaque

à l'entrée d'une autre. Le tableau VI.1 résume les conditions expérimentales de toutes les expériences.

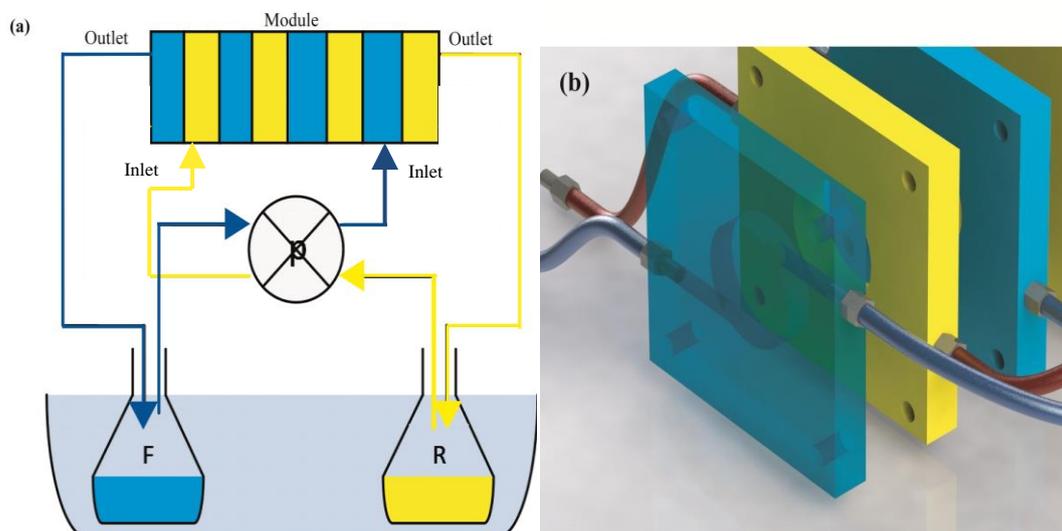


Figure VI.1. Schéma simplifié des étapes expérimentales (a) et des plaques contenant le module (b).

Tableau VI.1. Conditions expérimentales

Nombre de plaques	Nombre de membranes	Type de membranes	Composition de la phase d'alimentation	Composition de la phase réceptrice	ΔP (bar)	Température (°C)	débit (ml/s)
8	7	PVC/Aliquat-336	Cr (VI)	NaOH-NaCl	0	20, 30, 50	0,3

VI.2.3. Préparation des membranes

Les membranes polymères à inclusion ont été préparées par la méthode d'évaporation de solvant. Une masse du polymère de 0,4 g a été dissoute dans du THF. Après dissolution complète du polymère, une solution homogène a été obtenue à laquelle on ajoute l'agent extractant Aliquat-336 à différents rapports massiques (1/0,5, 1/0,75 et 1/1). La solution homogène a été maintenue sous faible agitation pendant une heure pour éliminer les bulles d'air (temps de dégazage). Ensuite, la solution polymérique a été versée dans des boîtes de Pétri de 9 cm de diamètre pour évaporer le solvant pendant 24 heures. Les membranes produites ont été lavées avec de l'eau distillée avant leur caractérisation. Plusieurs techniques ont été utilisées, telles que la microscopie électronique à balayage MEB (Zeiss-EVO-Ma10,

Italie), la spectroscopie infrarouge (Nicolet iN10 FTIR 710, USA) et l'angle de contact (CAM 100, NordtestSrl, Italie).

VI.2.4. Application de la méthodologie des plans d'expériences

L'extraction du chrome (VI) par des PIM à base de PVC/Aliquat-336, a été réalisée en utilisant la méthodologie du plan d'expérience (DOE) avec MINITAB 17. L'objectif de cette étude était d'évaluer les effets des différents paramètres, ainsi que les interactions possibles entre ces paramètres de fonctionnement. Pour cela, un plan d'expériences factoriel complet à deux niveaux 2^n a d'abord été construit pour visualiser les effets des facteurs et leurs interactions sur l'efficacité de l'extraction et de la réextraction du Cr (VI), où n = nombre de facteurs sous vérification (ici $n = 3$). Ainsi, le nombre total d'expériences nécessaires pour étudier chaque réponse était de huit (8). Deux réponses ont été choisies : l'efficacité d'extraction du Cr (VI) dans la phase source (alimentation) et l'efficacité de réextraction du Cr (VI) dans la phase réceptrice.

Tableau VI.2. Facteurs étudiés pour la phase d'alimentation et domaines d'étude.

Facteurs	Nom	Niveau bas	Niveau haut
[Cr (VI)] (ppm)	A	10	50
Température (°C)	B	20	50
[Aliquat-336] (%)	C	10	30

Tableau VI.3. Facteurs étudiés pour la phase réceptrice et domaines d'études.

facteur	Nom	Niveau bas	Niveau haut
Température (°C)	A	20	50
Aliquat-336 (%)	B	10	30
[NaCl] (M)	C	1	2

VI.3. Résultats et discussion

VI.3.1. Caractérisation des membranes

VI.3.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure VI.2 montre la morphologie des membranes observées par le MEB. Les images du haut et du bas de toutes les membranes révèlent une surface lisse et homogène sans aucune porosité apparente [3]. La coupe transversale montre une structure homogène et dense sans aucune porosité. Cela s'explique par l'utilisation de la technique d'évaporation de solvant pour la préparation des membranes, qui conduit généralement à une structure membranaire dense. Un résultat inattendu est la luminosité de la section transversale des membranes, probablement due à la présence d'Alquat-336 sous sa forme liquide. Ceci est en contraste avec certains résultats de la littérature où certaines régions sombres, se référant à la matrice polymère, sont distinguées dans la matrice membranaire [4].

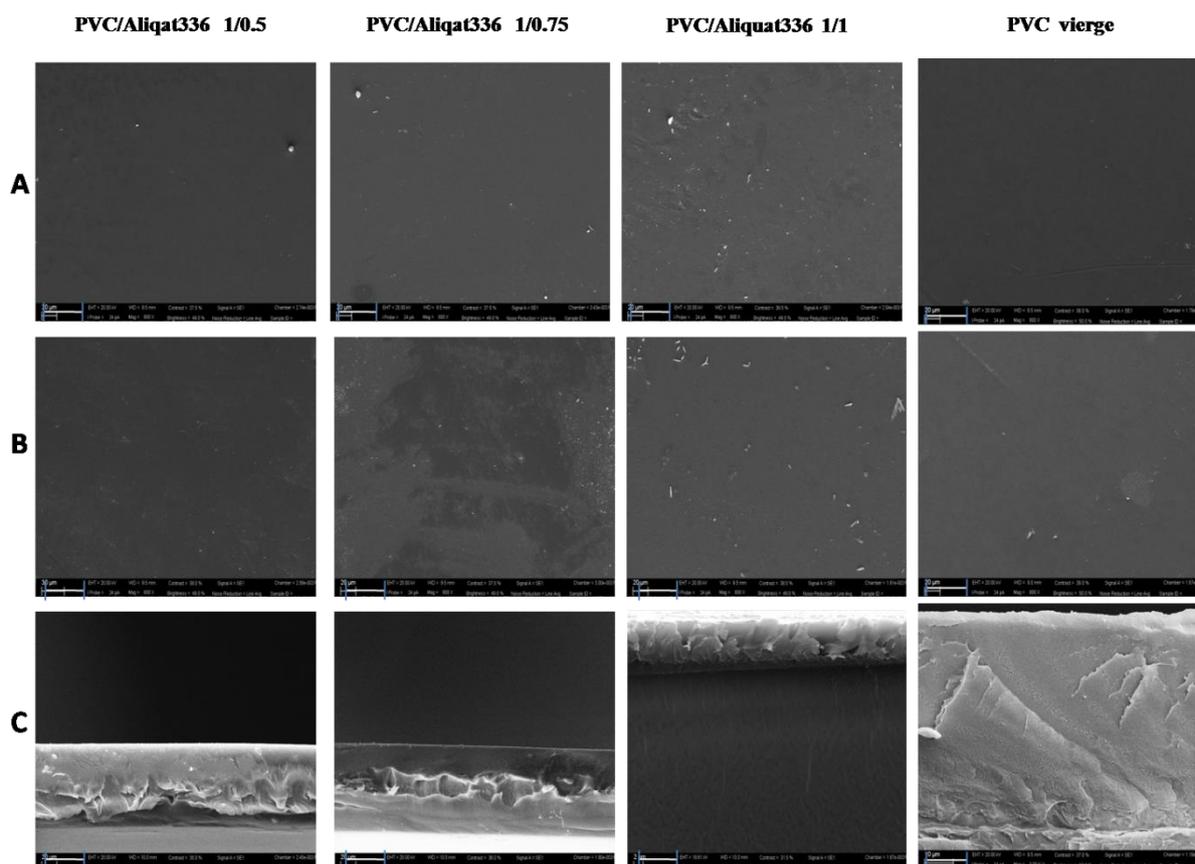


Figure VI.2. Images MEB des membranes préparées : (A) Surface supérieure, (B) Surface inférieure, (C) Coupe transversale.

VI.3.1.2. Spectrophotométrie infrarouge (IR)

Afin de confirmer l'incorporation de l'Aliquat-336 dans la matrice membranaire, une analyse infrarouge a été réalisée pour la membrane vierge et celles contenant l'extractant en différentes quantités.

Les résultats des différentes bandes d'absorption sont présentés dans la figure VI.3.

En ce qui concerne les bandes d'absorption du polymère PVC, aucune modification de la chaîne polymère après l'ajout de l'extractant n'a été constatée, mais en revanche, sur les membranes contenant l'extractant, une nouvelle bande d'absorption située entre 3000 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} est observée. Ceci peut être attribué au groupe O-H.

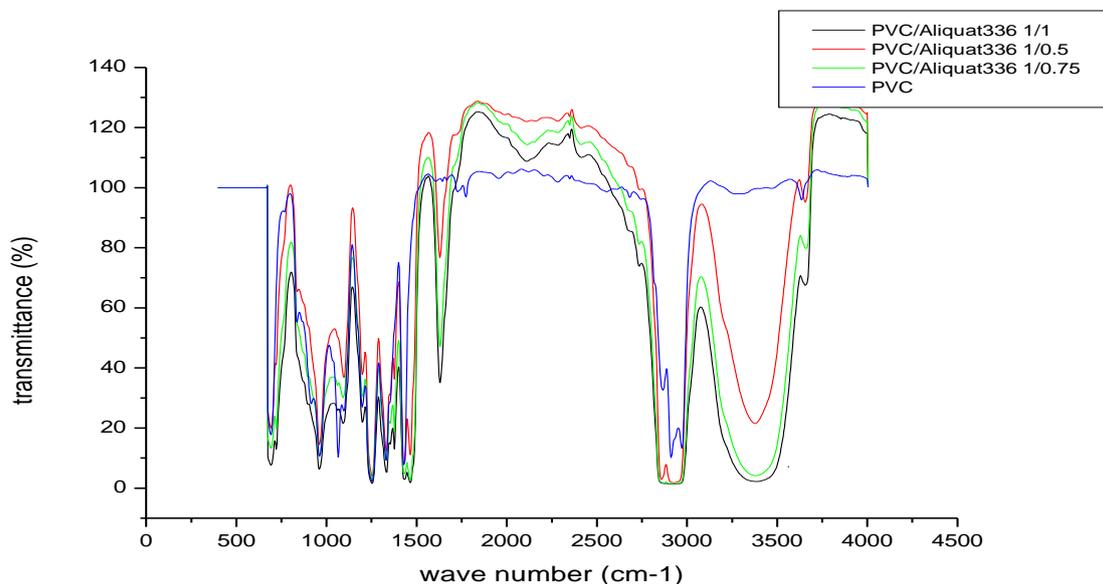


Figure VI.3. Spectre infrarouge des membranes préparées : PVC ; PVC/Aliquat : 1/0,5 ; PVC/Aliquat : 1/0,75 ; PVC/Aliquat : 1/1.

VI.3.1.3. Épaisseur des membranes et angle de contact

La figure VI.4 montre les résultats des mesures de l'angle de contact (a) et de l'épaisseur (b) des membranes avec et sans l'agent d'extraction Aliquat-336.

Selon la figure VI.4 (a), l'angle de contact des membranes diminue en augmentant la teneur en Aliquat-336 dans la solution polymère. Cela pourrait s'expliquer par la présence de

groupes d'ammonium dans Aliquat-336 qui confèrent un caractère hydrophile. Des résultats similaires ont été trouvés par Nasser et al[3] et Vasquez et al [5]. L'ajout d'Aliquat-336 n'affecte pas de manière significative la valeur de l'épaisseur et une augmentation n'est observée que pour le rapport PVC/Aliquat 1/1. Cela est dû probablement à l'existence de l'Aliquat-336 sous forme liquide concentrant le groupement liquide de la matrice membranaire.

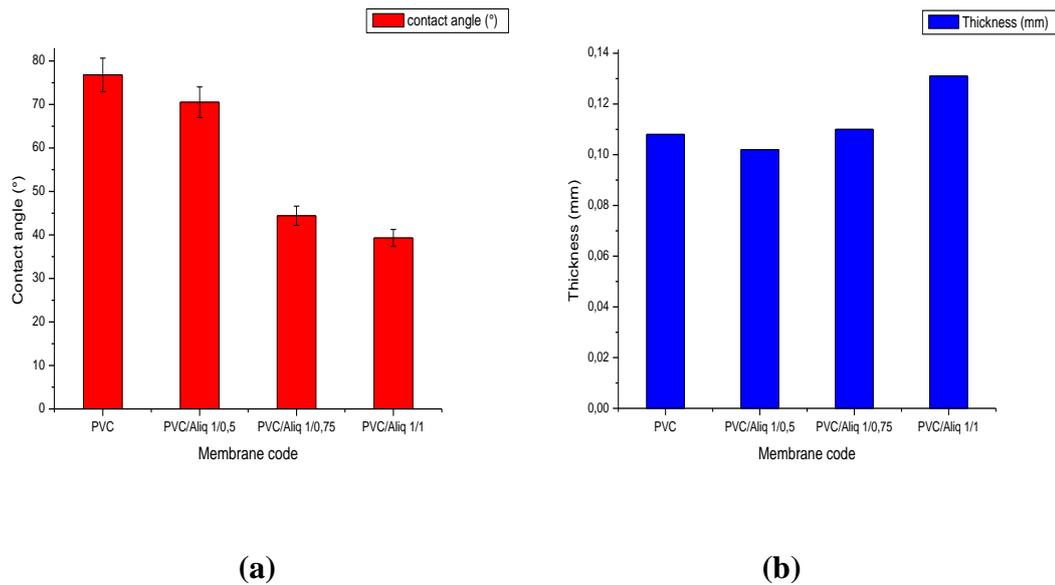


Figure VI.4. (a) Angle de contact des membranes PVC/Aliquat-336 ; (b) Épaisseur des membranes PVC/Aliquat-336.

VI.3.2. Plan d'expérience (DOE)

Les différents facteurs et leurs valeurs de niveau bas et haut ont été introduits dans le logiciel MINITAB 17, qui nous a fourni la matrice des expériences suivante pour les phases d'alimentation et de réception. Les tableaux VI.4 et VI.5 présentent également les rendements expérimentaux et ceux prévus par logiciel. Au total, 13 expériences ont été réalisées, puisque 5 tests ont été ajoutés autour du point central pour minimiser l'erreur.

Tableau VI.4. Matrice des expériences pour la phase source.

Run Order	Pt Centre	[Cr(VI)]	[Aliquat-336]	T	Rendement S	Rendement S	Résidus
					Expérimental (%)	Prédit (%)	
1	0	0	0	0	88.38	87.03	1.34
2	1	-1	-1	1	75.08	75.64	-0.55
3	1	1	1	1	89.02	89.58	-0.55
4	1	-1	-1	-1	92.47	93.03	-0.55
5	0	0	0	0	87.84	87.03	0.81
6	0	0	0	0	87.74	87.03	0.71
7	1	1	1	-1	89.62	89.62	90.18
8	1	-1	1	1	89.58	89.58	90.13
9	0	0	0	0	87.83	87.03	0.80
10	1	1	-1	-1	89.49	90.04	-0.55
11	0	0	0	0	87.79	87.03	0.76
12	1	1	-1	1	88.34	88.89	-0.55
13	1	-1	1	-1	78.18	78.73	-0.55

Tableau VI.5. Matrice des expériences pour la phase réceptrice.

Run Order	Pt Centre	[NaCl]	[Aliquat-336]	T	rendement R	rendement R	Résidus
					Expérimental (%)	Prédit (%)	
1	0	0	0	0	40.76	43.87	-3.10
2	0	0	0	0	42.66	43.87	-1.20
3	1	1	-1	1	50.48	49.60	0.87
4	0	0	0	0	43.17	43.87	-0.70
5	1	1	-1	-1	44.68	43.80	0.87
6	1	-1	1	-1	28.71	27.84	0.87
7	0	0	0	0	42.86	43.87	-1.0
8	1	-1	-1	1	48.08	47.20	0.87
9	1	-1	-1	-1	28.88	28.00	0.87
10	1	-1	1	1	41.53	40.65	0.87
11	0	0	0	0	42.87	43.87	-1.0
12	1	1	1	-1	55.40	54.52	0.87
13	1	1	1	1	60,21	59.34	0.87

VI.3.2.1. Diagramme de Pareto

Le diagramme de Pareto est un outil utile pour identifier les facteurs les plus importants qui influencent la réponse. Pour la phase d'alimentation (figure VI.5), le facteur le plus influent est l'interaction entre la concentration d'Aliquat-336 et la température, suivie par l'interaction entre la concentration de Cr (VI), la concentration d'Aliquat-336 et la température et, enfin, la concentration de Cr (VI).

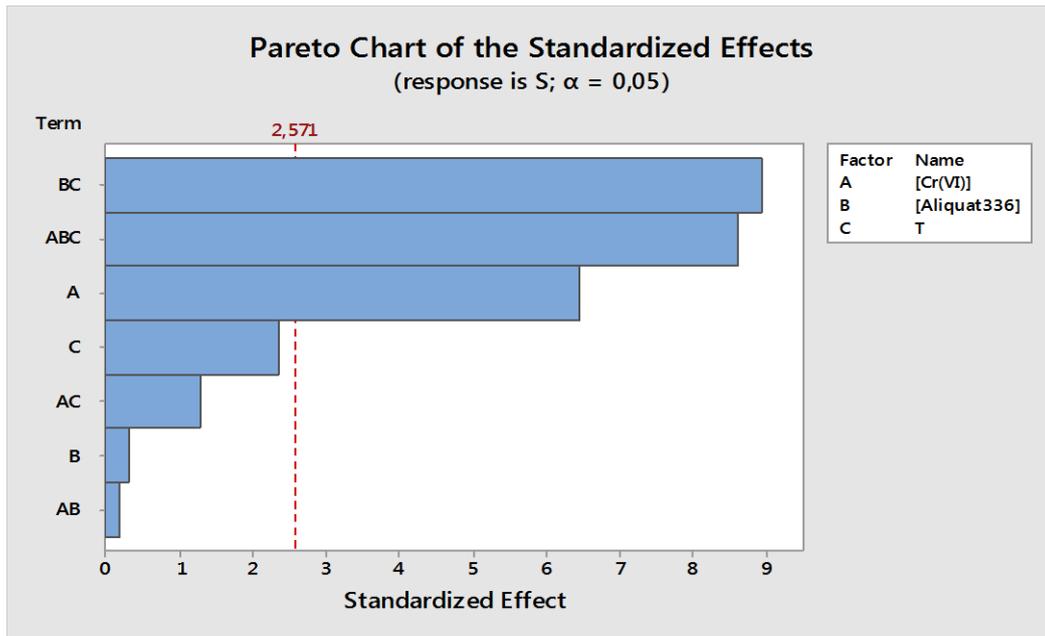


Figure VI.5. Diagramme de Pareto des effets standard de la phase source.

D'après la figure VI.6, les facteurs les plus importants qui influencent l'efficacité de la réextraction du Cr (VI) dans la phase réceptrice sont la concentration de NaCl, la température, l'interaction [NaCl]-[Aliquat-336] et, enfin, l'interaction [NaCl]-T. Cependant, la [Aliquat-336], l'interaction [Aliquat-336] -T et l'interaction [NaCl]-[Aliquat-336] -T ont un faible effet sur l'efficacité de la réextraction du Cr (VI).

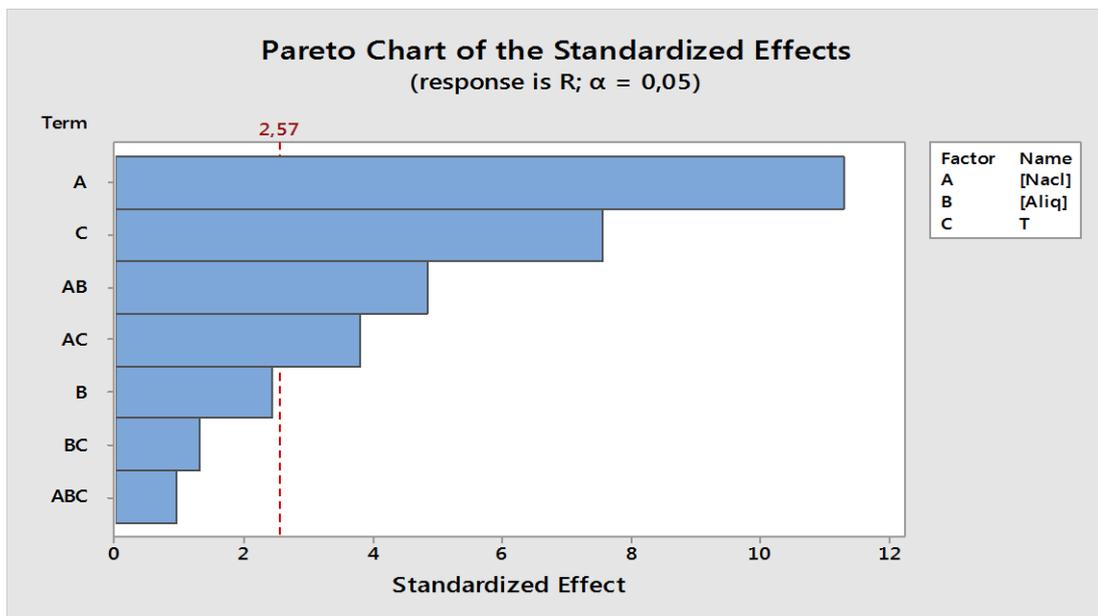


Figure VI.6. Diagramme de Pareto des effets standard de la phase de réception.

VI.3.2.2. Les effets principaux des facteurs

La figure VI.7 présente les principaux effets des différents facteurs étudiés dans la phase source. Elle montre que la concentration de Cr (VI) et la concentration d'Aliquat-336 ont des effets positifs sur l'efficacité de l'extraction du Cr (VI) dans la phase source, tandis que la température a un effet négatif sur l'efficacité de l'extraction. En effet, en augmentant la teneur en Cr (VI), la force motrice augmente avec une amélioration conséquente de l'efficacité de l'extraction. Des concentrations plus élevées d'Aliquat-336 améliorent le transport du Cr (VI) à travers la membrane [6], tandis que des températures plus élevées de la solution ne favorisent pas la formation du complexe Cr (VI)-Aliquat-336.

