

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

En Génie des procédés

Option

Génie chimique

Thème

**Extraction des ions Chrome(VI) et Cadmium (II)
par des membranes polymères à inclusion**

Présenté par : **BELLOUL Ilham**

GARAOUN Yousra

Soutenu le : 11/10/2021

Devant le jury composé de :

Mme O. SENHADJI-KEBICHE	Professeur/université de Béjaïa	Présidente
M^r F. Sellami	MCB/université de Béjaïa	Promoteur
M^{elle} S. Benniche	Doctorante/université de Béjaïa	Co-promotrice
Mme T. BELAID	MCA/université de Béjaïa	Examinatrice

Année universitaire : **2020/2021**

DEDICACES

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents ;

Mes frères et sœurs ;

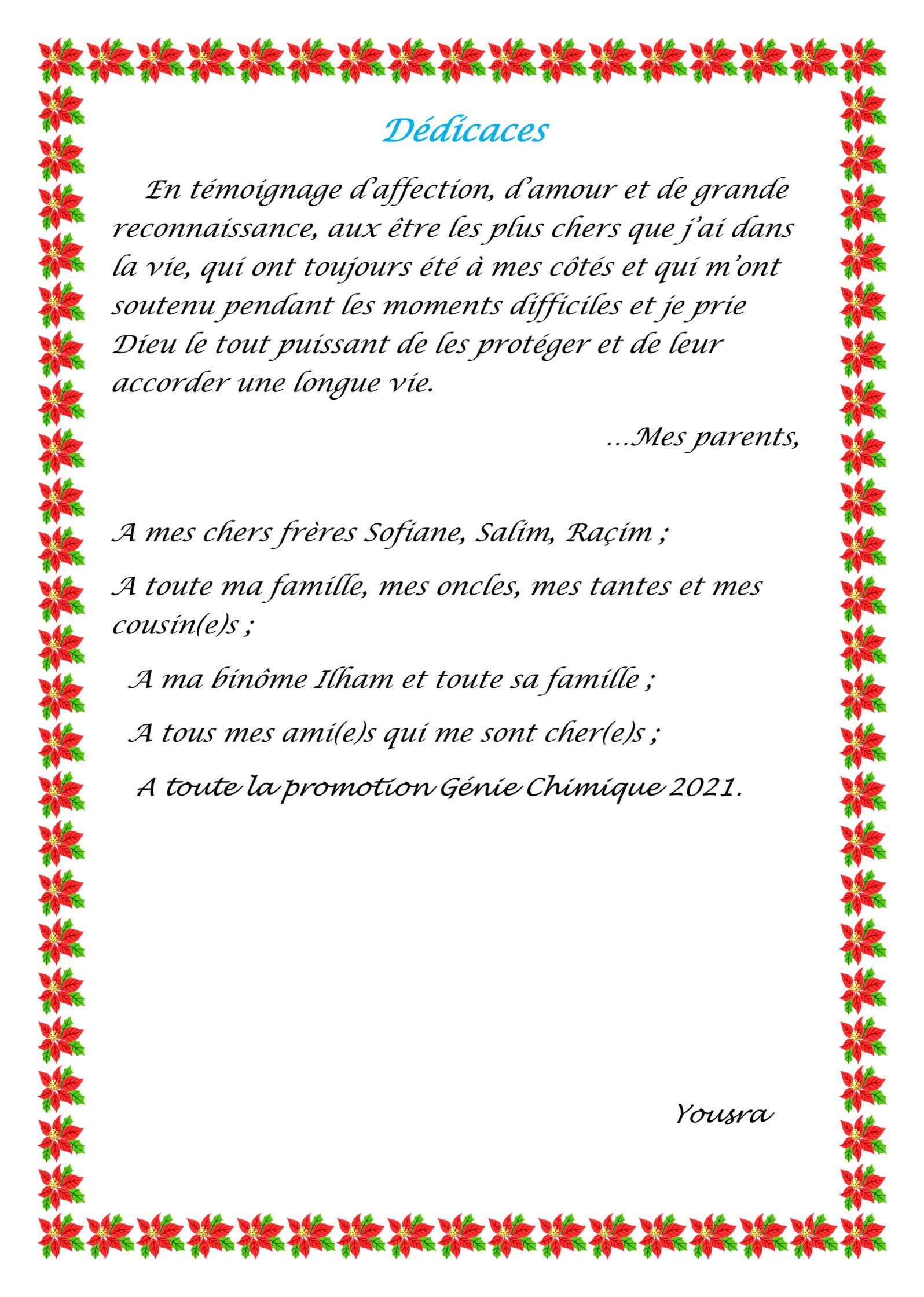
Mes neveux et nièces ;

Mes cousins et cousines ;

Mes amis ;

Et à toute ma famille.