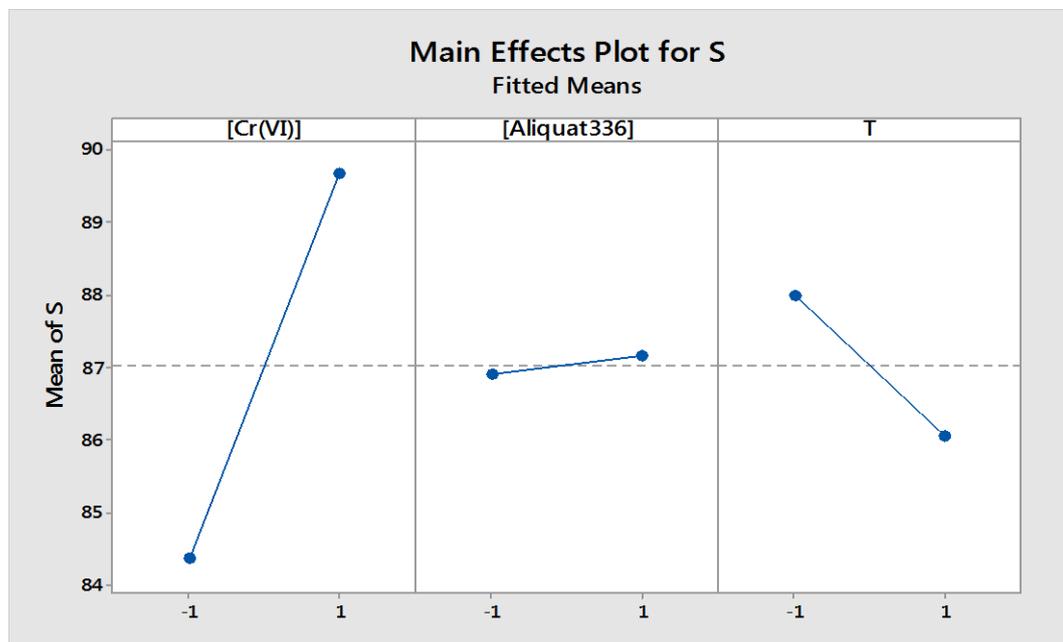


Figure VI.7. Graphe des effets principaux des facteurs pour la phase source.

La figure VI.8 montre les effets individuels des différents facteurs sélectionnés pour la phase réceptrice. On peut voir que les facteurs étudiés ([Aliquat-336], [NaCl] et T) ont tous un effet positif sur la performance de réextraction du Cr (IV) dans la phase réceptrice.

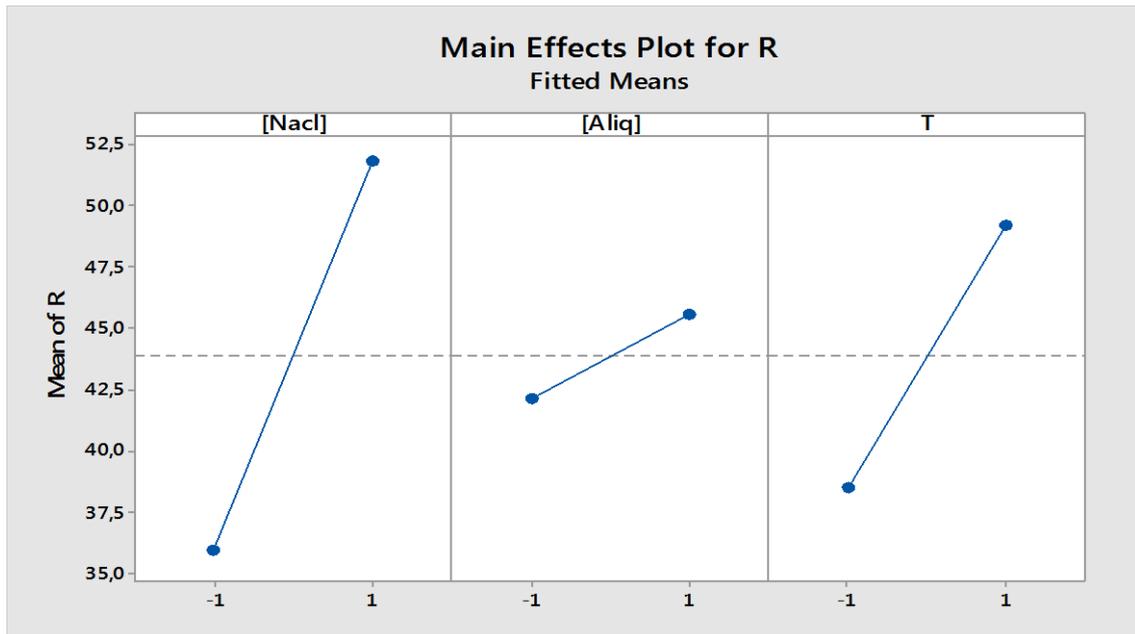


Figure VI.8. Graphe des effets individuels des facteurs dans la phase réceptrice.

VI.3.2.3. Effets de l'interaction des facteurs

La figure VI.9 présente l'effet d'interaction entre les différents facteurs étudiés. Leurs dispositions montrent que l'interaction T* [Aliquat-336] est significative (interaction forte) alors qu'il n'y a pas d'interaction entre la [Cr (VI)] et la température dans le domaine choisi.

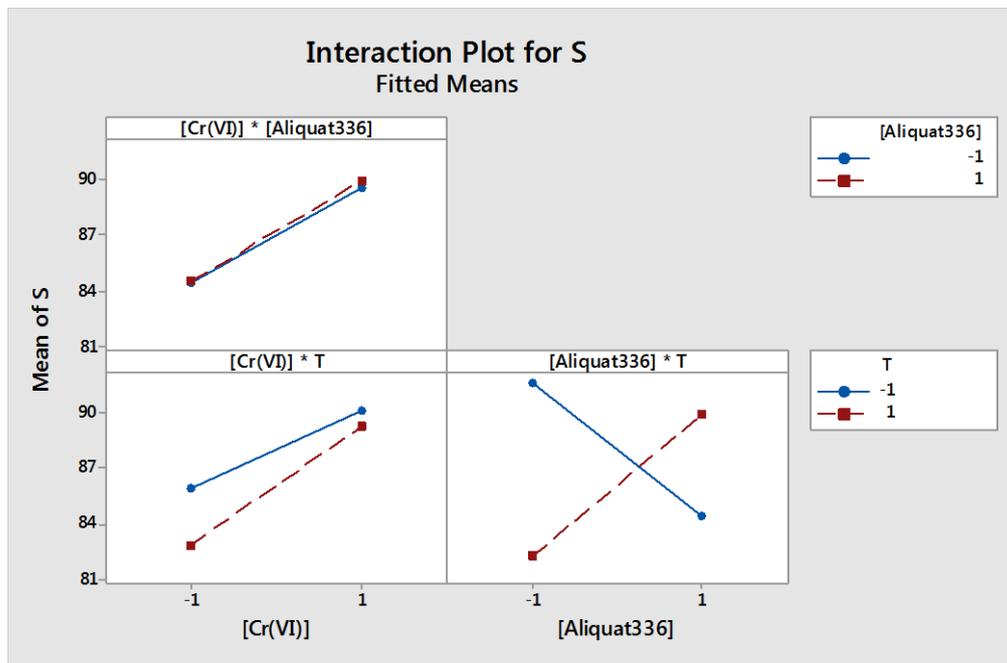


Figure VI.9. Diagrammes des effets des interactions des facteurs pour la phase source.

La figure VI.10 montre l'effet d'interaction entre les différents facteurs à deux niveaux -1 et 1 dans la phase réceptrice, leur disposition montre une forte interaction entre la [NaCl] et la [Aliquat-336] dans le domaine d'étude choisi. Cependant, les interactions T* [Aliquat-336] et T* [NaCl] sont faibles et non significatives.

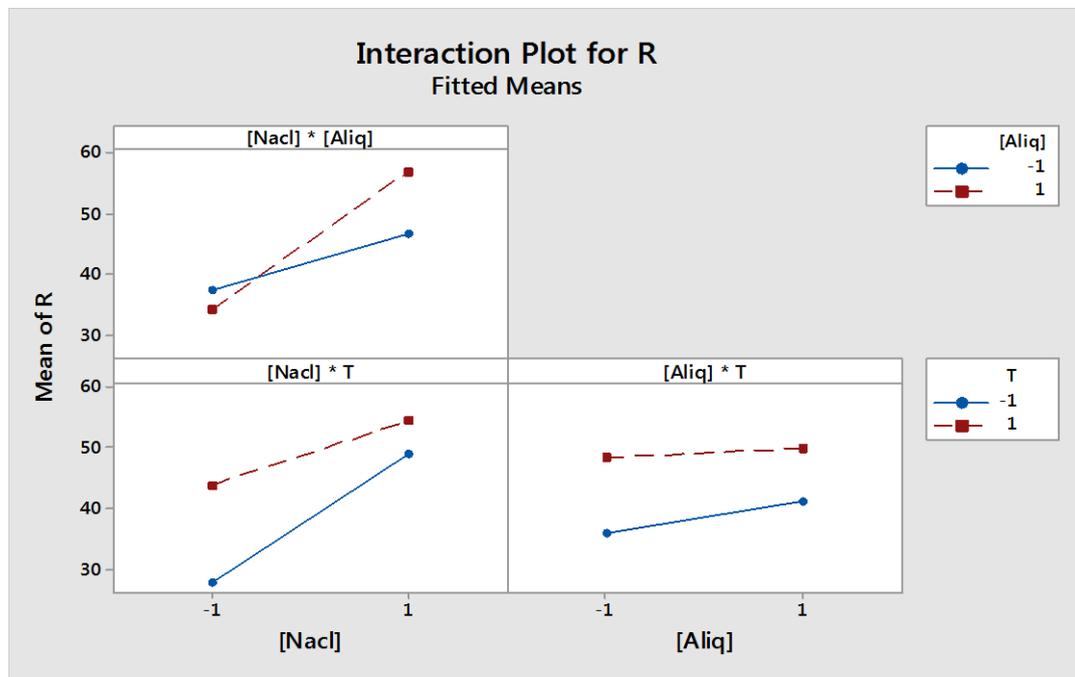


Figure VI.10. Diagramme des effets des interactions des facteurs pour la phase réceptrice.

VI.3.2.4. Modèle mathématique et analyse de la variance

A) Phase source

L'analyse de la variance (ANOVA) a été réalisée pour examiner la fiabilité du modèle. L'ANOVA montre si les variations liées au modèle sont significatives par rapport aux variations des résultats expérimentaux. L'équation de régression suivante a été obtenue en utilisant le logiciel MINITAB :

$$S = 87,033 + 2,645 [\text{Cr (VI)}] + 0,129 [\text{Aliquat-336}] - 0,967 T + 0,077 [\text{Cr (VI)}] * [\text{Aliquat-336}] + 0,530 [\text{Cr (VI)}] * T + 3,667 [\text{Aliquat-336}] * T - 3,530 [\text{Cr (VI)}] * [\text{Aliquat-336}] * T \quad (1)$$

Les effets individuels, les effets d'interaction et les coefficients du modèle sont présentés dans le tableau VI.6. Les principaux effets et les effets d'interaction de chaque

facteur ayant une probabilité de signification (valeur P) $\leq 0,05$ et un test exact de Fisher élevé (valeur F) signifie que ce facteur est significatif.

Le tableau VI.7 résume l'analyse de la variance. Il présente à la fois la probabilité de signification et le test exact de Fisher. Les résultats confirment que les facteurs [Aliquat-336], T et les interactions T*[Cr (VI)], [Cr (VI)] *[Aliquat-336] ont des effets non significatifs sur la réponse qui est le rendement d'extraction du Cr (VI) dans la phase source. En revanche, la [Cr (VI)] et les interactions [Aliquat-336] *T et [Cr (VI)] *[Aliquat-336] *T ont des effets significatifs.

Tableau VI.6. Effets des facteurs et leurs coefficients.

Terme	Effet	Coefficient
Constant		87.033
[Cr (VI)]	5.289	2.645
[Aliquat-336]	0.257	0.129
T	-1.935	-0.967
[Cr (VI)] *[Aliquat-336]	0.155	0.077
[Cr (VI)] *T	1.059	0.530
[Aliquat-336] *T	7.333	3.667
[Cr (VI)] *[Aliquat-336] *T	-7.060	-3.530

Tableau VI.7. Analyse de la variance.

Source	DF ¹	Adj SS ²	Adj MS ³	F-Value	P-Value
Regression	7	273.116	39.017	29.14	0.001
[Cr (VI)]	1	55.956	55.956	41.80	0.001
[Aliquat-336]	1	0.132	0.132	0.10	0.766
T	1	7.487	7.487	5.59	0.064
[Cr (VI)] *[Aliquat-336]	1	0.048	0.048	0.04	0.858
[Cr (VI)] *T	1	2.243	2.243	1.68	0.252
[Aliquat-336] *T	1	107.552	107.552	80.34	0.000
[Cr (VI)] *[Aliquat-336] *T	1	99.698	99.698	74.47	0.000

¹DF : Degré de liberté ; ²SS : Somme des carrés ; ³MS : Carré moyen.

Après l'analyse de la variance et en éliminant les facteurs non significatifs, le modèle mathématique obtenu au départ devient :

$$S=87,033 + 2,645 [\text{Cr (VI)}] + 3,667 [\text{Aliquat-336}] *T - 3,530 [\text{Cr (VI)}] *[\text{Aliquat-336}] *T \quad (2)$$

La figure VI.11 compare les résultats expérimentaux des performances d'extraction du Cr (VI) avec ceux prévus, montrant un bon accord entre les rendements expérimentaux et ceux prévus. Le modèle montre une régression linéaire de premier ordre avec un coefficient de détermination élevé, $R^2 = 97,77\%$ ($R^2_{\text{corr}} = 94,26$) indiquant la validation du modèle mathématique.

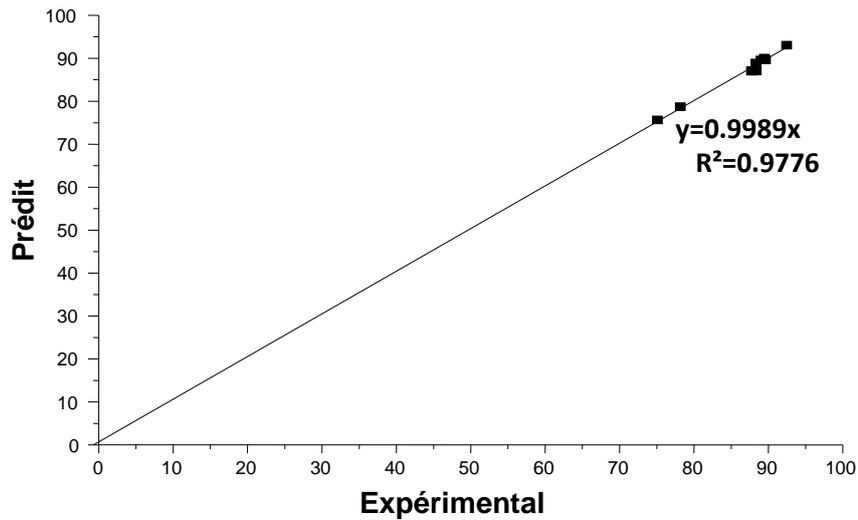


Figure VI.11. Les valeurs prévues de la réponse par rapport aux valeurs expérimentales.

B) Phase réceptrice

Le logiciel MINITAB a permis le traitement des résultats par l'équation de régression suivante :

$$R = 43,872 + 7,945 [\text{NaCl}] + 1,717 [\text{Aliquat-336}] + 5,329 T + 3,397 [\text{NaCl}] * [\text{Aliquat-336}] - 2,674 [\text{NaCl}] * T - 0,921 [\text{Aliquat-336}] * T + 0,676 [\text{NaCl}] * [\text{Aliquat-336}] * T \quad (3)$$

Les effets individuels, d'interaction et du modèle et les coefficients sont présentés dans le tableau VI.8.

Tableau VI.8. Coefficients de régression factorielle prévus et leur effet.

Terme	Effet	Coefficient
Constant		43.872
[NaCl]	15.891	7.945
[Aliquat-336]	3.435	1.717
T	10.658	5.329
[NaCl]*[Aliquat-336]	6.794	3.397
[NaCl]*T	-5.348	-2.674
[Aliquat-336] *T	-1.842	-0.921
[NaCl]*[Aliquat-336] *T	1.351	0.676

Les résultats du tableau VI.9 montrent qu'une régression linéaire du premier ordre est obtenue. Les facteurs [NaCl], T et les deux interactions T*[NaCl] et [NaCl]*[Aliquat-336] ont des effets significatifs sur les performances de réextraction du Cr (VI), tandis que la [Aliquat-336] et les interactions [Aliquat-336] *T et [Cr (VI)] *[Aliquat-336] *T ont des effets non significatifs.

Tableau VI.9. Analyse de la variance.

Source	DF ¹	Adj SS ²	Adj MS ³	F-Value	P-Value
Regression	7	915.747	130.821	33.08	0.001
[NaCl]	1	505.018	505.018	127.68	0.000
[Aliquat-336]	1	23.597	23.597	5.97	0.058
T	1	227.185	227.185	57.44	0.001
[NaCl]*[Aliquat-336]	1	92.314	92.314	23.34	0.005
[NaCl]*T	1	57.195	57.195	14.46	0.013
[Aliquat-336] *T	1	6.787	6.787	1.72	0.247
[NaCl]*[Aliquat-336] *T	1	3.561	3.651	0.92	0.381

¹DF : Degré de liberté ; ²SS : Somme des carrés ; ³MS : Carré moyen.

Après l'analyse de la variance et en éliminant les facteurs non significatifs, le modèle mathématique obtenu au départ devient :

$$R = 43,872 + 7,945 [\text{NaCl}] + 5,329 T + 3,397 [\text{NaCl}] * [\text{Aliquat-336}] - 2,674 [\text{NaCl}] * T \quad (4)$$

La figure VI.12 montre la comparaison entre les résultats expérimentaux de l'efficacité d'extraction du Cr (VI) et ceux prévus. Un bon accord entre les résultats expérimentaux et les résultats prévus a été obtenu (régression linéaire de premier ordre avec un coefficient de détermination de $R^2 = 97,89\%$ ($R^2_{\text{corr}} = 94,93\%$)), puis le modèle rapporté a été validé.

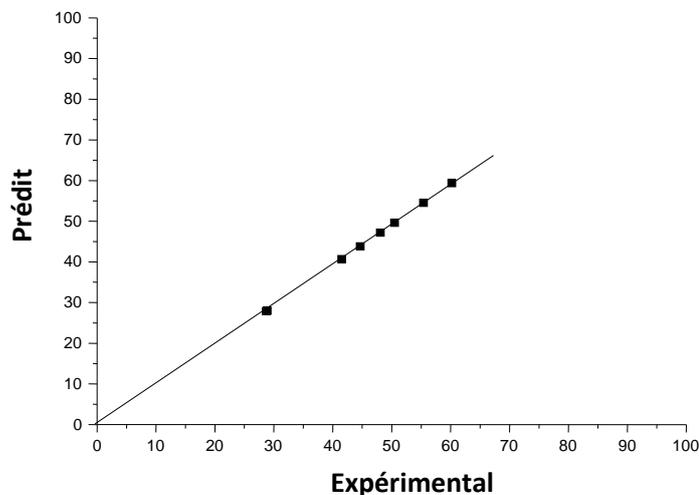


Figure VI.12. Rendement d'extraction de Cr (VI) prévu en fonction du rendement expérimental.

VI.3.2.5. Contour de réponse

Les courbes de contour de réponse analysent les interactions entre deux paramètres pour voir l'effet combiné de chaque paire sur l'efficacité d'extraction/réextraction du Cr (VI) tout en gardant le troisième paramètre fixe.

La figure VI.13 montre les courbes d'iso-réponse pour l'extraction du Cr (VI). L'effet combiné de deux facteurs est étudié sur la réponse.

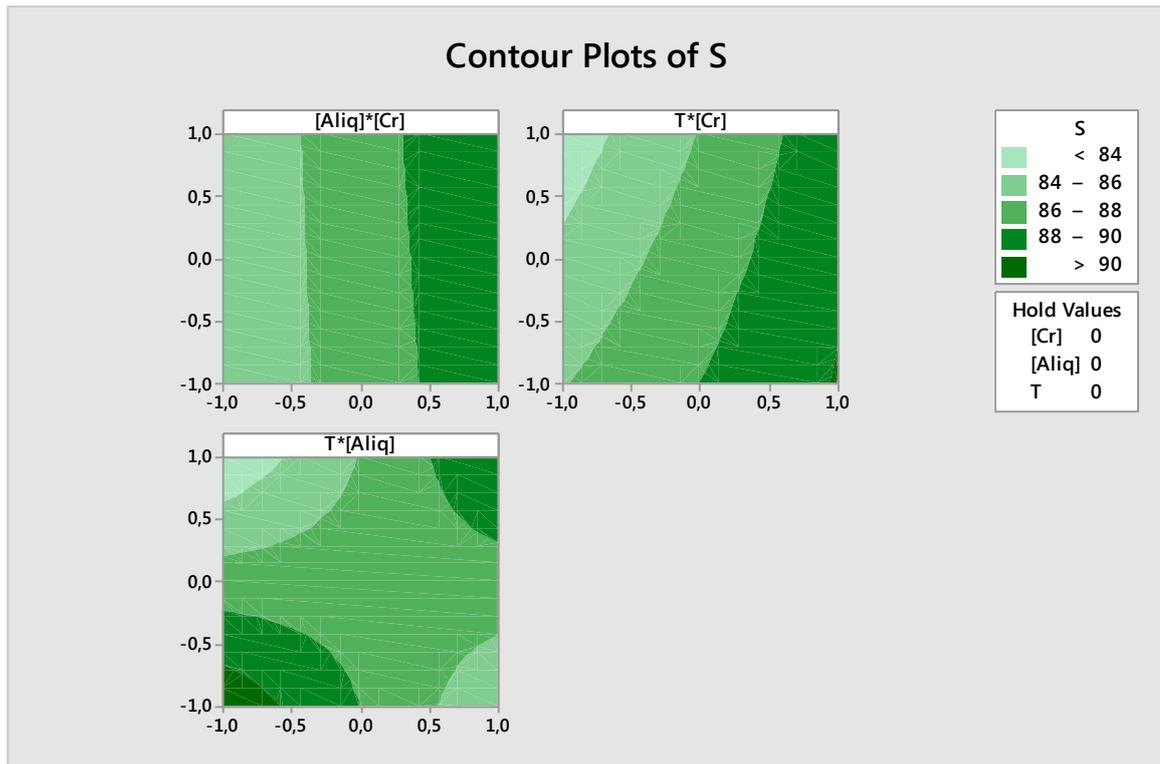


Figure VI.13. Graphe de contour du rendement d'extraction du Cr(VI).

De cette figure, il résulte que :

- L'extraction est meilleure lorsque la concentration du Cr (VI) est élevée, quelle que soit la concentration d'Aliquat-336.
- L'extraction est élevée (>90%) lorsque la concentration du Cr (VI) est élevée et quelle que soit la valeur de la température.
- L'efficacité de l'extraction est élevée (> 90%) lorsque la concentration d'Aliquat-336 et la température sont à leur valeur maximale ou minimale.

La figure VI.14 montre les courbes d'iso-réponse pour la réextraction du Cr (VI). L'effet combiné de deux facteurs est étudié sur la réponse.

Cette figure permet de résumer que :

- L'efficacité de la réextraction du Cr (VI) est élevée (> 55%) lorsque la concentration de NaCl et la concentration d'Aliquat-336 sont toutes les deux élevées.
- L'efficacité de la réextraction du Cr (VI) est > 50% lorsque la concentration de NaCl et la température atteignent leurs valeurs maximales.

- L'efficacité de la réextraction du Cr(VI) est $> 45\%$ lorsque la concentration et la température d'Aliquat-336 sont élevées.

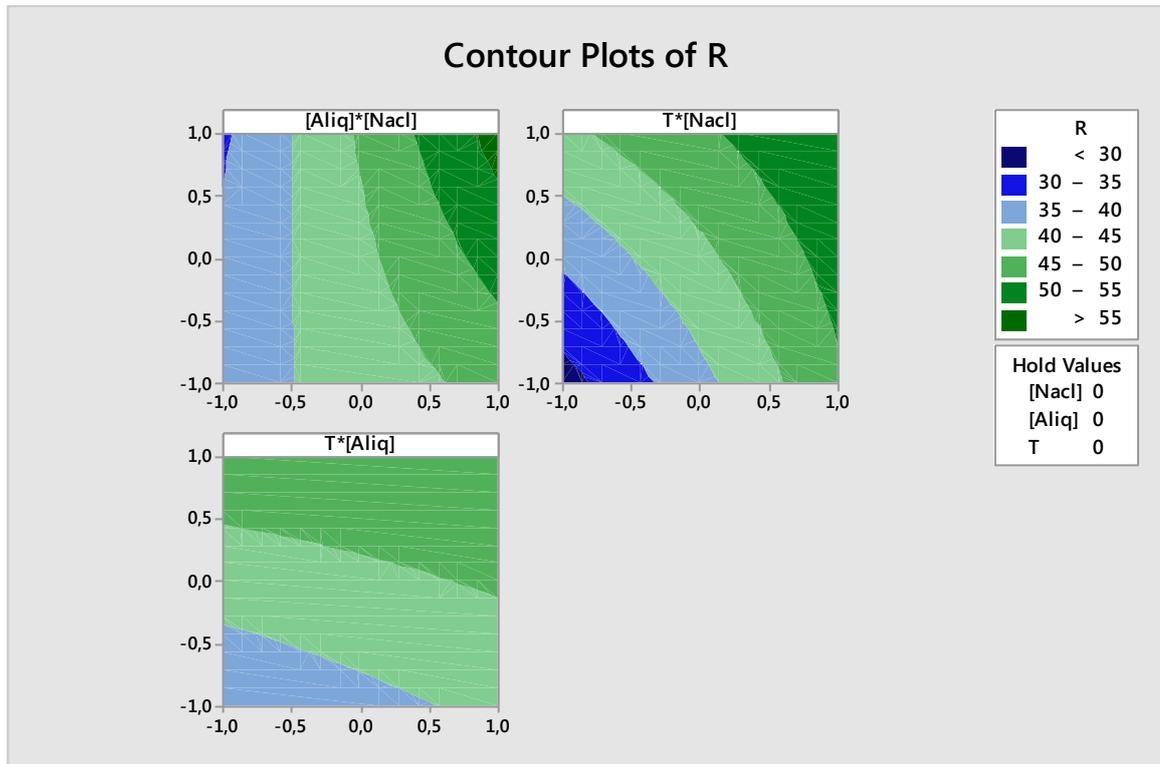


Figure VI.14. Graphe de contour de l'efficacité de réextraction du Cr (VI).

VI.3.2.6. Optimisation

L'un des principaux objectifs de cette étude était de trouver les valeurs optimales de chaque paramètre pour lequel une efficacité élevée d'extraction et de réextraction du Cr (VI) a été obtenue.

La figure VI.15 montre que l'efficacité d'extraction peut atteindre une valeur de 93,0306% lorsque les valeurs des trois paramètres sont les suivantes :

- concentration de Cr (VI) : 10 ppm.
- Température : 20°C.
- Rapport PVC/Aliquat-336 : 1/0,5.

La figure VI.16 montre l'optimisation des différents facteurs influençant l'efficacité de la réextraction du Cr (VI) dans la phase réceptrice.

On peut déduire de ces figures que l'efficacité de la réextraction du Cr (VI) dans la phase réceptrice peut atteindre une valeur maximale de 59,3417% pour les valeurs des paramètres suivants :

- concentration de NaCl : 2M.
- Température : 50 °C.
- Rapport PVC/Aliquat-336 : 1/1.

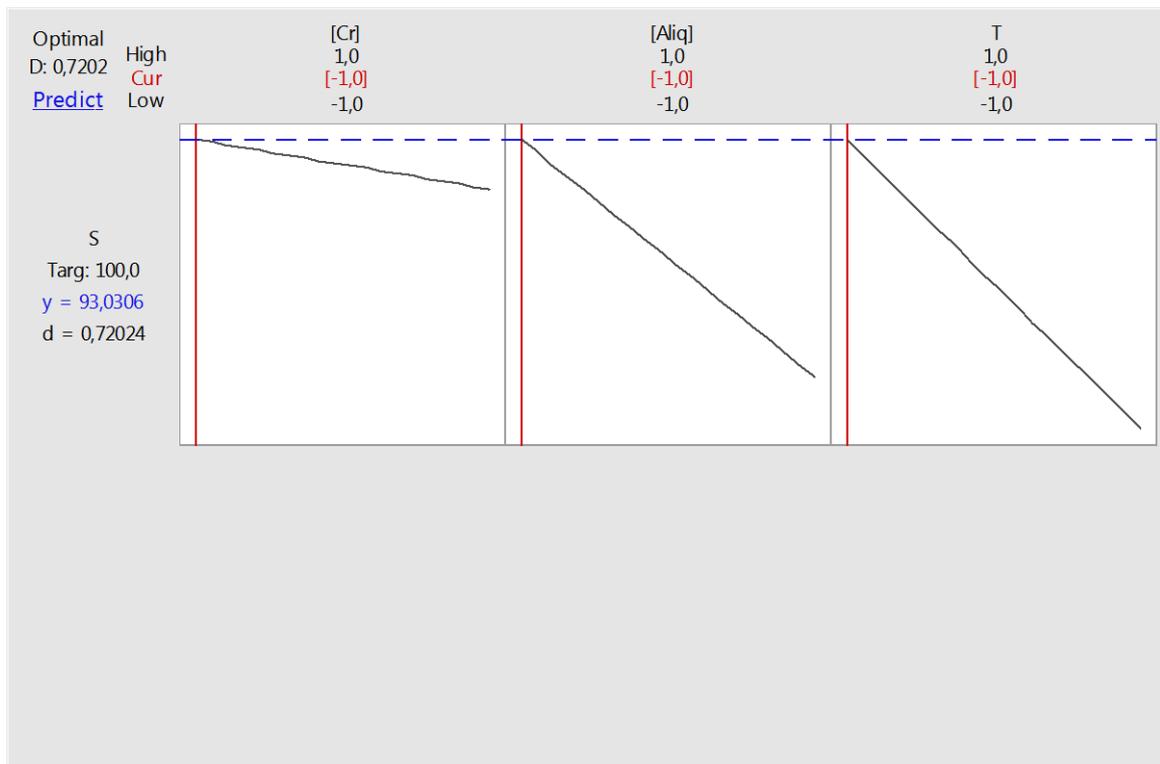


Figure VI.15. Optimisation des facteurs pour l'efficacité d'extraction du Cr (VI).

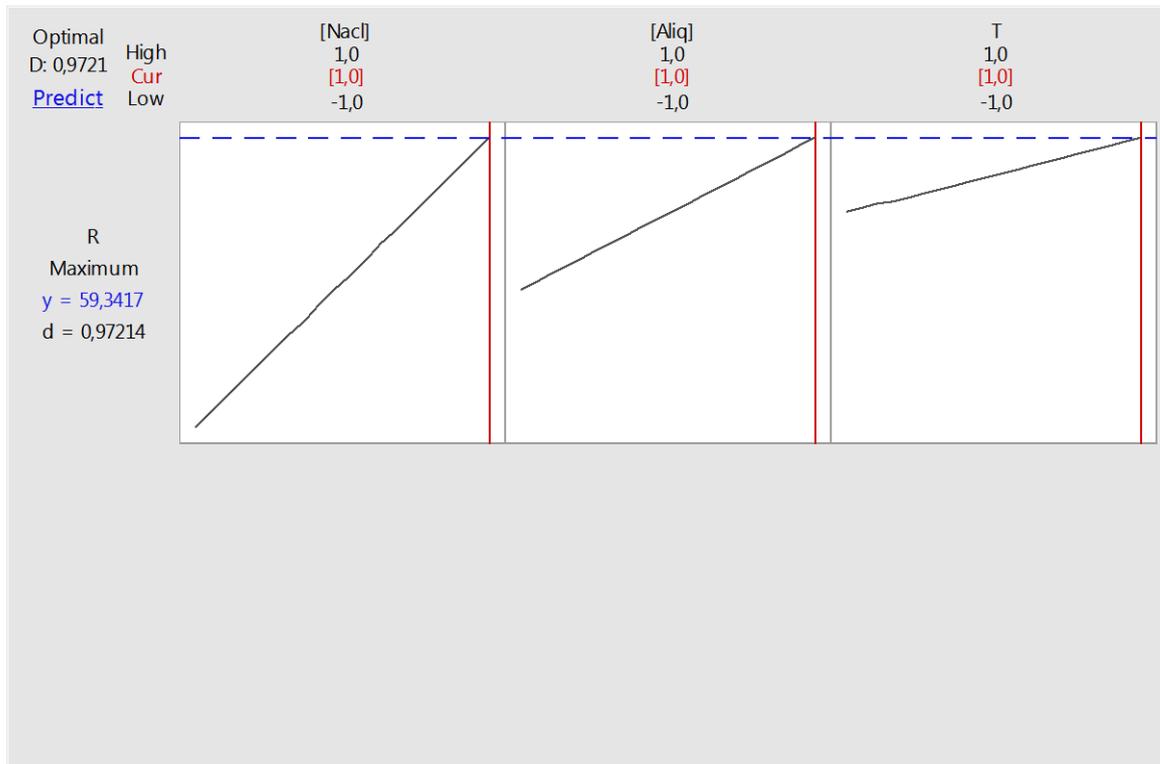


Figure VI.16. Optimisation de l'efficacité de réextraction du Cr(VI).

VI.4. Conclusion

Une nouvelle application des PIMs à base de PVC/Aliquat-336 à différents rapports massiques (1/0,5, 1/0,75, 1/1) utilisant un module de membrane à feuille plane à plusieurs plaques pour l'extraction du Cr (VI) a été réalisée avec succès. Des membranes non rigides, denses et transparentes, présentant un caractère plastifiant dû à l'ajout de l'Aliquat-336 ont été produites. La présence d'Aliquat-336 dans la matrice polymère augmente le caractère hydrophile et l'épaisseur des membranes.

Pour optimiser les différents paramètres, dans les phases d'alimentation et de réception, un plan d'expérience factoriel complet à deux niveaux a été utilisé. Le modèle développé a été validé avec des données expérimentales. D'après les résultats, la plus grande efficacité d'extraction de 93,03 % peut être atteinte en travaillant dans les conditions suivantes dans la phase d'alimentation : 10 ppm de Cr (VI), 20°C et le rapport PVC/Aliquat-336 est égal à 1/0,5.

Dans le cas de la phase réceptrice, la valeur optimale pour le rendement de réextraction de 59,34 % peut être obtenue en travaillant avec : une concentration de NaCl de 2M, 50 °C et un rapport PVC/Aliquat-336 égal à 1/1. Lorsqu'on travaille avec le rapport

PVC/Aliquat-336 de 1/0,5, qui permet d'obtenir la meilleure efficacité d'extraction, l'efficacité de réextraction diminue jusqu'à 55,40 %.

Les résultats obtenus indiquent clairement que les rendements optimaux d'extraction et de réextraction ne peuvent pas être atteints avec la même membrane. De plus, même le rendement de la réextraction le plus élevé est toujours inférieur au pourcentage d'extraction (60% contre 93%). Une solution pratique possible pour augmenter la contre-extraction pourrait être d'envoyer, à la fin de l'expérience d'extraction, de nouvelles phases réceptrices (à 50°C et NaCl 2 M) des deux côtés de la membrane. Des travaux supplémentaires et l'optimisation de cet aspect seront effectués dans le cadre de recherches futures.

Références bibliographiques

- [1] F. Paulo, L. Santos, Design of experiments for microencapsulation applications: A review. *Journal of Material Science Engineering C* (2017) 77, 1327-1340.
- [2] J.H. Kim, J.M. Lee, Efficient online model-based design of experiments via parameter subset selection for batch dynamical systems. *Journal of Computers and Chemical Engineering* (2019) 121, 646–653.
- [3] I.I. Nasser, F.I.E.H. Amor, L. Donato, C. Algieri, A. Garofalo, E. Drioli, C. Ahmed, Removal and recovery of $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ from synthetic electroplating baths by polymer inclusion membrane containing Aliquat 336 as a carrier. *Chemical Engineering* (2016) 295, 207–217.
- [4] C.-V. Gherasim, G. Bourceanu, R.-I. Olariu, C. Arsene, A novel polymer inclusion membrane applied in chromium (VI) separation from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* (2011) 197, 244–253.
- [5] M.I. Vázquez, V. Romero, C. Fontàs, E. Anticó, J. Benavente, Polymer inclusion membranes (PIMs) with the ionic liquid (IL) Aliquat 336 as extractant: Effect of base polymer and IL concentration on their physical–chemical and elastic characteristics. *Journal of Membrane Science* (2014) 455, 312–319.
- [6] S. Bahrami, M. R. Yaftian, P. Najvak, L. Dolatyari, H. Shayani-Jam, S. D. Kolev, PVDF-HFP based polymer inclusion membranes containing Cyphos® IL 101 and Aliquat® 336 for the removal of Cr(VI) from sulfate solutions, *Separation and Purification Technology* 250 (2020) 117251.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont abouti à la mise en œuvre d'un nouveau module de contacteur membranaire à plusieurs plaques contenant plusieurs membranes en parallèles. Ce module a été conçu à l'échelle du laboratoire où une installation a été réalisée. Ce module a été utilisé pour l'extraction du Cr (VI) en utilisant trois types de membranes différentes à base de plusieurs polymères à savoir des membranes commerciales à base de PP, des membranes synthétiques à bases depolysulfone (PSF), polyethersulfone (PES) etfluorure de polyvinylidene (PVDF) et des membranes polymères à inclusions PIM à base de PVC/Aliquat-336. Ces membranes ont été caractérisées par différentes techniques de caractérisation.

En premier lieu, les conditions opératoires du module plan ont été déterminées en utilisant les membranes commerciales à base de PP. Les résultats obtenus ont permis d'optimiser certains paramètres à savoir :

- Un débit optimal de 0,28 ml/s pour la phase aqueuse et organique ;
- Un nombre de plaque maximale de 10 qui permet une cinétique d'extraction plus rapide ;
- Une concentration initiale du Cr (VI) de 500 ppm ;
- Une épaisseur de plaques de module de 1 cm.

Afin d'optimiser les paramètres physico-chimiques du système tels que la température, la surface d'échange de la membrane et de la concentration en Aliquat-336 dans la phase organique, un plan factoriel complet a été utilisé. Les résultats ont révélé que :

- L'Aliquat-336 est le paramètre le plus important ;
- Aucun effet d'interaction entre les différents paramètres, dans le domaine d'étude choisi, n'a été observé ;
- Un modèle mathématique de régression linéaire représentant les données expérimentales a été obtenu ;
- Pour une efficacité d'extraction du Cr (VI) de 98,32 %, les valeurs optimales des paramètres sont : une concentration d'Aliquat-336 :10 % (V/V), une surface d'échange de la membrane : 59 cm² et une température de 40 °C.

En deuxième lieu, des membranes asymétriques à base de PSF, PES et PVDF ont été préparées, caractérisées et utilisées pour l'extraction du Cr(VI). Il est à noter que :

- L'analyse MEB montre une structure asymétrique caractérisée par une couche dense à la surface de la membrane supportée par une sous couche macroporeuse sous forme de doigt caractérisées par des formes régulières et parallèles pour le PSF et PES. Dans le cas du PVDF, une structure spongieuse a été obtenue même à faible concentration du polymère ;
- L'épaisseur des membranes augmente en augmentant la quantité du polymère ;
- Les membranes préparées présentent une porosité élevée allant de 73% à 90%, une épaisseur qui varie de 0,105mm à 0,116mm avec un angle de contact aux environs de 80°, un diamètre moyen de pore de l'ordre de 0,02µm pour le PSF et entre 0,1µm à 0,4µm pour le PES et le PVDF. Ces caractéristiques diminuent avec l'augmentation de la concentration du polymère.
- Les tests de perméabilité à l'eau ont révélé des débits faibles entre 43 et 98 l/m² h bar, ce qui confirme le faible diamètre des pores des membranes préparées ;
- La membrane commerciale à base de polypropylène présente des performances plus importantes que les membranes synthétiques. Cependant, ces dernières donnent une meilleure stabilité au système lors de l'extraction du Cr (VI).

En dernier et afin d'élargir les applications du nouveau module, des membranes polymères à inclusion (MPI) à base de PVC/Aliquat-336, à différents rapports de masse (1/0,5, 1/0,75, 1/1), ont été préparées et utilisées pour l'extraction du Cr (VI). Les résultats ont montré que :

- Des membranes non rigides, denses et transparentes, présentant un caractère plastifiant dû à l'ajout du transporteur Aliquat-336 ont été produites ;
- La présence d'Aliquat-336 dans la matrice polymère augmente le caractère hydrophile et l'épaisseur des membranes ;
- Pour une efficacité d'extraction de 93,03 %, les conditions optimales dans la phase sourcesont : 10 ppm de Cr(VI), une température de 20°C et le rapport PVC/Aliquat-336 est égal à 1/0,5.

- Pour un rendement de réextraction de 59,34 %, les conditions optimales sont : une concentration de NaCl de 2M, une température de 50 °C et un rapport PVC/Aliquat-336 égal à 1/1 ;
- Pour les conditions optimales d'extraction, le rendement de réextraction diminue jusqu'à 55,40 %.

En guise de perspective, il est indispensable d'approfondir le travail initié dans cette thèse par :

- L'optimisation des aspects du module membranaire pour le cas des MPI,
- L'application aux entités organiques tels que les colorants ;
- La mise en œuvre d'une installation pilote ;
- L'étude simultanée de l'extraction et la réextraction dans deux modules séparés et parallèles ;
- L'étude des mélanges des ions métalliques ;
- L'utilisation du module dans le cas des rejets industriels.

Annexes



Chromium (VI) removal by Aliquat-336 in a novel multiframe flat sheet membrane contactor

Hassina Semghouni^a, Said Bey^{a,*}, Aberto Figoli^b, Alessandra Criscuoli^b, Mohamed Benamor^a, Enrico Drioli^b

^a *Laboratory of Membrane Processes and Techniques of Separation and Recovery, Faculty of Technology, University of Bejaia, 06000, Bejaia, Algeria*

^b *Institute on Membrane Technology (ITM-CNR), Via P.Bucci 17/C, 87030, Rende, CS, Italy*

ARTICLE INFO

Keywords:

Cr(VI)
Aliquat-336
Multiframe flat sheet module
Membrane contactor
Design of experiment

ABSTRACT

Recently designed, a multiframe flat sheet membrane contactors (MF-FSMC), consisting in ten parallel frames alternating aqueous and organic phase, was successfully used for chromium (VI) removal from aqueous solution. As a result, five chambers contain aqueous phase and the others contain the organic phase. Aliquat-336 was used as a carrier using polypropylene flat sheet membrane for Chromium (VI) removal. The results show that the extraction was more efficient by increasing the inlet chromium concentration and the number of frames but was not affected by the increasing of the thickness of frames (volume of chambers).

To determine the interaction between different parameters, a full factorial design of experiment was used. The results show that the concentration of Aliquat-336 was the most important parameter, decreasing the efficiency of the system when increasing its concentration. Moreover, the temperature and the membrane contact area have a positive effect on the extraction efficiency. However, no interaction effects were found in the chosen interval. The optimal values of different parameters are 10 % for Aliquat-336 concentration, 59 cm² for the membrane contact area and 40 °C for the temperature.

1. Introduction

In view of the need to limit industrial discharges in order to preserve the environment, the number of separation and recovery processes for toxic and valuable species is increasing steadily [1]. One of the most recurrent problems, recently, is heavy metal pollution. These heavy metals are used in many fields and industries like leather tanning, textile industries, electroplating and metal finishing.

Throughout the earth's crust, chromium (Cr) is a metal widely distributed. To greater extent, chromium is released into the environment by human activities (waste incineration, metal industries, burning coal and oil etc), but also by natural process such as volcanic activity and dust from rocks. Under the various states of oxidation that chromium exists, Cr(III) and Cr(VI) appear to be the most predominant and most stable [2]. For organisms, chromium (VI) compounds have been shown to be toxic this includes kidney, liver and gastric damage and the most regularly lung cancer. In the environment, among the main toxic elements found in the samples taken is chromium (VI) [3]. The World Health Organization (WHO) has recommended a limit concentration of chromium (VI) in wastewater less than 0.5 ppm [4].

One of the most common and effective methods for separating and

concentrating metal species such as chromium from aqueous media is liquid liquid extraction [5]. But the latter has several disadvantages such as unloading and flooding which often cause problems as well as the formation of the foam and the stable emulsion [6].

Membrane contactors are a new generation of membrane processes, a useful and very interesting method especially for separation and recovery processes [6]. Their use has spread over a wide range of applications [7–10] that continue to evolve. As an alternative method to liquid liquid extraction, membrane contactors have been proposed as a result of several factors. Among these factors, we can mention their ease of use, their large contact area per unit volume, their low energy consumption [11], the absence of any risk of unloading and flooding, but also reduced solvent hold-up, phase back-mixing, no need for density difference between the phases, easy integration and scal-up direct modular design [7–12].

Flat Sheet Membrane Contactors are used in several operations such as gas-liquid mass transfer, liquid-liquid extraction as well as distillation. The fundamental principle of these contactors is to bring two phases into contact; in liquid-liquid extractions based membrane, aqueous and organic phases are separated by a membrane. The role of the membrane is to avoid the dispersion of one phase in the other. The

* Corresponding author.

E-mail addresses: said.bey@univ-bejaia.dz (S. Bey), a.figoli@itm.cnr.it (A. Figoli).

membrane may be hydrophobic or hydrophilic. The hydrophobic membranes are supposed to block at their surface the polar phase, that is to say the aqueous phase, while the hydrophilic membranes are capable of blocking at their surface the non-polar phase, that is to say the organic phase [13].

Several applications have been reported, like those investigated by Hereijgers et al. [14,15] where Co (II)/Ni(II) were separated using Cyanex 272 as extractant in a flat membrane microcontactor. Bougie et al. [16] used a multi-flat-sheet membrane contactor and an amine solution with and without piperazine, as additive, for the removal of CO₂ from a mixture of CO₂/N₂. Constantinou et al. [17], in co-current flow, stripped acetone from water using a microfabricated membrane gas-liquid membrane contactor and nitrogen as a sweeping gas. Amello et al. [18] were used liquid-liquid membrane contactor for the purification of biodiesel. Hereijgers et al. [19] extracted a benzyl alcohol using water as extractant in order to investigate the efficiency of a multistage counter-current flat membrane microcontactor from n-heptane. Willersinn et al. [20] studied, using a flat sheet membrane contactor, the extraction efficiency of Zn (II) from sulfate solutions with (D2EHPA) diluted in isododecane. Adiche et al. [21] carried out the separation of methanol/water mixture at different concentrations using a new micro-separator based on micro-fluidic systems and membrane sweeping gas distillation as its characteristics. Other studies have been reported, also about the effect of the transmembrane pressure, the shape and the interpillar distance on membrane deflection and mass transfer [14].