ILHAM



Dédicaces

En témoignage d'affection, d'amour et de grande reconnaissance, aux être les plus chers que j'ai dans la vie, qui ont toujours été à mes côtés et qui m'ont soutenu pendant les moments difficiles et je prie Dieu le tout puissant de les protéger et de leur accorder une longue vie.

...Mes parents,

A mes chers frères Sofiane, Salim, Raçim ;

A toute ma famille, mes oncles, mes tantes et mes cousin(e)s ;

A ma binôme Ilham et toute sa famille ;

A tous mes ami(e)s qui me sont cher(e)s ;

A toute la promotion Génie Chimique 2021.

Yousra

REMERCIEMENTS

Avant tout, nous tenons à remercier le Dieu tout puissant qui nous a accordé santé et courage pour mener ce travail jusqu'à son bout.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à nos familles, et tous particulièrement à nos parents qui nous ont aidé et soutenue dans tous les moments de nos scolarité.

On adresse nos sincères remerciements à notre promoteur Mr F.Sellami d'avoir accepté de nous encadrer et pour son suivi, sa patience, son soutien, sa grande disponibilité et ses orientations.

Nous remercions également notre Co-promotrice M^{elle} S.Benniche pour son suivi alternatif tout au long de ce travail ainsi que ses encouragements.

Nous exprimons nos profondes gratitudeux aux membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression de notre profond respect.

Nous remercions également nos collègues et tous les personnels du laboratoire de Procédés membranaires et des techniques de séparation et de récupération (LPMTSR) et tous les personnels responsables du département de génie des procédés ainsi que les enseignants qui nous ont formés tout au long de notre cursus.

Enfin, on remercie tous nos amis et tous ceux qui nous ont aidés, de près ou de loin, à accomplir ce travail.

Liste des abréviations

Aliquat 336: Tricaprylmethylammonium chloride (A336)
BBPA: Adipate de bis (1-butylpentyle)
BF4: Tétrafluoroborate
Bif-ILE : Agent d'extraction liquide ionique bifonctionnel
BLM: Bulk liquid membrane
Cd: Cadmium
CdCl₂ : Chlorure de cadmium
CdO : Oxyde de cadmium
CdS : Sulfure de cadmium
CdSO₄ : Sulfate de cadmium anhydre
[Cnmim][PF6] : 1-alkyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate
Cr: Chrome
CrO₄²⁻ : Chromate
Cr₂O₇²⁻ : Dichromate
CTA: Cellulose triacétate
Cyanex 921: Tri-n-octyl phosphine oxide
Cyanex 923: Oxyde tri alkyl phosphinique
Cyphos IL 101 : Chlorure de trihexyltétradécylphosphonium
Cyphos IL(104) : Phosphonium IL trihexyl(tétradécyl)phosphonium bis(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinate
D2EHPA: Acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique
DBBP: Dibutyl butylphosphonate
DBS: Dibutylsébacate
DEHA : Adipate de bis(2-éthylhexyle)
DOA : Bis (2- ethylhexyl) adipate
DOPT : Dioctyl terephthalate
DPC: Diphenylcarbazine
DOP : Dioctyle phtalate
ELM: Emulsion liquid membrane
EVA : Poly(éthylèneco-actétate de vinyle)
EVOH: Poly (alcool vinylique-co-éthylène)
FTIR: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
2-FP2-NPE : 2-fluorophényl 2- nitrophényl éther
HCrO₄⁻ : Hydrogénochromate
HPLC: Chromatographie liquide à haute performance
LED: Diode électroluminescente
LIX 84I: 2-hydroxy-5-nonylacetophenoneoxime
NPOE: Nitrophényloctyl ether
NPPE: Nitrophenylpentylether
PBAT: Poly (butylène adipate-co-téréphtalate)
PEG-DMA : Poly (éthylène glycol) diméthacrylate
PIM : Polymer inclusion membrane
PH : Potentiel hydrogène
PVC: Poly (chlorure de vinyle)
PVDF: Polyvinylidène fluorure
PVDF-HFP : Poly (fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène)
PVDF-TFE: Poly (vinylidène fluoride-cotetrafluoroethylene)
P507: Di (2-éthylhexyl) orthophosphinate
SLM: Supported liquid membrane
TAC: 2-(2-thiazolylazo)-p-crésol