Design of experiment (DOE) is one of the most advanced ways that allows, in a short time, to study effects of different factors as well as their interactions [22,23] providing an opportunity to understand the influence of variables on the desired performance of the product [22–25].

The process of extraction of chromium is influenced by many factors. The application of design of experimental to study the factors affecting the extraction of Cr(VI) has been reported by numerous researchers [2,26–28]. Chakraborty et al. [28] used the central design response surface methodology (RSM) to optimize the performance index for the removal of chromium (VI) from aqueous solution using polymer-enhanced ultrafiltration process and polyethyleneimine as chelating agent. The investigation of the influence of the cross-flow rate, the transmembrane pressure, pH and polymer to metal ratio on the solute times rejection were done. As a result, a high performance index (PFI) was obtained for a polymer to metal ratio > 1. In their recent study, Dubey et al. [27] applied box behken design matrix and response surface methodology (RSM) to evaluate the pH, adsorbent dose and initial metal ions concentration on the removal of chromium (VI) over γ -alumina nanoparticle. The results revealed an optimal conditions of pH = 2.03, initial metal concentration of 5 ppm and 0.01 g/ml of adsorbent. Langmuir isotherm and pseudo-second order model describe well the adsorption process. Anupam et al. [29] using the central composite response surface design (RSM) methodology to evaluate the influence of pH, cross flow rate and transmembrane pressure on the removal of chromium (VI) in cross flow nanofiltration from simulated wastewater. The results reveal the rejection of more than 98 % of Cr(VI) by nanofiltration process at the optimal conditions at pH 11 and transmembrane pressure of 10 bar.

In this work, as first step, investigation of some parameters influencing Cr(VI) extraction such as transmembrane pressure, the number of frames in the contactor, the Cr(VI) feed concentration and the volume of chambers of the contactor. A full factorial design of experiment is applied to evaluate the effect of membrane surface, temperature and Aliquat-336 concentration. The effect of different parameters and their interactions has been analysed. Finally, a mathematical model representing the response was found and the optimum value for each parameter was determined based on the maximized response.

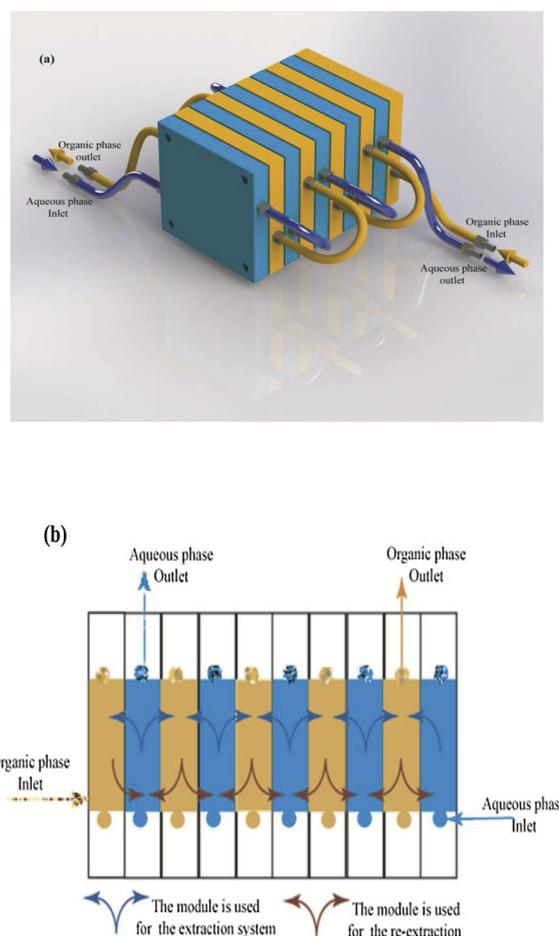


Fig. 1. Overview of the multi-frame flat sheet membrane contactor (MF-FSMC). (a) Experimental set up. (b): set up cross section.

2. Experimental set up and procedure

2.1. Description of the system based on MF-FSMC

Fig. 1 represents a schematic drawing of the novel multiframe flat sheet membrane contactor (MF-FSMC) module designed in lab-scale. The module consists of ten parallel frames, made in Teflon, containing inlet and outlet ports for fluids with a central hole of 29 mm in diameter inducing a chamber of 35 ml corresponding of a total membrane surface of 59 cm² (09 membranes). The first and the last frames, in the module, are simply dug up to the middle. The frames or the chambers are interconnected by tubes and separated by a polypropylene membrane as a contactor (Celgard 2500, porosity: 55 %, thickness 25 μ m; pore diameter 0.209 μ m). To avoid any leakage, the membrane is sandwiched between two polymer gaskets of 1 mm thick; which is introduced between two frames.

As presented in Fig. 1, the organic and aqueous phases circulating in counter-current are alternated which allows a bidirectional extraction and reextraction (under investigation). Frames are made in teflon (thickness: 1 cm, 1.5 cm and 2 cm) containing inlet and outlet ports for the fluid. One chamber was machined in each teflon frame. The diameter of the hole in the chamber was also changed for increasing the total membrane surface up to 560 cm². In the chambers, aqueous and organic phases flow and a polypropylene membrane was sandwiched and used as a barrier between aqueous and organic phases with a contact area, for single membrane, around 6.6 cm². Aqueous and organic flow rates as well as pressure were controlled by two peristaltic pumps (Heidolph pumpDRIVE 5001). The liquid flow passed from the outlet of one membrane to the inlet of another membrane in counter-

current and so on. In order to investigate some parameters such as the volume of the chamber (thickness of the frame) and the contact area, different dimensions of the frames and systems were produced and tested for chromium (VI) removal. Firstly, by varying the thickness of the frames (fixed membrane contact area : 59 cm²), three systems were produced with the following characteristics: A (thickness : 1 cm; chamber volume : 66 cm³) ; B (thickness : 1.5 cm; chamber volume: 99 cm³) and C (thickness : 2 cm; chamber volume: 132 cm³). Secondly, two others systems were prepared by varying the contact area of the membrane (Hole diameter of frames is changed). For the same thickness of the frames (1 cm), characteristics of the module are as following: D (Hole diameter : 5.9 cm, membrane contact area: 246 cm², chamber volume: 141.3 cm³) and F (Hole diameter: 8.9 cm, membrane contact area: 560 cm², chamber volume: 317.92 cm³).

2.2. Experimental procedure

For all experiments, Aliquat-336 ([CH₃(CH₂)₇]₃NCH₃Cl), purchased from ALFA AESAR, kerosene purchased from sigma Aldrich, potassium dichromate (K₂Cr₂O₇) supplied by PROLAB and hydrochloric acid (HCl) purchased from sigma aldrich were used as received. The aqueous and organic phases were prepared at different concentrations. The pH of the aqueous phase solutions was adjusted with HCl (0.1 M) to the desired value (4–6), monitored by a pH meter (HANNA pH 211 micro-processor pH meter). The experiments were carried out by contacting 250 ml of aqueous solution and 200 ml of organic solution at 18 °C ± 1 °C for 6 h via the membrane contactor.

Firstly, the aqueous phase (non wetted phase) was introduced in the module to fill all the desired chambers (05 chambers for aqueous solution). Then, in a counter-current flow, at the other side of the module, the organic phase containing Aliquat-336 modified with 4 % in volume of octanol diluted in kerosene was introduced. All the experiments were carried out at 18 °C ± 1 °C and the phase flow rates were 0.28 ml/s for each phase. In order to investigate the effect of temperature on chromium(VI) removal, aqueous and organic phases were immersed in a thermostatic bath. To analyze the Cr(VI) content, samples were taken from the aqueous solution and analyze by UV–vis spectrophotometer (thermo scientific evolution 220) at 542 nm with diphenyl carbazid solution at 0.25 %. After each experiment, the contactor was cleaned by flushing with distilled water the chamber of aqueous phase and with kerosene on the side of the organic phase to avoid any presence of residual Cr(VI) and Aliquat-336 in the set-up.

2.3. Application of full factorial design

The design of experiments is a useful method to minimize the number of experiments needed and to save time and money by following three essential steps: 1) the most important step is the identification of the independent variables and their fields of study. 2) Once the experimentation is completed and the response is obtained, we start modeling and validation. 3) To finish the optimization of different factors is necessary. [23,30].

Design of experiment was used to identify the critical factors in Cr (VI) extraction with flat sheet membrane contactor. The critical factors chosen were (1) membrane exchange surface; (2) temperature and (3) composition of the organic phase. These factors were used to study the Cr(VI) extraction efficiency. The range for these three factors was selected based on literature works. As per the full factorial design space (using MINITAB 17), a total of 13 experiments were performed. Tables 1 and 2 summarize the experimental conditions and the experimental design.

The coded variables were obtained, from the real variables, using the following equations: $x_i = (X_i - X_0) / \Delta X$, where X_i is an experimental value of the i^{th} variable and X_0 is the value at the center of the field of study [30,31].

Table 1

Experimental conditions of the two level full factorial design of experiment for the extraction of Cr(VI) efficiency with a flat sheet membrane contactor.

Levels	Coded value			Uncoded value		
	Low	Center	high	low	center	high
Parameters						
Membrane contact area (cm ²)	-1	0	1	59	246	560
Temperature (°C)	-1	0	1	20	30	40
Phase organic composition (Aliquat 336 %)	-1	0	1	10	20	30

Table 2

Experimental design and observed and predicted responses with their residuals.

Run Order				E (%)	E(%)	Residual
	S	T	C	Observed	Predicted	
1	-1	-1	1	92.34	92.1985	0.141538
2	0	0	0	93.98	94.2585	-0.278462
3	0	0	0	94.02	94.2585	-0.238462
4	0	0	0	94.00	94.2585	-0.258462
5	1	1	1	90.92	90.7785	0.141538
6	1	1	-1	98.65	98.5085	0.141538
7	-1	-1	-1	96.13	95.9885	0.141538
8	0	0	0	93.96	94.2585	-0.298462
9	1	-1	1	90.71	90.5685	0.141538
10	-1	1	-1	98.71	98.5685	0.141538
11	0	0	0	94.20	94.2585	-0.058462
12	-1	1	1	90.31	90.1685	0.141538
13	1	-1	-1	97.43	97.2885	0.141538

3. Results and discussions

3.1. System stability

The major drawback of the liquid-liquid extraction based membrane is the stability of the system. To avoid any entrainment or dispersion of phases, the impact of aqueous and organic phases flow rates were investigated with different possible combinations. In fact, to maintain the stability of the system, the pressure difference across the membrane is an very important parameter. When the two phases, the wetting phase and the non-wetting phase, are brought into contact, if the wetting phase penetrates and disperses through the membrane pore towards the non-wetting phase, this means that the pressure difference across the membrane is greater than the breakthrough pressure, and when the pressure of the wetting phase is higher than that of the non-wetting phase, the dispersion is also carried out. Consequently, to avoid this phenomenon, the pressure of the wetting phase must be less than that of the non wetting phase but also the pressure difference across the membrane must be less than the breakthrough pressure [14]. To determine the optimal conditions of the system, the impact of the flow rates of both phases on the stability of the system was investigated. For that, a feed phase containing distilled water and organic phase containing kerosene recirculated in a counter current mode. Experiments were conducted by varying a flow rate of the aqueous phase at a fixed flow rate of the organic one and vice-versa. The obtained results are shown in Table 3.

By investigating the variation of flow rate of two phases (Table 3), the results showed an optimal flow rate of 0.28 ml/s for the each phases without registering ΔP across the membrane. We note that a variation of 0.1 bar in the pressure induce a dispersion of the one phase in an other.

3.2. Effect of frames number

The influence of the number of frames was investigated by varying

Table 3

Study of the stability of the system by varying the flow rate of the organic and aqueous phases.

Aqueous flow (ml/s)	Organic flow (ml/s)	Observation (*)
0.5	0.09	+
0.5	0.18	+
0.5	0.28	+
0.5	0.33	-
0.5	0.4	-
0.5	0.5	-
0.67	0.09	+
0.83	0.09	+
0.28	0.09	+
1	0.09	-
1.11	0.09	-

(*) +: no dispersion; -: dispersion.

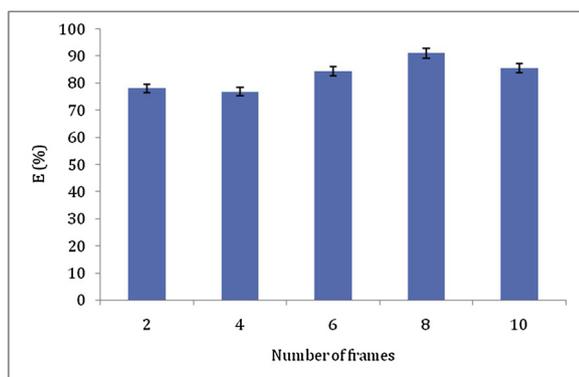


Fig. 2. Effect of the number of plates on the Cr(VI) content in the aqueous feed. [Cr(VI)] = 100 ppm; [Aliquat-336] = 20 % (v/v); $Q_{a,o} = 0.28$ ml/s; $\Delta P_{a,o} = 0$ bar; pH = 4.5; T = 18 °C. Frame Thickness: 1 cm.

them from two (02) to ten (10). For each experiment, the feed phase containing 100 ppm of Cr(VI) at pH = 4.5, and the organic phase (20 % v/v of Aliquat-336 diluted in kerosene) were used. The results are presented in Fig. 2.

By increasing the number of membranes the extraction efficiency increases with time. The maximum yield obtained for a single membrane was 78 % and for seven membranes was 91 % and for nine membranes was 85 %, this indicates that the solution of Cr (VI) is extracted at the maximum at the exit of the seventh membrane. However, the extraction kinetics was faster by increasing the the number of frames. In the literature, Bougie et al. [16] reported the maximum adsorption of CO₂ at the third membrane.

3.3. Initial Cr(VI) concentration

The influence of inlet aqueous phase concentration on the extraction of Cr(VI) was studied by varying the initial concentration of Cr(VI) from 10 ppm to 1000 ppm.

As shown in Figs. 3, the extraction efficiency increased from 10 to 500 ppm, reaching a value of about 95 %. Above 500 ppm, the variation of the efficiency of the system was not significant probably due to the saturation of the membrane pores by the complexes formed at the interface. This slows down the diffusion of species, affecting the renewing of the interface by the fresh organic phase.

3.4. Influence of chamber volume

In order to study the influence of chambers volume contained in the teflon plates, three systems were tested by varying the thickness of the plates (hole diameter of 29 mm) from 1 cm (A) to 1.5 cm (B) and 2 cm (C).

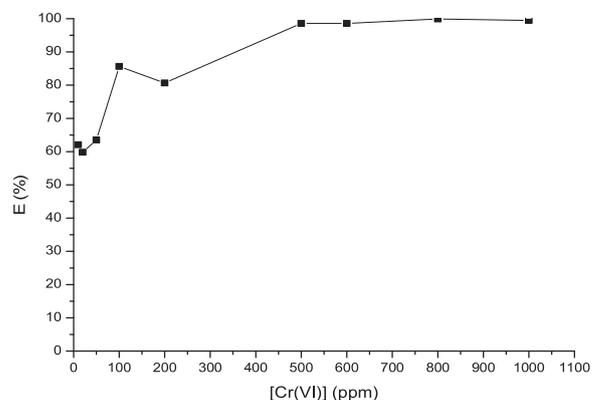


Fig. 3. Effect of inlet aqueous concentration on the Cr(VI) extraction. [Aliquat-336] = 20 % (v/v); $Q_{a,o} = 0.28$ ml/s; $\Delta P_{a,o} = 0$ bar; pH_a = 4.5; T = 18 °C. Time = 360 min; System: A.

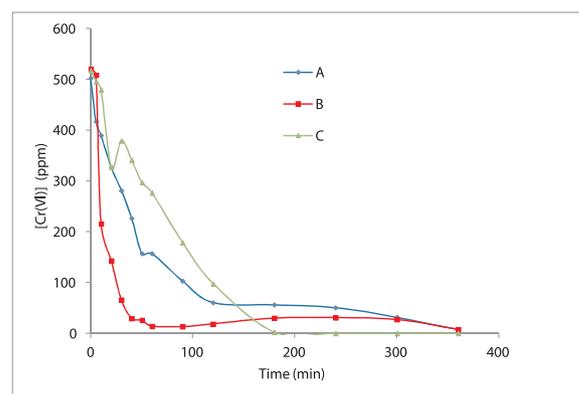


Fig. 4. Effect of volume of plates on the Cr(VI) content in the aqueous feed. [Cr(VI)] = 500 ppm; [Aliquat-336] = 20 % (v/v); $Q_{a,o} = 0.28$ ml/s; $\Delta P_{a,o} = 0$ bar, pH_a = 4.5, T = 18 °C; Systems : A, B and C.

The chambers were filled with the two phases; five chambers for the aqueous phase and five chambers for the organic phase. The flow was counter-current and fixed as before. The UV-vis spectrophotometric analyzes gave the results shown in Fig. 4.

Fig. 4 shows the results of Cr(VI) extraction by the three systems. As it can be seen no significant difference in extraction efficiency was registered. However, the kinetics extraction was better with the system B where the equilibrium time was reached in 30 min while the systems A and C need at least 120 min and 180 min, respectively, to reach equilibrium. This could be explained by the amount of Cr(VI) in the chambers and the diffusivity phenomena of the species to the interface. In fact, thinner is the plate, better is the diffusion from the bulk solution to the membrane interface but with lower amount of Cr(VI) in the chambers (case of system A). However, thicker is the plate (higher volume), higher is the amount of Cr(VI) in the chambers but with low diffusivity of the species from the bulk solution to the interface (case of system C). Based on these results, the system A was chosen for the rest of experiments due to its good kinetics extraction and its compactness.

3.5. Application of full factorial design

3.5.1. Choice of variables affecting the response

The Pareto chart allows the identification and classification of variables according to their degree of importance of their effects on the response [32].

The Fig. 5 shows that the most important parameter is the Aliquat-336 concentration (C) (phase organic composition). Also, we can see that the temperature (T) and the membrane contact area (S) have no significant effects from the extraction efficiency compared to the

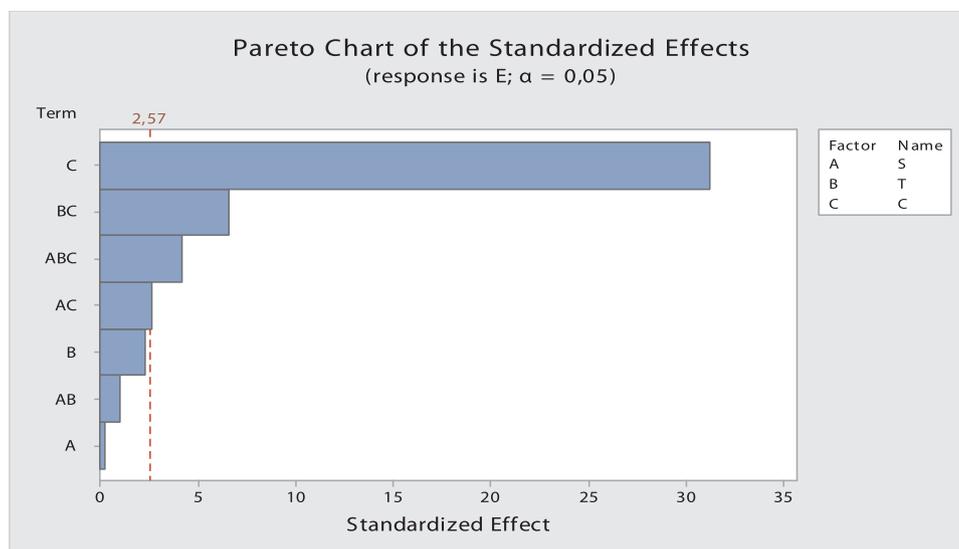


Fig. 5. Pareto chart of the effects for the yield of extraction of Cr(VI) as response.

Aliquat-336 concentration.

3.5.2. Main effect plots and interaction plots

Fig. 6 shows the main effects of the different factors. The results reveal that:

- there is no significant effect of the exchange surface on the extraction efficiency;
- the temperature has a positive effect on the extraction efficiency. By increasing the temperature from 20 °C to 40 °C, it can be seen that the extraction efficiency increases from 94 % to 95 %;
- the Aliquat 336 concentration in the organic phase has a negative effect on the extraction efficiency. This is the most significant effect. By increasing the concentration by 10 % 20 % and 30 % the extraction efficiency decreases from 98 % to 91 %.

According to the literature, extraction efficiency of Cr(VI) by Aliquat 336 increase by increasing its concentration until reaching plateau between 30 % and 50 %. This could be explained by the large

quantity of Aliquat 336 available at the interface which avoids saturation. However, beyond a certain concentration of extractant, the viscosity of the organic solution increases which slowed the diffusion of Cr (VI) at the interface the organic phase-aqueous phase and thus the extraction efficiency [33].

After having interpreted the graphs showing the individual effects of each parameter, it is also necessary to see the interaction between the different parameters. According to the interactions graph (Fig. 7), it is found that, in the range investigated, no significant interaction effects between the different parameters ($S * T$), ($S * C$) and ($T * C$) as a function of the extraction efficiency was detected.

3.5.3. Analysis of variance and polynomial regression

To better identify the objective function, ANOVA is the twelfth step for design of experiment (DOE). It is an experimental method that allows the identification and evaluation the influence of each factor separately [32].

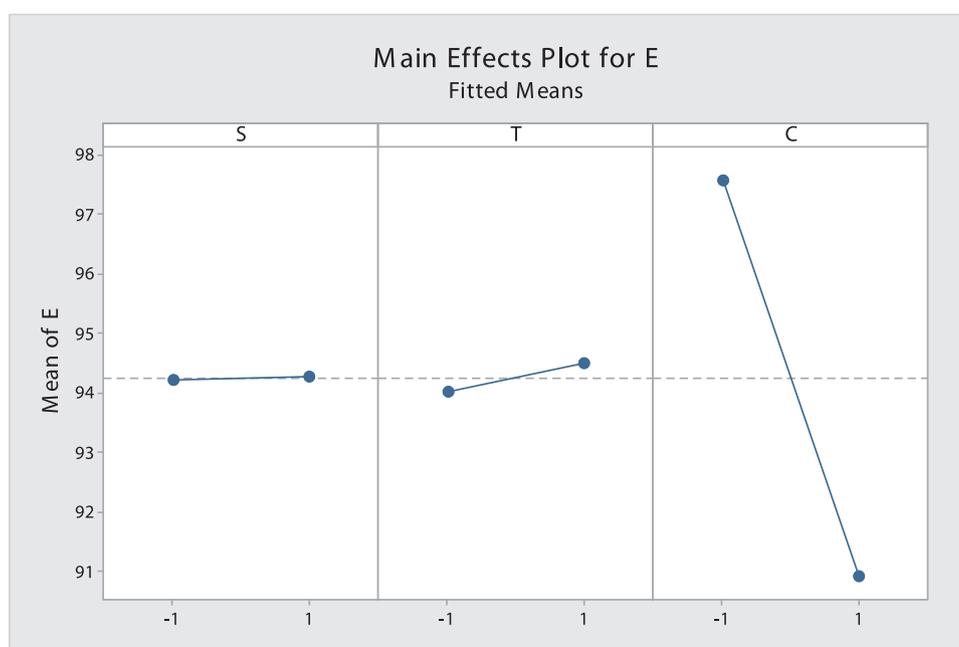


Fig. 6. Main effect plots for the factors for the Cr(VI) extraction.

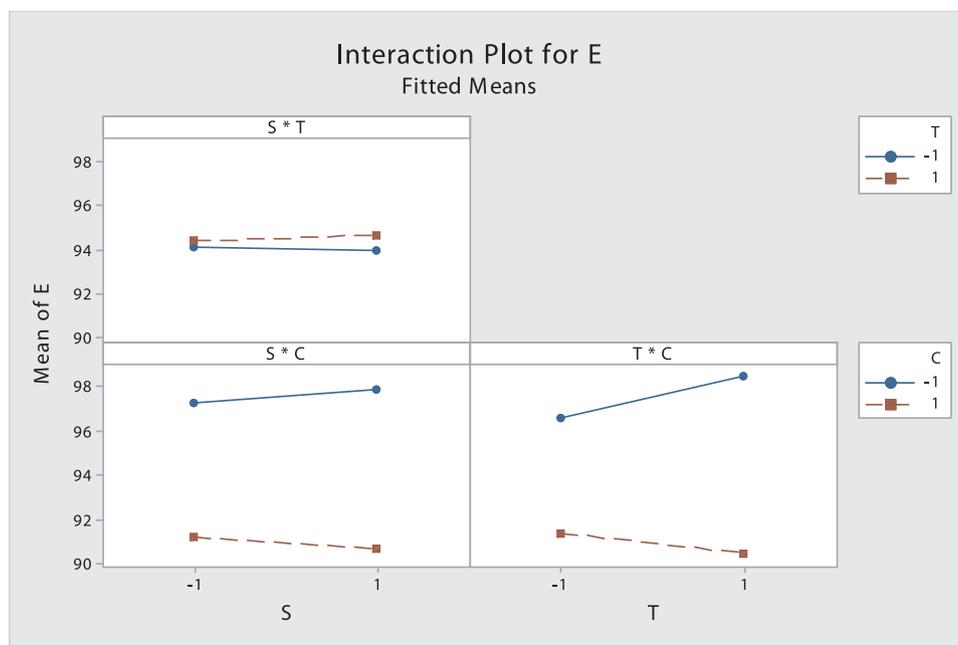


Fig. 7. Interaction plots between different factors for Cr(VI) extraction.

Table 4

Results of the significant test of the factors.

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value	Effect	Coef.
Constant							94.2585
Model	7	95.5106	13.6444	150.28	0.000		
Linear	3	89.2073	29.7358	327.51	0.000		
S	1	0.0061	0.0061	0.07	0.807	0.055	0.028
T	1	0.4900	0.4900	5.40	0.068	0.495	0.248
C	1	88.7112	88.7112	977.06	0.000	-6.660	-3.330
2-Way Interactions	3	4.6833	1.5611	17.19	0.005		
S*T	1	0.0968	0.0968	1.07	0.349	0.220	0.110
S*C	1	0.6385	0.6385	7.03	0.045	-0.565	-0.283
T*C	1	3.9480	3.9480	43.48	0.001	-1.405	-0.702
3-Way Interaction	1	1.6200	1.6200	17.84	0.008		
S*T*C	1	1.6200	1.6200	17.84	0.008	0.900	0.450

Table 5

comparison of Cr(VI) removal by MF-FSMC with some membranes techniques.

Techniques	Organic phase	Efficiency (%)	References.
Cross-flow nano-filtration	/	98.93	[29]
Filtration	/	87 %	[36]
Polymer enhanced ultrafiltration	/	80 %	[28]
Hollow fiber membrane contactor	Aliquat-336	99 %	[33]
Emulsion liquid membranes	Aliquat-336	92.5 %	[31]
Polymeric inclusion membranes	Aliquat-336	99 %	[37]
Multi-frame flat sheet membrane contactor	Aliquat-336	98 %	This work

The terms of the obtained model are subjected to tests for the validation including the exact test of fisher (F value) and the probability of significance (P value) with 95 % of level of confidence [30].

For the validation of the mathematical model, variance analysis (ANOVA) was made for a probability value of significance p-value < 0.05 [34].

Regression Equation in Uncoded Units

$$E = 94.2585 + 0.028 S + 0.248 *T - 3.330 C + 0.110 S*T - 0.283 S*C - 0.702 T*C + 0.450 S*T*C.$$

R^2 is the absolute coefficient of determination. It defines the

percentage of the variability of the dependent variable that is explained by the variation of the independent variables [35].

The analysis of the variance shows whether the effects of the parameters are significant or not. If the value p-value is less than 0.05 then the effect is significant. Table 2 summarizes the significant of the different factors. The results reveals that the factor S and the interaction S * T are the insignificant parameters whereas all others factors and their interactions are significant in our case.

The comparison between the experimental values and the predicted values by the model reveals a good correlation with a correlation coefficient R^2 of 0.995; the value of the residues does not exceed 1. These data show that 99 % of the experimental results are predicted by the mathematical model (tables 4). According to these results, by drawing the graph of the predicted values of the response as a function of that observed experimentally should shows that all the points are aligned and falls almost on the straight line. This explains a normal distribution of all the points and that the deviation between the observed values and those predicted is negligible.

DF : Degree of Freedom ; SS : Sum of Square ; MS : Mean Square

A small p-value and a large F indicate that the corresponding variables are significant [30].

The sign of coefficients induces the way that influencing the response. In fact, the positive sign indicates that shifting from the low value to the high value, factor influences positively the response, and

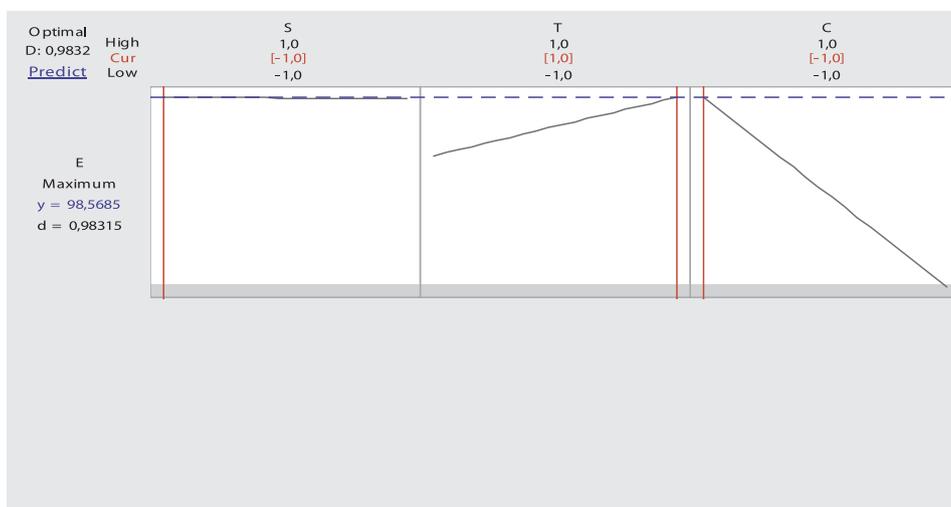


Fig. 8. optimisation of the experimental factors which maximize the Cr(VI) extraction.

the negative sign of the coefficient indicates that changing the factor from low value to high value affects the response negatively [34].

3.5.4. Optimization

The optimization of the different factors by the two-level full factorial design of experiment consists in determining the optimal values of the various factors which maximizes the response, thus giving a maximum Cr (VI) extraction yield (Table 5).

Fig. 8 shows the optimal values for the different parameters estimated by the Minitab 17 software which gives a maximum yield of Cr (VI) extraction of 98.32 % corresponding to the desirability of 0.98315. The optimization shows that the surface must be at its minimum value 59 cm², the temperature is expected to increase the extraction yield and should be at its maximum value of 40 °C and the concentration of Aliquat-336 which was determined as the most important parameter in our study, must be at its lower value of 10 % (v / v). It is shown that when the value of the desirability is high and approaches 1, the response is better and also the efficiency of the system and approaches the target response.

4. Conclusion

A multiframe flat sheet membrane contactor, containing several Teflon plates, has been designed and successfully applied for Cr(VI) extraction using Aliquat336 and polypropylene membranes. A preliminary investigation of some parameters was done and gives a flow rate of 0.28 ml/s of the aqueous and organic phases, chromium concentration of 500 ppm and frames thickness of 1 cm. By using a full factorial design of experiment method the temperature, the membrane contact area and Aliquat336 concentration were investigated and optimized. The results revealed that Aliquat 336 is the most important parameter and no interaction effects of different parameters in the chosen interval and a linear regression mathematical model was obtained representing the experimental data. For an optimal value of extraction efficiency of Cr(VI) of 98.32 %, in the designed module, the optimized values of the parameters are: Aliquat-336 concentration 10 % (V/V), membrane contact area : 59 cm² and temperature at 40 °C.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- [1] O. Arous, A. Gherrou, H. Kerdjoudj, Removal of Ag(I), Cu(II) and Zn(II) ions with a supported liquid membrane containing cryptands as carriers, *Desalination* 161 (2004) 295–303.
- [2] F. Hernandez, F. Séby, S. Millour, L. Noël, T. Guérin, Optimization of selective alkaline extraction for Cr(VI) determination in dairy and cereal products by HPIC-ICPMS using an experimental design, *Food Chem.* 214 (2017) 339–346.
- [3] C.P. Mane, S.V. Mahamuni, S.S. Kolekar, S.H. Han, M.A. Anuse, Hexavalent chromium recovery by liquid–liquid extraction with 2-octylaminopyridine from acidic chloride media and its sequential separation from other heavy toxic metal ions, *Arab. J. Chem.* 9 (2) (2016) 1420–1427.
- [4] I. Polowczyk, B.F. Urbano, B.L. Rivas, M. Bryjak, N. Kabay, Equilibrium and kinetic study of chromium sorption on resins with quaternary ammonium and N-methyl-D-glucamine groups, *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 395–404.
- [5] B. Wionczyk, W. Apostoluk, W.A. Charewicz, Solvent extraction of chromium (III) from spent tanning liquors with Aliquat 336, *Hydrometallurgy* 82 (2006) 83–92.
- [6] J. Hereijgers, T. Breugelmans, W. De Malsche, Breakthrough in a flat sheet membrane microcontactor, *Chem. Eng. Res. Des.* 94 (2015) 98–104.
- [7] C.-D. Ho, L. Chen, Li-Chen, J.-W. Liou, Li-Y. Jen, Theoretical and experimental studies of CO₂ absorption by the amine solvent system in parallel-plate membrane contactor, *Sep. Purif. Technol.* 198 (8) (2016) 128–136.
- [8] D.G. Bessarabov, E.P. Jacobs, R.D. Sanderson, I.N. Beckman, Use of non porous polymeric flat-sheet gas-separation membranes in a membrane-liquid contactor : experimental studies, *J. Memb. Sci.* 113 (1996) 275–284.
- [9] A.E. Tugtas, Recovery of volatile fatty acids via membrane contactor using flat membranes: experimental and theoretical analysis, *Waste Manag.* 34 (2014) 1171–1178.
- [10] D. Tong, X. Wang, M. Ali, C.Q. Lan, Y. Wang, E. Drioli, Z. Wang, Z. Cui, Preparation of Hyflon AD60/PVDF composite hollow fiber membranes for vacuum membrane distillation, *Sep. Purif. Technol.* 157 (2016) 1–8.
- [11] O.N. Ata, S. Colak, Modelling of zinc transport through a supported liquid membrane, *Hydrometallurgy* 80 (2005) 155–162.
- [12] J.G. Crespo, I.M. Coelho, R.M.C. Viegas, *Membrane Contactors : Membrane Separations*. Universidade Nova De Lisboa, Academic press, Monte de Caparica, Portugal, 2000.
- [13] E. Drioli, A. Criscuoli, E. Curcio, *Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities*. ISBN: 0-444-52203-4, Membrane Science and Technology Series, 11, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [14] J. Hereijgers, T. Breugelmans, W. De Malsche, Membrane deflection in a flat membrane microcontactor : experimental study of spacer features, *J. Memb. Sci.* 504 (2016) 153–161.
- [15] J. Hereijgers, T. Vandermeersch, N. Van Oeteren, T. Breugelmans, W. De Malsche, Separation of Co(II)/Ni(II) with cyanex 272 using a flat membrane microcontactor : stripping kinetics study, upscaling and continuous operation, *Chem. Eng. Res. Des.* 111 (2016) 305–315.
- [16] F. Bougie, I. Iliuta, M.C. Iliuta, Flat sheet membrane contactor (FSMC) for CO₂ separation using aqueous amine solutions, *Chem. Eng. Sci.* 123 (2015) 255–264.
- [17] A. Constantinou, F. Ghiotto, K.F. Lam, A. Gavrilidis, Stripping of acetone from water with micro-fabricated and membrane gas-liquid contactors, *Analyst* (2014) 139–266.
- [18] A. Amelio, L. Loise, R. Azhandeh, S. Darvishmanesh, V. Calabro, J. Degève, P. Luis, B. Van der Bruggen, Purification of biodiesel using a membrane contactor : liquid-liquid extraction, *Fuel Process. Technol.* 142 (2016) 352–360.
- [19] J. Hereijgers, N. Van Oeteren, J.F.M. Denayer, T. Breugelmans, W. De Malsche, Multistage counter-current solvent extraction in a flat membrane microcontactor, *Chem. Eng. J.* 273 (2015) 138–146.
- [20] S. Willersinn, H.-J. Bart, Reactive mass transfer in a membrane-based

- microcontactor, Chem. Eng. Process. 95 (2015) 186–194.
- [21] C. Adiche, K. Sundmacher, Experimental investigation on a membrane distillation based micro-separator, Chem. Eng. Process. 49 (2010) 425–434.
- [22] P.B. Nalawade, A.K. Gajjar, Microencapsulation of lutein extracted from marigold (*Tagetes erecta* L.) using full factorial design, J. Drug Deliv. Sci. Technol. 33 (2016) 75–87.
- [23] K. Anupam, Deepika, V. Swaroop, P.S. Lal, Antagonistic, synergistic and interaction effects of process parameters during oxygen dilynification of *Melia dubia* kraft pulp, J. Clean. Prod. 199 (2018) 420–430.
- [24] S. Flick, M. Schwager, E. McCarthy, W. Mérida, Design experiment to characterize PEMFC material properties and performance, J. Appl. Energy 129 (2014) 135–146.
- [25] N. Chemkouri, A. Niazi, V. Zare-Shahabadi, Development of a novel pH sensor based upon Janus green B immobilized on triacetyl cellulose membrane : experimental design and optimization, Spectrochimica acta part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy 156 (2016) 105–111.
- [26] K. Anupam, S. Dutta, C. Bhattacharjee, S. Datta, Adsorptive removal of chromium (VI) from aqueous solution over powdered activated carbon: optimization through response surface methodology, Chem. Eng. J. 173 (2011) 135–143.
- [27] S. Dubey, S.N. Upadhyay, Y.C. Sharma, Optimization of removal of Cr by -alumina nano-adsorbent using response surface methodology, Ecol. Eng. 97 (2016) 272–283.
- [28] S. Chakraborty, J. Dasgupta, U. Farooq, J. Sikder, E. Drioli, S. Curcio, Experimental analysis, modeling and optimization of chromium (VI) removal from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration, J. Memb. Sci. 456 (2014) 139–154.
- [29] K. Anupam, J. Sikder, S. Pal, G. Halder, Optimizing the cross-flow nanofiltration process for chromium (VI) removal from simulated wastewater through response surface methodology, Environ. Prog. Sustain. Energy 34 (5) (2015) 1332–1340.
- [30] A.A.-H. Amjed, H.F. Abbas, W.M.A. Wan Daud, Hydrogen production via decomposition of methane over activated carbons as catalysts : full factorial design, Int. J. Hydrogen Energy 39 (2014) 7004–7014.
- [31] M. Rajasimman, R. Sangeetha, Optimization of process parameters for the extraction of chromium (VI) by emulsion liquid membrane using response surface methodology, J. Hazard. Mater. 168 (2009) 291–297.
- [32] L. Bahloul, F. Bendebane, M. Djenouhat, H. Meradi, F. Ismail, Effects and optimization of operating parameters of anionic dye extraction from an aqueous solution using an emulsified liquid membrane : application of design of experiments, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 59 (2016) 26–32.
- [33] S. Bey, A. Criscuoli, S. Simone, A. Figoli, M. Benamor, E. Drioli, Hydrophilic PEEK-WC hollow fibre membrane contactors for chromium (VI) removal, Desalination 283 (2011) 16–24.
- [34] L. Azouz, F. Dahmoune, F. Rezgui, C. G'sell, Full factorial design optimization of anti-inflammatory drug release by PCL-PEG-PCL microspheres, Mater. Sci. Eng. C 58 (2016) 412–419.
- [35] S. Benredouane, T. Berrama, N. Doufene, Strategy of screening and optimization of process parameters using experimental design : application to amoxicillin elimination by absorption on activated carbon, Chemom. Intell. Lab. Syst. 155 (2016) 128–137.
- [36] M. Kazemi, M. Jahanshahi, M. Peyravi, Hexavalent chromium removal by multi-layer membrane assisted by photocatalytic couple nanoparticle from both permeate and retentate, J. Hazard. Mater. 344 (2018) 12–22.
- [37] F. Sellami, O. Kebiche-Senhadjia, S. Marais, N. Couvrat, K. Fatyeyeva, Polymer inclusion membranes based on CTA/PBAT blend containing Aliquat 336 as extractant for removal of Cr(VI): efficiency, stability and selectivity, React. Funct. Polym. 139 (2019) 120–132.

Article

Chromium(VI) Removal by Polyvinyl Chloride (PVC)/Aliquat-336 Polymeric Inclusion Membranes in a Multiframe Flat Sheet Membrane Module

Hassina Semghouni ¹, Said Bey ^{1,*}, Alberto Figoli ^{2,*}, Alessandra Criscuoli ², Francesca Russo ², Benamor Mohamed ¹ and Enrico Drioli ²

¹ Laboratory of Membrane Processes and Techniques of Separation and Removal, Faculty of Technology, Bejaia University, Bejaia 06000, Algeria

² Institute on Membrane Technology (ITM-CNR), Via P.Bucci 17/C, 87036 Rende (CS), Italy

* Correspondence: said.bey@univ-bejaia.dz (S.B.); a.figoli@itm.cnr.it (A.F.)

Received: 7 June 2019; Accepted: 22 July 2019; Published: 25 July 2019

Abstract: A new multiframe flat sheet membrane contactor module containing several flat membranes was designed and implemented. Each frame contains a chamber (central hole) in which the feed and the receiving phases are put in contact with polyvinyl chloride (PVC)/Aliquat-336 polymeric flat sheet membranes for Cr(VI) removal from aqueous solutions (feed phase). To evaluate the efficiency of the system, the experimental design methodology was used to analyze the effect of temperature (T, °C), PVC/Aliquat-336 ratio, and Cr (VI) concentration in the feed phase and the concentration of sodium chloride (NaOH-NaCl) in the receiving phase. Two representative mathematical models of the two responses (extraction and back-extraction) were respectively obtained. A good correlation between the experimental results and those predicted ($R_s^2 = 97.77$ and $R_R^2 = 97.87$) was achieved, allowing the optimization of the different factors selected for each response, separately. The proposed system showed a good separation performance, leading to Cr(VI) extractions up to 93% when working at the optimized operating conditions.

Keywords: multiframe membrane module; PVC; Aliquat-336; Cr(VI); experimental design

1. Introduction

Membrane contactors are widely used for separating and recovering pollutant species, especially in trace amounts [1–3]. In recent years, polymer inclusion membranes (PIMs) have attracted a lot of interest in a wide range of separation process, and they have grown in popularity, especially for small organic compounds [4] and metal ion separation from aqueous solutions [5,6], such as chromium [7], aluminum [8], Au(III) [9], copper (II) [10], zinc [11], cadmium [12], cobalt [13], and lead [14]. Moreover, PIMs have reached the agricultural sector for the extraction of pesticides that, due to their toxicity, pose a great risk to human health [15]. The first use of PIMs has been suggested more than 50 years ago and considered both liquid and dense membranes [16–18]. In the literature, in fact, scientists classified them in the category of liquid membranes while others hesitate between liquid and solid. PIMs are essentially composed of a polymer dissolved in a suitable solvent; the carrier (liquid phase) is added and physically trapped in the membrane matrix providing significant stability compared to other liquid membranes [19]. Most PIMs contain a plasticizer or modifier for an appropriate separation or specific application. These membranes became attractive in separation processes and presented an alternative technique for solvent extraction. They are considered environmentally friendly and economic because of the simple procedure for their preparation and the very low amount of solvent and extractant used [18,20–24]. In general, polyvinyl chloride (PVC) and cellulose triacetate (CTA) were used as basic materials

[25–30]. The removal of chromium(VI) from industrial effluents and contaminated waters is very important because of its high toxicity and impact on both human health and the environment. Chromium (VI) extraction has been widely investigated using PIM, and the most used devices have been double compartment or microdevices [18,25,31,32]. All systems investigated by researchers have been double cell systems or microsystem channels. Pandey et al. [33] reported the extraction of Cr(VI) by polymeric inclusion membranes based on CTA and Aliquat-336; a high permeability combined with stability, comparable to supported liquid membrane, was observed. Similar results were obtained by Kozłowski et al. [34] in their comparative study between supported liquid membranes SLM and PIMs using CTA and Aliquat-336 as carriers. Kebiche-Senhadji et al. [35] reported a high stability of PIMs based on CTA/Aliquat-336 for Cr(VI) transport in a double cell system, with a constant permeability coefficient after 12 cycles of use. A comprehensive review on PIM applications and the systems used is reported by Almeida [18].

In the present work, for the first time, a multiframe flat sheet membrane module was designed and used for the extraction of Cr(VI) containing a series of chambers alternating feed and receiving phases. With respect to the systems reported in the literature, the multiframe module is an example of a compact design that could be adopted to scale up the technique. To optimize the efficiency of the system, design of experiment (DOE) has been used to evaluate all parameters of the system and their interactions. In particular, for the first time, DOE was used for investigating parameters of polymeric inclusion membranes in a multiframe plates module. This methodology allows to reduce the number of experiments, which avoids product waste and loss of time [36–38].

2. Materials and Methods

2.1. Experimental Apparatus

In this study, a new membrane module was used. The module, called a multiframe flat sheet membrane contactor, consisted of eight flat Teflon frames with dimension of 7×7 cm. Each frame had a 29 mm central hole, ≈ 1 cm thick, corresponding to ≈ 6.6 cm² membrane area as a chamber where the solutions flow, and lateral, small 3 mm holes for feeding and exiting solutions. No spacers were used in the channels. The clamping of frames was ensured by four threaded rods. Between two frames, a flat sheet membrane sandwiched between two plastics gaskets separated the two phases: feed (F) phase and receiving (R) phase. The system was fed in counter-current mode and the phases were recirculated at a flow rate of 0.3 mL/s by using a peristaltic pump, flowing from the outlet of one frame to the inlet of the following frame (Figure 1). The operating temperatures were controlled by thermostatic bath. Table 1 summarizes the experimental conditions of all the experiments.

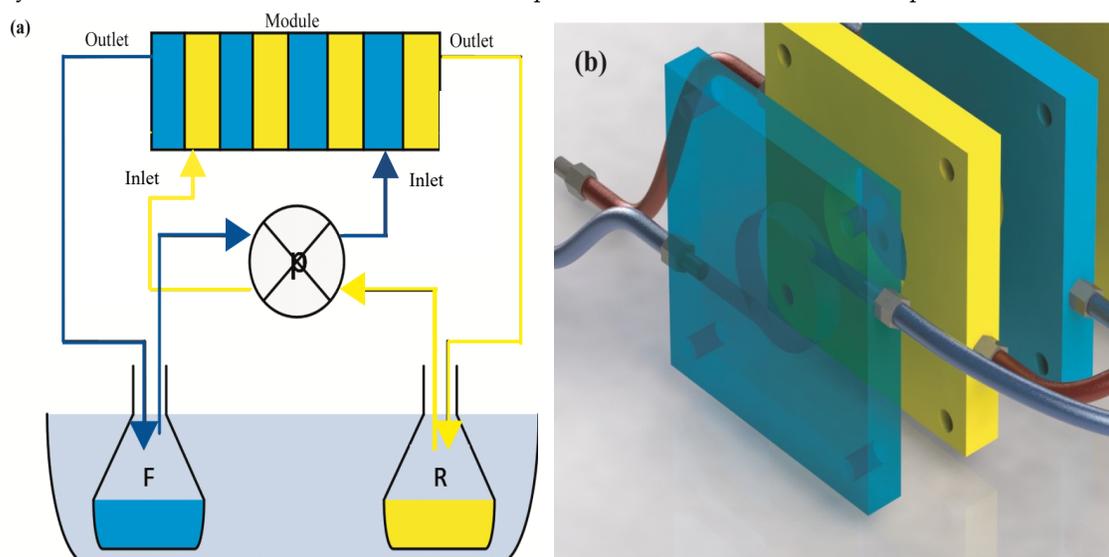


Figure 1. Simplified scheme of the experimental set up (a) and frames (b).

Table 1. Experimental conditions.

Number of frames	Number of membranes	Type of membranes	Feed phase composition	Receiving phase composition	ΔP (bar)	Temperature ($^{\circ}C$)	Flow (mL/s)
8	7	Polyvinyl chloride (PVC)/Aliquat-336	Cr(VI)	NaOH-NaCl	0	20, 30, 50	0.3

2.2. Reagents

PVC (Solvin, BASF, Hannover, Germany, $M = 233,000$ g/mol, $d = 1.2$ kg/L) was used as base polymer, tetra hydrofuran THF (Biochem Chemopharma, Cosne sur Loire, France, $d = 0.886$ – 0.889 kg/L) was used as a solvent for PVC, and tricaprilmethylammonium (Aliquat-336) (Sigma Aldrich, Darmstadt, Germany, $M = 404.17$ g/mol, $d = 0.884$ kg/L, assay = 99) was used as carrier.

Potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$) (Prolab, Fontenaysous-Bois, France, $M = 294.18$ g/mol, assay = 98%) was used for preparing the aqueous feed solutions of different concentrations. NaOH (Biochem Chemopharma, Montreal, QC, Canada, assay = 97%) and NaCl (Labosi, Elancourt, France, $M = 85.44$ g/mol, assay = 99%) were used to prepare NaOH-NaCl solutions (0.1–1 M) and (0.1–2 M) as a receiving phase.

2.3. Membrane Preparation and Testing

The inclusion polymer membranes were prepared by the solvent evaporation technique. An amount of the polymer (0.4 g) was dissolved in the THF. After complete dissolution, a homogeneous solution was obtained, and Aliquat-336 was added at different ratios (1/0.5, 1/0.75, and 1/1). Homogeneous solutions were kept under low agitation for 1 h to eliminate air bubbles (degassing time). Finally, the polymeric solutions were poured into a 9 cm diameter Petri dish for solvent evaporation for 24 h. In order to get a smooth surface and dense membrane without any defects, the solvent was evaporated slowly by covering the Petri dish with a lid. The produced membranes were washed with distilled water for further characterization. For this purpose, several techniques were used, such as scanning electron microscopy (SEM) (Zeiss- EVO-Ma10, Oerzen, Germany), infrared spectroscopy (Nicolet iN10 710, Waltham, USA), and contact angle (CAM 100, Nordtest Srl, Serravalle Scrivia, Italy). In addition to the above characterization techniques, to better understand the membrane properties, it was important to carry out both thermal and mechanical tests. However, in this preliminary investigation, no thermal analysis was made, considering that the produced membranes were used up to $50^{\circ}C$, in order to avoid any evaporation of aqueous solutions and concentrations of species, as well as loss of Aliquat-336. Also, no mechanical tests were carried out due to the small size of the membrane samples sandwiched between frames and to the low (atmospheric) operating pressures. The produced membranes were sandwiched between each two frames making a total of seven (07) membranes for eight (08) frames. After module preparation, the feed and receiving phases were fed at 0.3 mL/s and the desired temperature in a counter-current mode by a peristaltic pump, filling the chambers inside the frames. Samples were taken from the two phases to analyze the Cr(VI) content.

2.4. Application of Design of Experiment (DOE)

Chromium (VI) extraction by PIMs based on PVC/Aliquat-336 was carried out using the design of experiment methodology (DOE) with MINITAB 17. The aim of this study was to evaluate the effects of the different parameters as well as the possible interactions that may exist among these operating parameters. For that, a two-level 2^n full factorial design of experiments was first constructed to visualize the effects of the factors and their interactions on the extraction and back-extraction efficiency of Cr(VI), where $n =$ number of factors under verification (here $n = 3$). Thus, the total number of experiments required to study each response was eight (8). Two responses were chosen: the extraction efficiency of Cr(VI) in the source (feed) phase and the back-extraction efficiency of Cr(VI) in the receiving phase. Tables 2 and 3 show the selected range for feed and

permeate phases factors, respectively. The chosen parameters are the most investigated and influential for extraction and back-extraction of Cr(VI) in double-cell systems. Their maximum and minimum level were chosen from what is reported in the literature [33,35,39].

Table 2. Feed phase factors and fields of study.

Factor	Names	Low Level	High Level
[Cr(VI)] (ppm)	A	10	50
Temperature (°C)	B	20	50
[Aliquat-336] (%)	C	50	100

Table 3. Receiving phase factors and fields of study.

Factor	Names	Low Level	High Level
Temperature (°C)	A	20	50
Aliquat-336 (%)	B	50	100
[NaCl] (M)	C	1	2

3. Results and Discussion

3.1. Membrane Characterization

3.1.1. Scanning Electron Microscopy (SEM)

Figure 2 shows the morphology of the membranes observed by SEM. The top and bottom images of all membranes revealed a smooth and homogeneous surface without any apparent porosity. The cross section showed a homogeneous, dense structure without any porosity. This could be explained by the solvent evaporation techniques, which usually lead to a dense membrane structure. An unexpected result was the brightness of the cross-section of the membranes probably due to the presence of Aliquat-336 in its liquid form. This is in contrast with some results in the literature where some dark regions, referring to the polymer matrix, are distinguished in the membrane matrix [40].

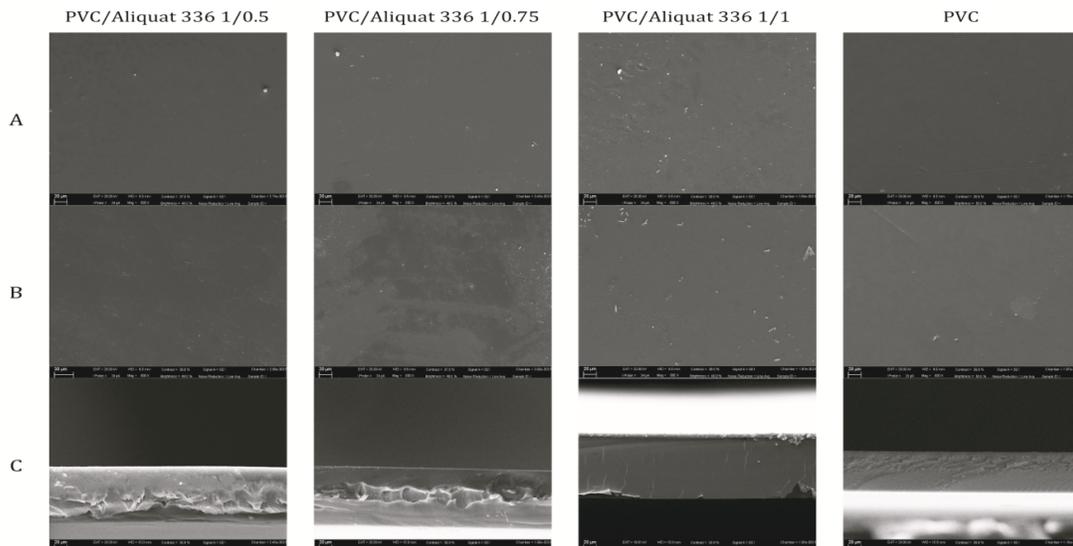


Figure 2. Scanning electron microscopy (SEM) images of the prepared membranes: (A) top surface, (B) bottom surface, and (C) cross-section.

3.1.2. Infrared (IR) Spectrophotometry

In order to confirm incorporation of the Aliquat-336 carrier in the membrane matrix, an infrared analysis was performed for the virgin membrane and those containing the carrier at different amounts.

The results of the different absorption bands are presented in Figure 3.

With regard to the absorption bands of the PVC polymer, no modification in the polymer chain after the addition of the carrier was noticed. On the other hand, on the membranes containing the carrier, a new absorption band located between 3000 and 3500 cm^{-1} was observed. By increasing the content of Aliquat-336, the intensity of the C–N band increased mainly at 3450 cm^{-1} , at which no band exists in pristine PVC. This can be attributed to the CN group, which is a characteristic group of the Aliquat-336 carrier and, therefore, confirms its physical immobilization in the membrane matrix without the modification of the main absorption bands characteristic of the PVC polymer. Moreover, a distinct peak at 1600 cm^{-1} appeared, increasing in intensity at higher Aliquat-336 contents in the membrane. This was attributed to the vibration of ammonium groups of Aliquat-336. A weak band at 2250 cm^{-1} was also observed for the PVC/Aliquat membranes, confirming the existence of quaternary ammonium groups of Aliquat-336. Similar results were reported by Ranjbari et al. [41], confirming the formation of positive charges (NH_3^+) on the chitosan matrix. The comparison of FTIR spectra of the produced membranes showed no band displacement, assuming that Aliquat-336 is still free, and no interaction between the additive and the polymer occurs.

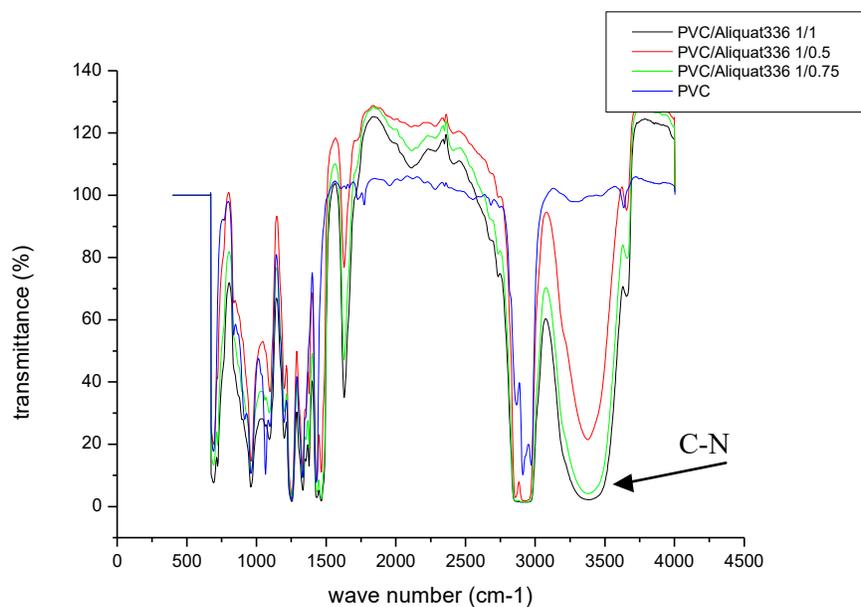


Figure 3. Infrared spectrum of the prepared membranes: PVC; PVC/Aliquat: 1/0.5; PVC/Aliquat: 1/0.75; and PVC/Aliquat: 1/1.

3.1.3. Membrane Thickness and Contact Angle

Figure 4 shows the results of membrane contact angle (Figure 4a) and thickness (Figure 4b) measurements with and without the addition of the Aliquat-336 carrier.

According to Figure 4a, the contact angle of the membranes decreased by increasing the content of Aliquat-336 in the polymeric solution. This could be explained by the presence of the ammonium groups in Aliquat-336 that confer a hydrophilic character. Similar results were found by Nasser et al. [39] and Vazques et al. [42]. Figure 5 shows a photo of the water contact angle WCA measurement for the membrane at 1/0.75 PVC/Aliquat-336 ratio. The addition of Aliquat-336 did not significantly affect the thickness value, and an increase was observed only for a PVC/Aliquat-336 ratio of 1/1

(Figure 4b). This could be attributed to the swelling of the polymer matrix at high Aliquat-336 contents that finally affected the thickness of membranes.

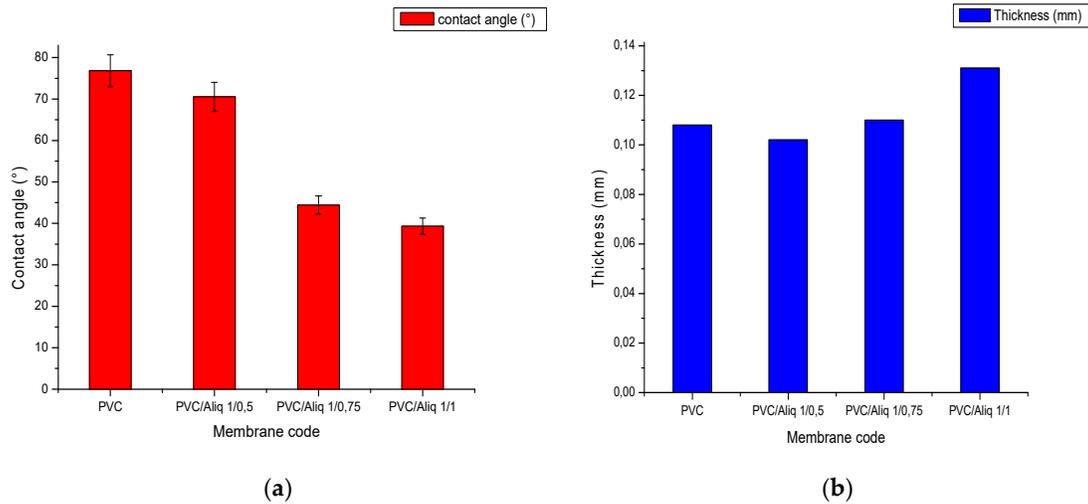


Figure 4. (a) PVC/Aliquat-336 membrane contact angle; (b) PVC/Aliquat-336 membrane thickness.

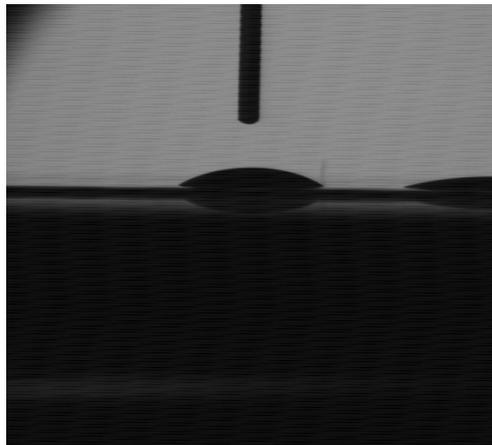


Figure 5. Photo of the water contact angle WCA measurement for the membrane at 1/0.75 PVC/Aliquat-336 ratio.

3.2. Design of Experiment (DOE)

The different factors and their low- and high-level values were uploaded into the software MINITAB 17, which provided the following test matrix for the feed and the receiving phases (see Tables 4 and 5, respectively). In Tables 4 and 5, the experimental and the predicted yields are also listed. A total of 13 experiments were made, since 5 tests were added around the central point to minimize the error.

Table 4. Feed phase matrix of experiments.

Run Order	Center Pt	[Cr(VI)]	[Aliquat-336]	T	Yield S Experimental (%)	Yield S Predicted (%)	Residuals
1	0	0	0	0	88.38	87.03	1.34
2	1	-1	-1	1	75.08	75.64	-0.55
3	1	1	1	1	89.02	89.58	-0.55
4	1	-1	-1	-1	92.47	93.03	-0.55
5	0	0	0	0	87.84	87.03	0.81
6	0	0	0	0	87.74	87.03	0.71
7	1	1	1	-1	89.62	89.62	90.18
8	1	-1	1	1	89.58	89.58	90.13
9	0	0	0	0	87.83	87.03	0.80
10	1	1	-1	-1	89.49	90.04	-0.55
11	0	0	0	0	87.79	87.03	0.76
12	1	1	-1	1	88.34	88.89	-0.55
13	1	-1	1	-1	78.18	78.73	-0.55

Table 5. Receiving phase matrix of experiments.

Run Order	Center Pt	[NaCl]	[Aliquat-336]	T	Yield R Experimental (%)	Yield R Predicted (%)	Residuals
1	0	0	0	0	40.76	43.87	-3.10
2	0	0	0	0	42.66	43.87	-1.20
3	1	1	-1	1	50.48	49.60	0.87
4	0	0	0	0	43.17	43.87	-0.70
5	1	1	-1	-1	44.68	43.80	0.87
6	1	-1	1	-1	28.71	27.84	0.87
7	0	0	0	0	42.86	43.87	-1.0
8	1	-1	-1	1	48.08	47.20	0.87
9	1	-1	-1	-1	28.88	28.00	0.87
10	1	-1	1	1	41.53	40.65	0.87
11	0	0	0	0	42.87	43.87	-1.0
12	1	1	1	-1	55.40	54.52	0.87
13	1	1	1	1	60.21	59.34	0.87

3.2.1. Pareto Chart

The Pareto chart is a useful tool to identify the most important factors that influence the response. For the feed phase (Figure 6), the most influential factor was the interaction between the Aliquat-336 concentration and the temperature, followed by the interaction between the Cr(VI) concentration, the Aliquat-336 concentration, and the temperature, and, finally, the Cr(VI) concentration. Anupam et al. [43] reported in their study that 100% of Cr(VI) can be achieved at pH 2 and 2 g·L⁻¹ of powdered activated carbon. Their analysis of the Pareto chart shows that quantity-activated carbon was the most influencing factor of the system. Similar outcomes were obtained by Ben Khalifa et al. [44] using biosorbents based on orange peels, which could be explained by the increase in the number of active sites on the surface.

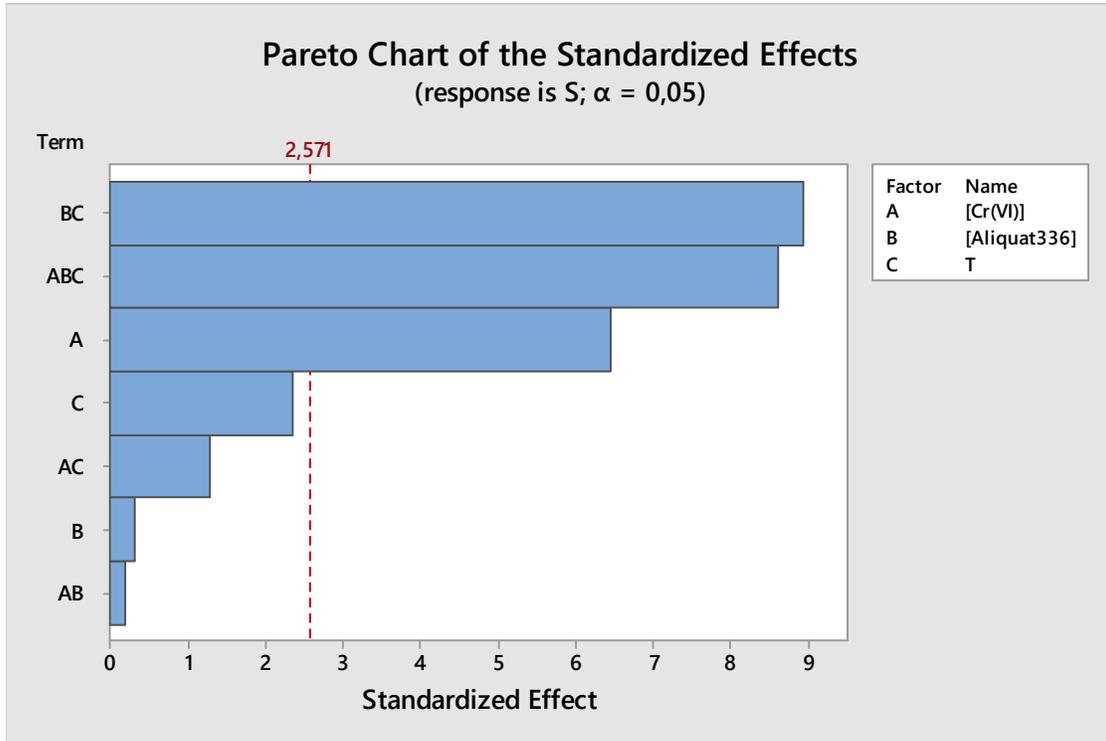


Figure 6. Feed phase Pareto chart of standardized effect.

From Figure 7, the most important factors influencing the back-extraction efficiency of Cr(VI) in the receiving phase were the NaCl concentration, the temperature, the [NaCl] * [Aliquat-336] interaction, and, finally, the [NaCl] * T interaction. However, [Aliquat-336], the [Aliquat-336] * T interaction, and the [NaCl] * [Aliquat-336] * T interaction had a weak effect on the Cr(VI) back-extraction efficiency.

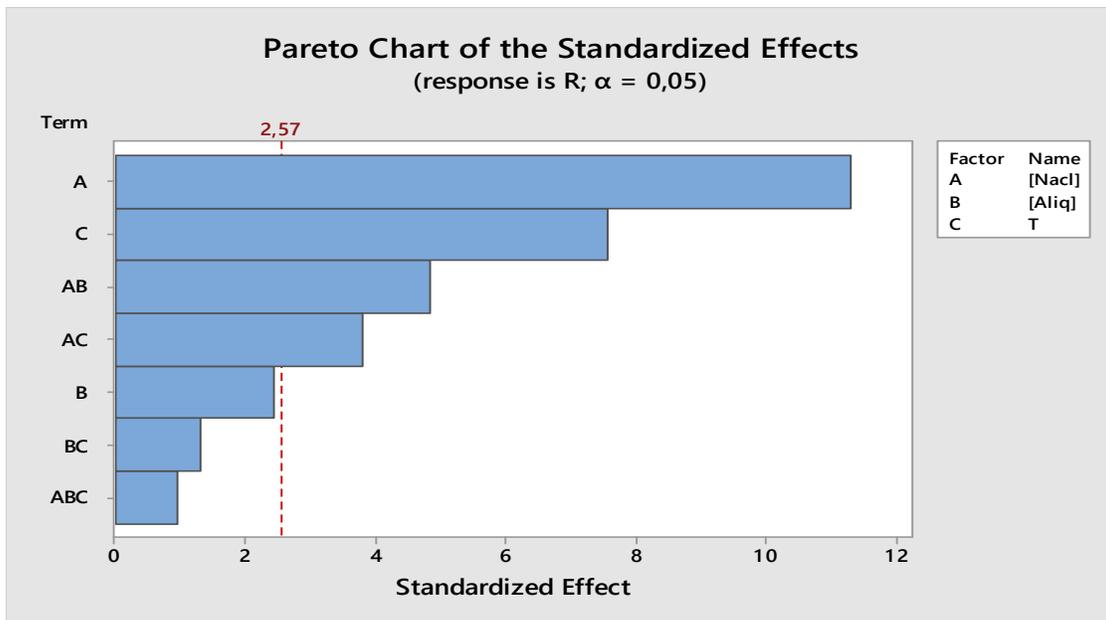


Figure 7. Receiving phase Pareto chart of standardized effect.

3.2.2. Main Effect Factors

Figure 8 presents the main effects of the different factors studied in the source phase. It shows that the concentration of Cr(VI) and the concentration of Aliquat-336 had positive effects on the extraction efficiency of Cr(VI) in the source phase, while temperature had a negative effect on the extraction efficiency. In fact, by increasing the Cr(VI) content, the driving force increased with a consequent improvement of the extraction efficiency. Higher Aliquat-336 concentrations improved the Cr(VI) transport across the membrane, whilst higher source temperatures did not favor formation of the Cr(VI)-Aliquat-336 complex, although diffusion of Cr(VI) ions to the membrane surface increased. Higher temperatures also led to a decrease of the viscosity of Aliquat-336, which can favor the release of Aliquat-336, with a consequent loss of efficiency.

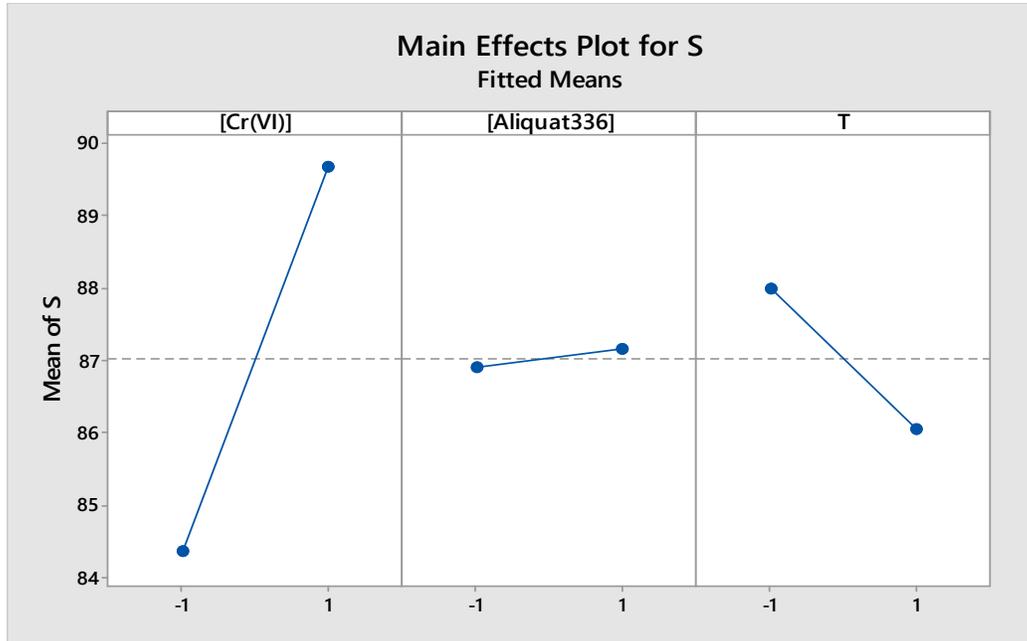


Figure 8. Factors of main effects plot for source phase.

Figure 9 shows the individual effects of the different factors selected for the receiving phase. It can be seen that the investigated factors ([Aliquat-336], [NaCl] and T) all had a positive effect on the back-extraction performance of Cr(IV) in the receiving phase.

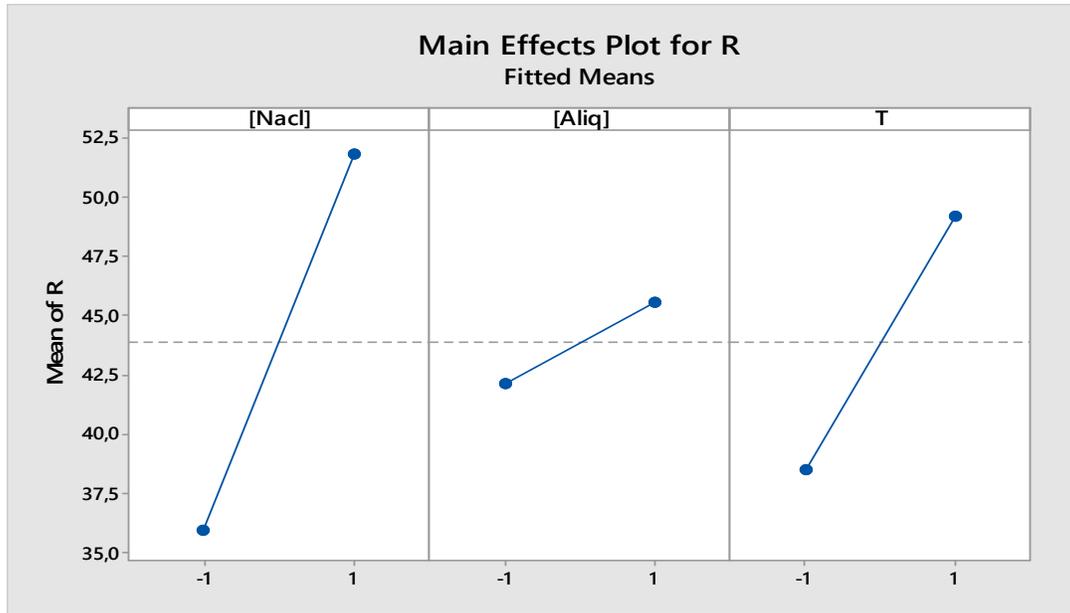


Figure 9. Factors of main effects plot for receiving phase.

3.2.3. Interaction Effect Factors

Figure 10 presents the interaction effect between the different factors studied. Their arrangements show that the interaction T * [Aliquat-336] was significant (strong interaction), while there was no interaction between [Cr(VI)] and temperature.

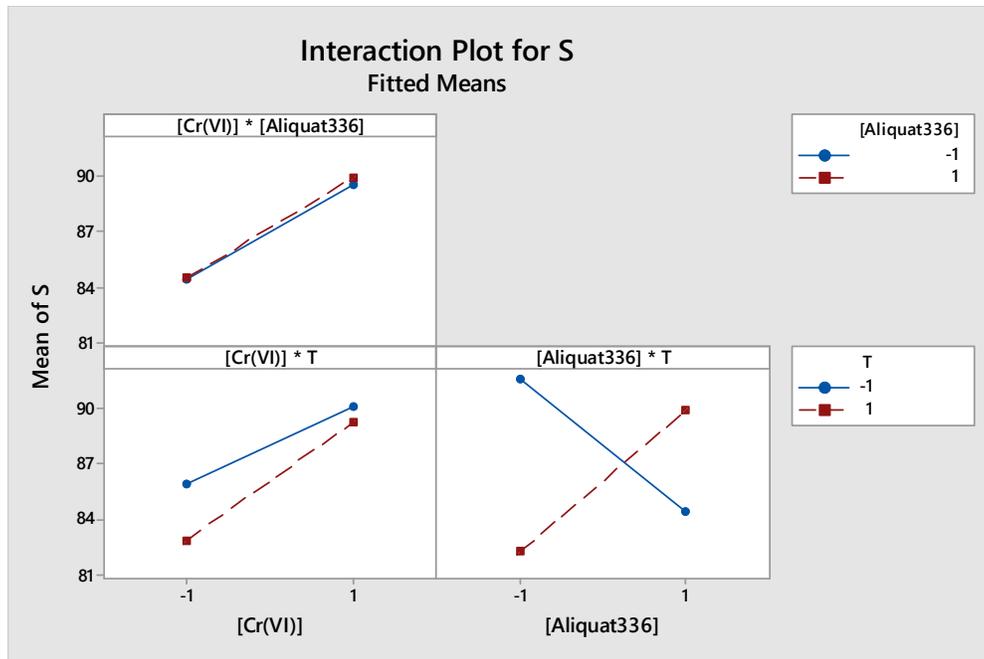


Figure 10. Factors of interactions effects plots for source phase.

Figure 11 shows the interaction effect between the different factors at two levels, -1 and 1, in the receiving phase. Their arrangement shows a strong interaction between [NaCl] and [Aliquat-336] in the chosen field of study. However, the interactions [T] * [Aliquat-336] and [T] * [NaCl] were low and not significant.

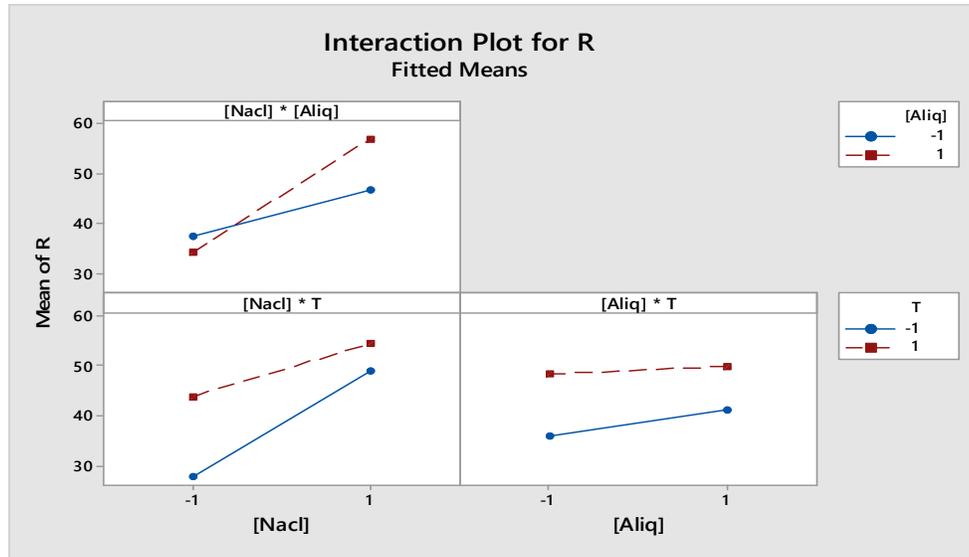


Figure 11. Factors of interactions effects plots for receiving phase.

3.2.4. Mathematical Model and Analysis of Variance

Source Phase

An analysis of variance (ANOVA) was conducted to examine the reliability of the model. ANOVA shows whether the model-related variations are significant compared to the variations in experimental results. According to the MINITAB software, the following regression equation was obtained:

$$S = 87.033 + 2.645 [\text{Cr(VI)}] + 0.129 [\text{Aliquat-336}] - 0.967 T + 0.077 [\text{Cr(VI)}] * [\text{Aliquat-336}] + 0.530 [\text{Cr(VI)}] * T + 3.667 [\text{Aliquat-336}] * T - 3.530 [\text{Cr(VI)}] * [\text{Aliquat-336}] * T. \tag{1}$$

The individual effects, interaction effects, and model coefficients are presented in Table 6. The main effects and interaction effects of each factor having a significance probability (P-value) ≤ 0.05 and a high Fisher’s exact test (F-Value) means that this factor is significant.

Table 7 summarizes the variance analysis. It reports both the significance probability and the Fisher’s exact test. The results confirm that the factors [Aliquat-336], T, and interactions T * [Cr (VI)] and [Cr(VI)] * [Aliquat-336] had insignificant effects on the response, which was the extraction yield of Cr(VI) in the source phase. On the other hand, [Cr (VI)] and interactions [Aliquat-336] * T and [Cr(VI)] * [Aliquat-336] * T had significant effects.

Table 6. Factor effects and their coefficients.

Term	Effect	Coefficient
Constant		87.033
[Cr(VI)]	5.289	2.645
[Aliquat-336]	0.257	0.129
T	-1.935	-0.967
[Cr(VI)] * [Aliquat-336]	0.155	0.077
[Cr(VI)] * T	1.059	0.530
[Aliquat-336] * T	7.333	3.667
[Cr(VI)] * [Aliquat-336] * T	-7.060	-3.530

Table 7. Analysis of variance.

Source	DF ¹	Adj SS ²	Adj MS ³	F-Value	P-Value
Regression	7	273.116	39.017	29.14	0.001
[Cr(VI)]	1	55.956	55.956	41.80	0.001
[Aliquat-336]	1	0.132	0.132	0.10	0.766
T	1	7.487	7.487	5.59	0.064
[Cr(VI)] * [Aliquat-336]	1	0.048	0.048	0.04	0.858
[Cr(VI)] * T	1	2.243	2.243	1.68	0.252
[Aliquat-336] * T	1	107.552	107.552	80.34	0.000
[Cr(VI)] * [Aliquat-336] * T	1	99.698	99.698	74.47	0.000

¹DF: Degree of Freedom; ²SS: Sum of Square; and ³MS: Mean Square.

After analysis of variance and by eliminating nonsignificant factors, the mathematical model obtained at the beginning becomes:

$$S = 87.033 + 2.645 [\text{Cr(VI)}] + 3.667 [\text{Aliquat-336}] * T - 3.530 [\text{Cr(VI)}] * [\text{Aliquat-336}] * T. \quad (2)$$

Figure 12 compares the experimental results of the Cr(VI) extraction performance with those predicted, showing a good agreement between experimental and predicted yields. The model shows a first-order linear regression with a high coefficient of determination, $R^2 = 97.77\%$ ($R^2_{\text{corr}} = 94.26$), indicating validation of the mathematical model.

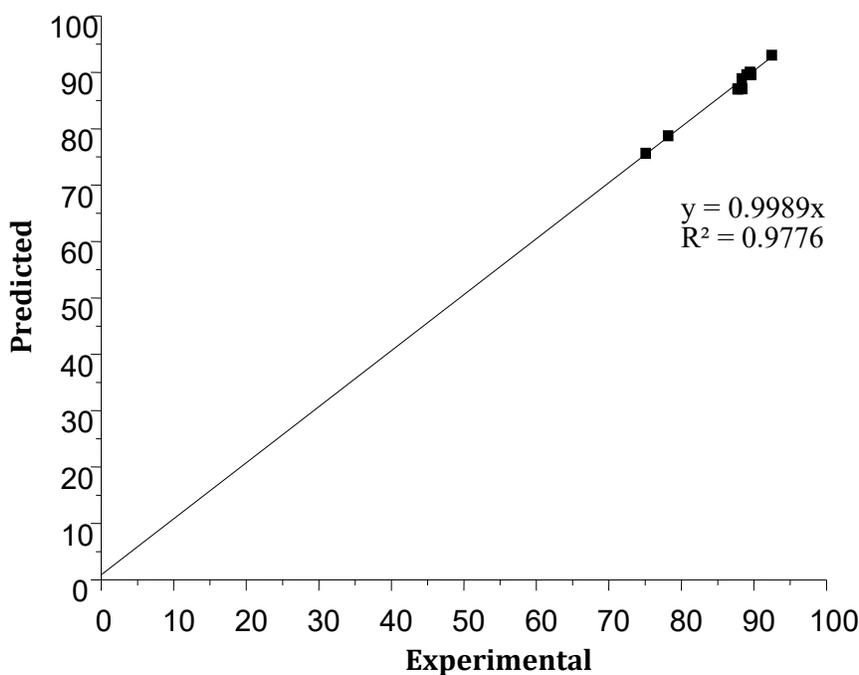


Figure 12. The predicted values of the response versus experimental values.

Receiving Phase

The MINITAB software allowed the processing of results by the following regression equation:

$$R = 43.872 + 7.945 [\text{NaCl}] + 1.717 [\text{Aliquat-336}] + 5.329 T + 3.397[\text{NaCl}] * [\text{Aliquat-336}] - 2.674[\text{NaCl}] * T - 0.921[\text{Aliquat-336}] * T + 0.676[\text{NaCl}] * [\text{Aliquat-336}] * T. \quad (3)$$

The individual, interaction, and model effects and coefficients are presented in Table 8.

Table 8. Predicted factor regression coefficients and their effect.

Term	Effect	Coefficient
Constant		43.872
[NaCl]	15.891	7.945
[Aliquat-336]	3.435	1.717
T	10.658	5.329
[NaCl] * [Aliquat-336]	6.794	3.397
[NaCl] * T	-5.348	-2.674
[Alqiaut336] * T	-1.842	-0.921
[NaCl] * [Aliquat-336] * T	1.351	0.676

From the results of Table 9, it can be seen that a first-order linear regression was obtained. The factors [NaCl], T, and the two interactions T * [NaCl] and [NaCl] * [Aliquat-336] had significant effects on the back-extraction performance of Cr(VI), whereas [Aliquat-336] and the interactions [Aliquat-336] * T and [Cr(VI)] * [Aliquat-336] * T had nonsignificant effects.

Table 9. Analysis of variance.

Source	DF ¹	Adj SS ²	Adj MS ³	F-Value	P-Value
Regression	7	915.747	130.821	33.08	0.001
[NaCl]	1	505.018	505.018	127.68	0.000
[Aliquat-336]	1	23.597	23.597	5.97	0.058
T	1	227.185	227.185	57.44	0.001
[NaCl] * [Aliquat-336]	1	92.314	92.314	23.34	0.005
[NaCl] * T	1	57.195	57.195	14.46	0.013
[Aliquat-336] * T	1	6.787	6.787	1.72	0.247
[NaCl] * [Aliquat-336] * T	1	3.561	3.651	0.92	0.381

¹DF: Degree of Freedom; ²SS: Sum of Square; and ³MS: Mean Square.

After analysis of variance and by eliminating nonsignificant factors, the mathematical model obtained at the beginning becomes:

$$R = 43.872 + 7.945 [\text{NaCl}] + 5.329 T + 3.397 [\text{NaCl}] * [\text{Aliquat-336}] - 2.674 [\text{NaCl}] * T. \quad (4)$$

Figure 13 shows the comparison between the experimental results of the back-extraction performance of Cr(VI) and those predicted. A good agreement between the experimental and predicted results was obtained (first-order linear regression with a determination coefficient of $R^2 = 97.89\%$ ($R^2_{\text{corr}} = 94.93\%$)), then the reported model was validated.

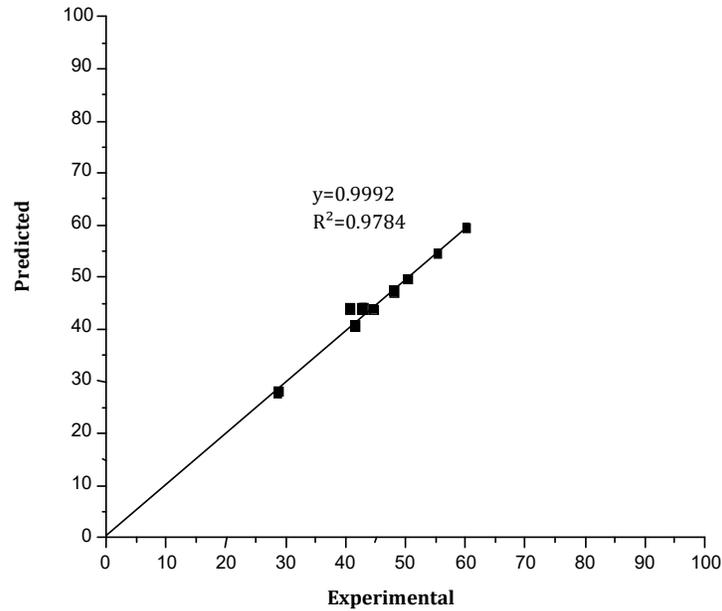


Figure 13. The back-extraction yield of Cr(VI) predicted versus the experimental yield.

3.2.5. Response Contour

The response of contour plots analyzes the interactions between two parameters to see the combined effect of each pair on the extraction/back-extraction efficiency of Cr(VI) while keeping the third parameter fixed.

Figure 14 shows the iso-response curves for the Cr(VI) extraction. The combined effect of two factors is studied on the response.

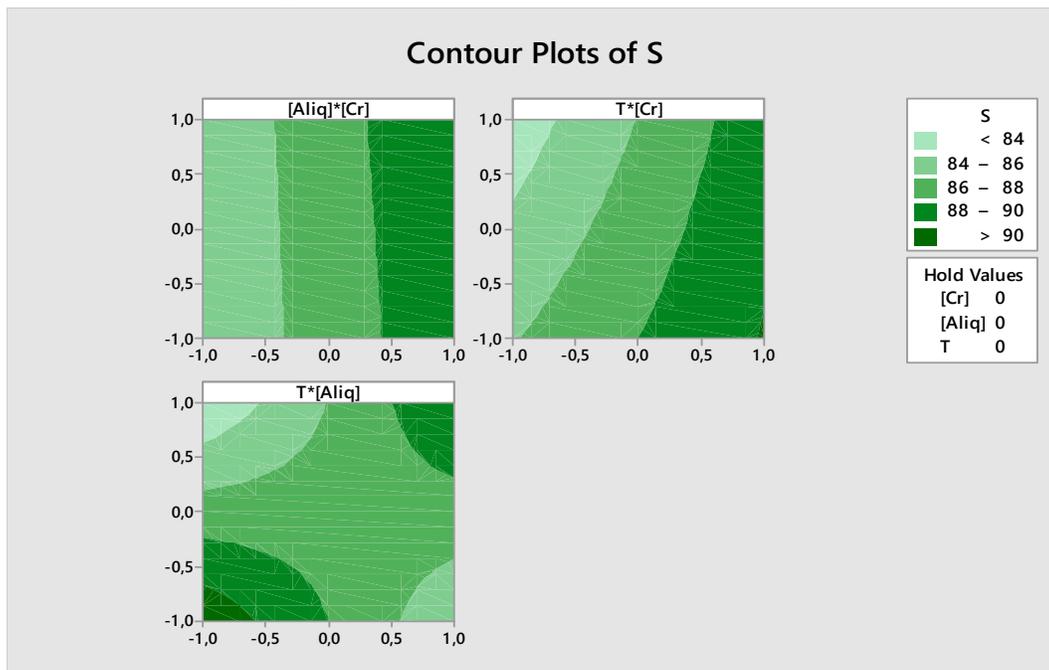


Figure 14. Contour plots of the extraction yield of Cr(VI).

From Figure 14 it can be seen that:

- Extraction is better at a high Cr(VI) concentration at whatever Aliquat-336 concentration;

- Extraction is high (>90%) at a high Cr(VI) concentration regardless of the temperature value; and
- The extraction efficiency is high (>90%) when the Aliquat-336 concentration and temperature are at their maximum or minimum values.

Figure 15 shows the iso-response curves for the Cr(VI) back-extraction. The combined effect of two factors is studied on the response.

From Figure 15 it can be summarized that:

- The back-extraction efficiency of Cr(VI) is high (>55%) when both NaCl and Aliquat-336 concentrations are high;
- The back-extraction efficiency of Cr(VI) is >50% when the NaCl concentration and temperature reach their maximum values; and
- The back-extraction efficiency of Cr(VI) is >45% when the Aliquat-336 concentration and temperature are high.

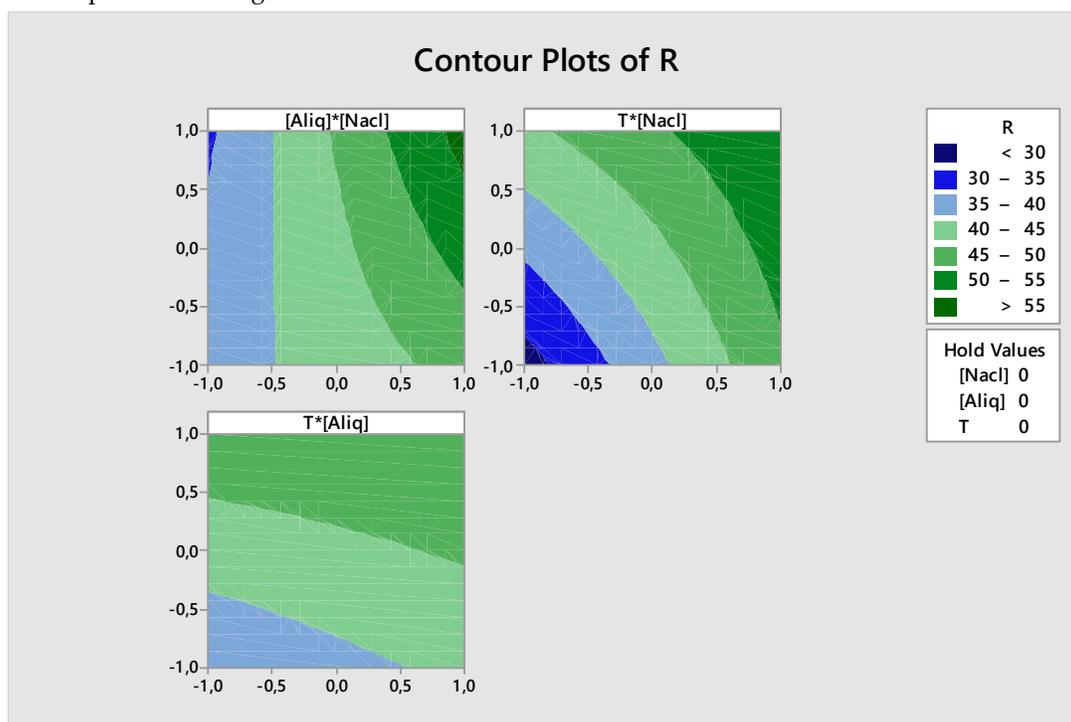


Figure 15. Contour plots of the back-extraction efficiency.

3.2.6. Optimization

One of the main objectives of this study was to find the optimal values of each parameter for which high extraction and back-extraction efficiencies of Cr(VI) are obtained.

From Figure 16, it can be seen that the extraction efficiency can reach a value of 93.03% when the values of the three parameters are as follows:

- Cr(VI) concentration, 1.0 ppm;
- Temperature, 20 °C; and
- PVC/Aliquat-336 ratio, 1/0.5.

Figure 17 shows the optimization of the different factors influencing the back-extraction efficiency of Cr(VI) in the receptor phase.

It can be deduced from these figures that the back-extraction efficiency of Cr(VI) in the receiving phase can reach a maximum value of 59.34% at the following parameter values:

- NaCl concentration, 2 M;
- Temperature, 50 °C; and
- PVC/Aliquat-336 ratio, 1/1.

Similar results were reported by Rajasimman et al. [45] in the extraction of Cr(VI) by emulsion liquid membranes by trioctyl amine using response surface methodology. A yield of 92.5% was achieved for the optimized conditions. In another comparative study between trioctyl amine and Aliquat-336 for Cr(VI) extraction by emulsion liquid membrane, Rajasimman et al. [46] reported a maximum extraction yield, under optimal conditions, of 89.2 % and 96.15 % for trioctyl amine TOA and Aliquat-336, respectively. The most influential parameters were agitation speed, the ratio of organic/aqueous phases, and concentration of the carriers. In the same system (ELM), Hashim et al. [47] demonstrated that the most influential parameters for Cr(VI) extraction by Cyanex 923 were concentration of the surfactant Span span and ratios of organic/internal or external phases. As reported by Saha et al. [48], more than 95% of Cr(VI) was extracted by Aliquat-336 in sunflower oil as solvent in bulk liquid membranes system. The transport of Cr(VI) through the bulk liquid membrane was influenced by strip phase concentration, strip phase pH, and carrier concentration



Figure 16. Factor optimization for Cr(VI) extraction.

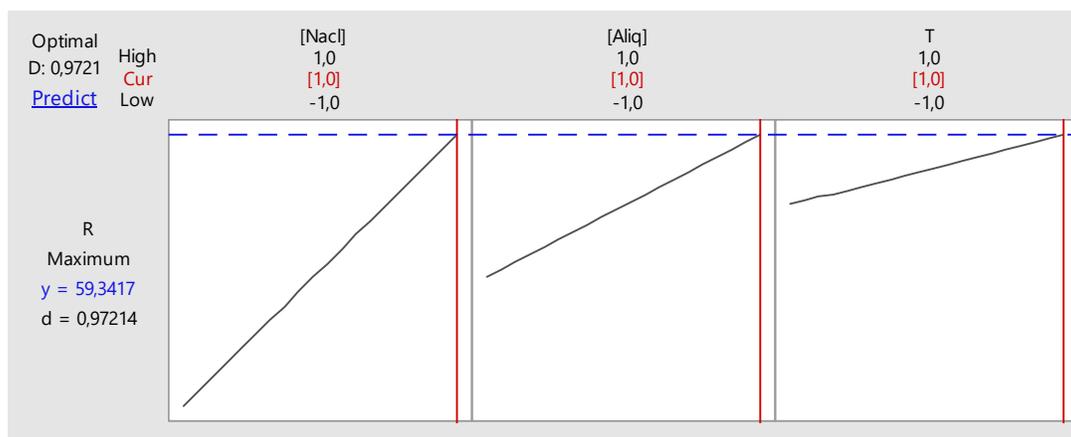


Figure 17. Optimization of back-extraction efficiency.

4. Conclusions

A new application of PVC/Aliquat-336-based PIMs at different mass ratios (1/0.5, 1/0.75, and 1/1) using a multiframe flat sheet membrane module for Cr(VI) extraction has been successfully carried out. Nonrigid, dense, and transparent membranes, showing a plasticizing character due to the addition of the Aliquat-336 carrier, were produced. The presence of Aliquat-336 in the polymer matrix increases the hydrophilic character and the thickness of membranes.

To optimize the different parameters in the feed and receiving phases, a two-level, full factorial DOE was used. The developed model was validated with experimental data. From the results, the

highest extraction efficiency of 93.03% can be reached by working at the following conditions in the feed phase: 10 ppm Cr(VI), 20 °C, and PVC/Aliquat-336 ratio of 1/0.5.

In the case of the receiving phase, the optimal value for the back-extraction yield of 59.34% can be obtained by working with: NaCl concentration of 2 M, 50 °C, and PVC/Aliquat-336 ratio of 1/1. When working at the PVC/Aliquat-336 ratio of 1/0.5, at which the highest extraction efficiency was obtained, the back-extraction efficiency decreased to 55.40%.

The obtained results clearly indicate that the optimal yields of extraction and back-extraction cannot be reached with the same membrane. Moreover, even the highest back-extraction yield was always lower than the percentage of extraction (60% vs 93%). A possible practical solution to increase the back-extraction could be to send, at the end of the extraction experiment, fresh receiving phases (at 50 °C and NaCl 2 M) at both sides of the membrane.

The multiframe module proposed in this work is an example of a compact design that could be adopted in scaling up the technique. This study focused on optimizing the parameters with synthetic solutions. Also, no effect of ionic forces was analyzed. In the future, the designed multiframe module could be a potential alternative to the classical double cell systems for continuous metal ion separation in real solutions.

Author Contributions: Experiments and calculations, writing the draft paper, H.S.; Membranes characterization, discussion of results, writing, S.B.; Membranes characterization, F.R.; Writing and reviewing the draft paper, A.F. and A.C.; Supervising, B.M and E.D.

Funding: This research received no external funding.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Drioli, E.; Criscuoli, A.; Curcio, E. *Membrane contactors: fundamentals, applications and potentialities*, 1st Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2006; pp. 1–516.
2. Bey, S.; Criscuoli, A.; Simone, S.; Figoli, A.; Benamor, M.; Drioli, E. Hydrophilic PEEK-WC hollow fibre membrane contactors for chromium (VI) removal. *Desalination* **2011**, *283*, 16–24.
3. Bey, S.; Criscuoli, A.; Figoli, A.; Leopold, A.; Simone, S.; Benamor, M.; Drioli, E. Removal of As(V) by PVDF hollow fibers membrane contactors using Aliquat-336 as extractant. *Desalination* **2010**, *264*, 193–200.
4. Aitali, S.; Kebiche-Senhadji, O.; Mansouri, L.; Benamor, M. Cationic dye (MB) removal using polymer inclusion membrane (PIMs). *Procedia Eng.* **2012**, *33*, 38–46.
5. Yoshida, W.; Baba, Y.; Kubota, F.; Kolev, S.D.; Goto, M. Selective transport of scandium(III) across polymer inclusion membranes with improved stability which contain an amic acid carrier. *J. Membr. Sci.* **2019**, *572*, 291–299.
6. O'Rourke, M.; Cattrall, R.W.; Kolev, S.D.; Potter, I.D. The extraction and transport of organic molecules using polymer inclusion membrane. *Solvent Extr. Res. Dev.* **2009**, *16*, 1–12.
7. Sellami, F.; Kebiche-Senhadji, O.; Marais, S.; Couvrat, N.; Fatyeyeva, K. Polymer inclusion membranes based on CTA/PBAT blend containing Aliquat-336 as extractant for removal of Cr(VI): Efficiency, stability and selectivity. *J. React. Funct. Pol.* **2019**, *139*, 120–132.
8. Bukhari, F.; Suah, M.; Ahmad, M. Preparation and characterization of polymer inclusion membrane based optode for determination of Al³⁺ ion. *Anal. Chimica Acta* **2017**, *951*, 133–139.
9. Specht, C.; Cattrall, R.W.; Spassov, T.G.; Spassova, M.I.; Kolev, S.D. Polymer inclusion membranes as substrates for controlled in-situ gold nanoparticle synthesis. *J. React. Funct. Pol.* **2018**, *130*, 81–89.
10. Faye, M.C.; Denna, J.; Camitan, R.B.; Yabut, D.A.; Rivera, B.A.; Coe, L. Determination of Cu(II) in environmental water samples using polymer inclusion membrane-TAC optode in a continuous flow system. *Sensors Act. B: Chemical* **2018**, *260*, 445–451.
11. Vera, R.; Fontàs, C.; Galceran, J.; Serra, O.; Anticó, E. Polymer inclusion membrane to access Zn speciation: Comparison with root uptake. *Sci. Total Environ.* **2018**, *622–623*, 316–324.
12. Annane, K.; Sahmoune, A.; Montels, P.; Tingry, S. Polymer inclusion membrane extraction of cadmium(II) with Aliquat 336 in micro-channel cell. *Chem. Eng. Res. Des.* **2015**, *94*, 605–610.
13. Bukhari, F.; Suah, M. Preparation and characterization of a novel Co(II) optode based on polymer inclusion membrane. *Anal. Chem. Res.* **2017**, *12*, 40–46.

14. Oberta, A.; Wasilewski, J.; Wódzki, R. Structure and transport properties of polymer inclusion membranes for Pb(II) separation. *Desalination* **2011**, *271*, 132–138.
15. Vera, R.; Insa, S.; Fontàs, C. Enriqueta Anticó. A new extraction phase based on a polymer inclusion membrane for the detection of chlorpyrifos, diazinon and cyprodinil in natural water samples. *Talanta* **2018**, *185*, 291–298.
16. Elias, G.; Díez, S.; Fontàs, C. System for mercury preconcentration in natural waters based on a polymer inclusion membrane incorporating an ionic liquid. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *371*, 316–322.
17. Turgut, H.I.; Eyupoglu, V.; Kumbasar, R.A.; Sisman, I. Alkyl chain length dependent Cr(VI) transport by polymer inclusion membrane using room temperature ionic liquids as carrier and PVDF-co-HFP as polymer matrix. *Sep. Purif. Techn.* **2017**, *175*, 406–417.
18. Almeida, M.I.G.S.; Cattrall, R.W.; Kolev, S.D. Polymer inclusion membranes (PIMs) in chemical analysis. *Anal. Chimica Acta* **2017**, *987*, 1–14.
19. Cai, C.; Yang, F.; Zhao, Z.; Liao, Q.; Bai, R.; Guo, W.; Chen, P.; Zhang, Y.; Zhang, H. Promising transport and high-selective separation of Li(I) from Na(I) and K(I) by a functional polymer inclusion membrane (PIM) system. *J. Membr. Sci.* **2019**, *579*, 1–10.
20. Almeida, M.I.G.S.; Cattrall, R.W.; Kolev, S.D. Polymer inclusion membrane: concept and application. *Procedia Eng.* **2012**, *44*, 681–682.
21. Almeida, M.I.G.S.; Cattrall, R.W.; Kolev, S.D. Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs). *J. Membr. Sci.* **2012**, *415–416*, 9–23.
22. Ling, Y.Y.; Suah, F.B.M. Extraction of malachite green from wastewater by using polymer inclusion membrane. *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 785–794.
23. Meng, X.; Wang, C.; Ren, T.; Wang, L.; Wang, X. Electrodriven transport of chromium (VI) using 1-octanol/PVC in polymer inclusion membrane under low voltage. *Chem. Eng.* **2018**, *346*, 506–514.
24. Yaftian, M.R.; Almeida, M.I.G.S.; Cattrall, R.W.; Kolev, S.D. Selective Extraction of Vanadium(V) from Sulfate Solutions into a Polymer Inclusion Membrane Composed of Poly(vinylidene fluoride-cohexafluoropropylene) and Cyphos IL 101. *J. Membr. Sci.* **2018**, *545*, 57–65.
25. Malankowska, M.; Juliana, I.; Pellejero, I.; Rho, H.S.; Schlautmann, S.; Tiggelaar, R.M.; Pina, M.P.; Gardeniers, H.J.G.E.; Mallada, R. Understanding blood oxygenation in a microfluidic meander double side membrane contactor. *Sensors Act. B: Chemical* **2019**, *288*, 414–424.
26. Nghiem, L.D.; Mornane, P.; Potter, I.D.; Perera, J.M.; Cattrall, R.W.; Kolev, S.D. Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *J. Membr. Sci.* **2006**, *281*, 7–41.
27. Bonggotgetsakul, Y.Y.N.; Cattrall, R.W.; Kolev, S.D. The Effect of Surface Confined Gold Nanoparticles in Blocking the Extraction of Nitrate by PVC-Based Polymer Inclusion Membranes Containing Aliquat 336 as the Carrier. *Membranes* **2018**, *8*, 6, doi:10.3390/membranes8010006.
28. Benavente, J.; Romero, V.; Vázquez, M.I.; Anticó, E.; Fontàs, C. Electrochemical Characterization of a Polymer Inclusion Membrane Made of Cellulose Triacetate and Aliquat 336 and Its Application to Sulfonamides Separation. *Separations* **2018**, *5*, 5, doi:10.3390/separations5010005.
29. Vera, R.; Anticó, E.; Fontàs, C. The Use of a Polymer Inclusion Membrane for Arsenate Determination in Groundwater. *Water* **2018**, *10*, 1093; doi:10.3390/w10081093.
30. Witt, K.; Radzimska-Lenarcik, E.; Kosciuszko, A.; Gierszewska, M.; Ziuziakowski, K. The Influence of the Morphology and Mechanical Properties of Polymer Inclusion Membranes (PIMs) on Zinc Ion Separation from Aqueous Solutions. *Polymers* **2018**, *10*, 134, doi:10.3390/polym10020134.
31. Zhang, N.; Liu, Y.; Liu, R.; She, Z.; Tan, M.; Mao, D.; Fu, R.; Zhang, Y. Polymer inclusion membrane (PIM) containing ionic liquid as a proton blocker to improve waste acid recovery efficiency in electro dialysis process. *J. Membr. Sci.* **2019**, *581*, 18–27.
32. Wionczyk, B.; Apostoluk, W.; Prochaska, K.; Kozłowski, C.A. Properties of 4-(10-n-tridecyl)pyridine N-oxide in the extraction and polymer inclusion membrane transport of Cr(VI). *Anal. Chim. Acta* **2001**, *428*, 89–101.
33. Scindia, Y.M.; Pandey, A.K.; Reddy, A.V.R. Coupled-diffusion transport of Cr(VI) across anion-exchange membranes prepared by physical and chemical immobilization methods. *J. Membr. Sci.* **2005**, *249*, 143–152.
34. Cezary, A.; Kozłowski, C.A.; Walkowiak, W. Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with amines as ion carriers. *J. Membr. Sci.* **2005**, *266*, 143–150.

35. Kebiche-Senhadji, O.; Mansouri, L.; Tingry, S.; Seta, P.; Benamor, M. Facilitated Cd(II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (D2EHPA) metal carriers. *J. Membr. Sci.* **2008**, *310*, 438–445.
36. Paulo, F.; Santos, L. Design of experiments for microencapsulation applications: A review. *J. Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *77*, 1327–1340.
37. Jacyna, J.; Kordalewska, M.; Markuszewski, M.J. Design of Experiments in metabolomics-related studies: An overview. *J. Pharm. Biom. Analysis* **2019**, *164*, 598–606.
38. Kim, J.H.; Lee, J.M. Efficient online model-based design of experiments via parameter subset selection for batch dynamical systems. *J. Comp. Chem. Eng.* **2019**, *121*, 646–653.
39. Nasser, I.I.; Amor, F.I.E.H.; Donato, L.; Algieri, C.; Garofalo, A.; Drioli, E.; Ahmed, C. Removal and recovery of $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ from synthetic electroplating baths by polymer inclusion membrane containing Aliquat 336 as a carrier. *Chem. Eng.* **2016**, *295*, 207–217.
40. Gherasim, C.-V.; Bourceanu, G.; Olariu, R.-I.; Arsene, C. A novel polymer inclusion membrane applied in chromium (VI) separation from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *197*, 244–253.
41. Ranjbar, S.; Tanhaei, B.; Ayati, A.; Sillapää, M. Novel Aliquat-336 impregnated chitosan beads for adsorptive removal of anionic azo dyes. *Int. J. Biol. Macrom.* **2019**, *125*, 989–998.
42. Vázquez, M.I.; Romero, V.; Fontàs, C.; Anticó, E.; Benavente, J. Polymer inclusion membranes (PIMs) with the ionic liquid (IL) Aliquat 336 as extractant: Effect of base polymer and IL concentration on their physical–chemical and elastic characteristics. *J. Membr. Sci.* **2014**, *455*, 312–319.
43. Anupam, K.; Dutta, S.; Bhattacharjee, C.; Datta, S. Adsorptive removal of chromium (VI) from aqueous solution over powdered activated carbon: Optimisation through response surface methodology. *Chem. Eng. J.* **2011**, *173*, 135–143.
44. Ben Khalifa, E.; Rzig, B.; Chakroun, R.; Nouagui, H.; Hamrouni, B. Application of response surface methodology for chromium removal by adsorption on low-cost biosorbent. *Chem. Intell. Lab. Syst.* **2019**, *189*, 18–26.
45. Rajasimman, M.; Karthic, P. Application of response surface methodology for the extraction of chromium (VI) by emulsion liquid membrane. *J. Taiw. Inst. Chem. Eng.* **2010**, *41*, 105–110.
46. Rajasimman, M.; Sangeetha, R. Optimization of process parameters for the extraction of chromium (VI) by emulsion liquid membrane using response surface methodology. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *168*, 291–297.
47. Hashim, M.A.; Nosrati, S.; Jayakumar, N.S. Extraction performance of chromium (VI) with emulsion liquid membrane by Cyanex 923 as carrier using response surface methodology. *Desalination* **2011**, *266*, 286–290.
48. Mondal, S.K.; Saha, P. Separation of hexavalent chromium from industrial effluent through liquid membrane using environmentally benign solvent: A study of experimental optimization through response surface methodology. *Chem. Eng. Res. Des.* **2018**, *132*, 564–583.



Résumé

Un nouveau module de contacteur à membrane à extraction liquide-liquide à plusieurs membranes en parallèles a été mis en œuvre. Les conditions optimales du module ont été déterminées en utilisant des membranes en polypropylène. Un plan d'expérience a été utilisé pour l'optimisation de la température, la composition de la phase organique et la surface d'échange de la membrane. Des membranes à base de PSF, PES et PVDF ont été synthétisées et caractérisées en utilisant différentes techniques de caractérisation. Ces membranes ont été appliquées pour l'extraction du Cr (VI) en utilisant le même module du contacteur membranaire et les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec les membranes commerciales. Pour élargir l'application de ce contacteur à membranes planes, des membranes polymères à inclusions à base de PVC/Alquat-336 ont été préparées à différents rapports massiques et caractérisées par différentes techniques. Un plan factoriel complet a été appliqué pour l'optimisation de l'extraction du Cr (VI) dans la phase source et la réextraction du Cr (VI) dans la phase réceptrice séparément.

Abstract

A new membrane contactor module for liquid-liquid extraction containing several membranes in parallel has been implemented. Optimal modulus conditions were determined using polypropylene membranes. An experimental design was designed for the optimization of the temperature, the organic phase composition and the surface exchange of the membrane. Membranes based on PSF, PES and PVDF have been synthesized and characterized using different characterization techniques. These membranes were applied for Cr (VI) extraction using the same module of the membrane contactor and the results were compared to those obtained with commercial membranes. To expand the application of the membrane contactor, polymer inclusions membranes based on PVC / Aliquat-336 have been prepared at different mass ratios and characterized by different techniques. A full factor design was applied to optimize the extraction of Cr (VI) in the source phase and the re-extraction of Cr (VI) in the receiving phase independently.

المخلص

تم انجاز وحدة قواطع غشائية جديدة لاستخراج سائل-سائل تحتوي على عدة أغشية بالتوازي. تم تحديد الظروف العملية المثلى باستخدام أغشية البولي بروبيلين. استخدم التصميم التجريبي لتحسين درجة الحرارة ومكونات الوحدة العضوي والتبادل السطحي للغشاء. تم تصنيع الأغشية القائمة على PSF وPES وPVDF وتمييزها باستخدام تقنيات توصيف مختلفة. تم تطبيق هذه الأغشية لاستخراج Cr (VI) باستخدام نفس وحدة قواطع الغشاء وتمت مقارنة النتائج مع تلك التي تم الحصول عليها باستخدام الأغشية التجارية. لتوسيع نطاق تطبيق وحدة الغشاء، تم تحضير أغشية شوائب البوليمر المعتمدة على PVC / Aliquat-336 بنسب كتلية مختلفة وتمييزها بمختلف التقنيات. تم تطبيق التصميم التجريبي عامل كامل لتحسين استخراج Cr (VI) في مرحلة المصدر وإعادة استخراج Cr (VI) في مرحلة الاستلام بشكل مستقل.