TBEP: Tris (2-butoxyethyl) phosphate

TBP: Tri-n-butylphosphate

TEHP: Tris-(2-ethylhexyl) phosphate

Tg: Température de transition vitreuse

TOA: Tri-n-octylamine

TOPO: Tri-noctylphosphine oxyde

SAA: Spectroscopie d'absorption atomique

SBS: Tribloc polystyrène-bloc-polybutadiène-bloc-polystyrène

Table des matières

Introduction.....	1
<u>Chapitre I. Partie théorique</u>	
Partie I.1. Généralités sur les membranes d'affinité à transport facilité	
I.1.1. Définition de la membrane.....	4
I.1.2. Les membranes liquides.....	5
I.1.2.1. Membrane liquide épaisse ou volumique.....	5
I.1.2.2. Membrane liquide à émulsion.....	5
I.1.2.3. Membrane liquide supportée.....	6
I.1.3. Membranes polymères à inclusion.....	7
I.1.3.1 Définition	8
I.1.3.2. Constituants d'une membrane polymère à inclusion	8
I.1.3.2.1. Le polymère de base	8
a. Le triacétate de cellulose (TAC).....	9
b. Le polychlorure de vinyle (PVC)	9
c. Le poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) et ses copolymères.....	9
d. Le mélange de polymères et les réseaux de polymères réticulés et interpénétrés.....	10
I.1.3.2.2. Le transporteur ou extractant	11
a. Extractants basiques	11
b. Extractants acides	12
c. Extractants neutres ou solvatants	12
d. Extractants macrocycliques et macromoléculaires.....	12
I.1.3.2.3. Le plastifiant et modificateur	13
I.1.3.3. Applications des membranes polymères à inclusion	14
I.1.3.3.1. Extraction d'ions métalliques.....	15
I.1.3.3.2. Extraction de petites molécules organiques	16
I.1.3.3.3. Analyses et détection	18
I.1.3.4. Mécanismes de transport à travers une membrane polymère à inclusion.....	20

I.1.3.5. Facteurs influençant la perméation d'ions et de petites molécules à travers les PIMs.....	22
I.1.3.5.1. Effet de la base polymère.....	22
I.1.3.5.2. Effet de la teneur en transporteur dans la membrane et sa nature.....	25
I.1.3.5.3. Effet du plastifiant.....	26
I.1.3.5.4. Effet de la composition des phases aqueuses source et réceptrice.....	27
I.1.3.5.5. La morphologie de la membrane	28
I.1.3.5.6. Effet de l'agitation des phases aqueuses	29
I.1.3.5.7. Effet de la température	29
I.1.3.5.8. Effet de la concentration en molécules cibles	29
I.1.3.6. La stabilité des membranes polymère à inclusion	29

Partie I. 2 : Les métaux lourds

I.2.1 Généralités	31
I.2.1.1 Définition	31
I.2.1.2 Origines des métaux lourds.....	31
I.2.1.3 La pollution par les métaux lourds.....	32
I.2.2. Le chrome	32
I. 2.2.1. Propriétés physiques et chimiques du chrome	33
I.2.2.2. Application du chrome.....	34
I. 2.2.3. Toxicité du chrome	34
I.2.3. Le cadmium.....	35
I.2.3.1 Caractéristiques physico-chimiques du cadmium.....	35
I.2.3.2. Utilisations et intérêt du cadmium	35
I.2.3.3. Principales sources de contamination par le cadmium	36
I.2.3.4. Toxicité du cadmium	36

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1 Produits chimique	37
II. 1.1. Les polymères de base	37

II.1.1.1. Le triacétate de cellulose ou cellulose traicetate en anglais (CTA).....	37
II.1.1.2 Le chlorure de polyvinyle (PVC)	37
II.1.1.3 Le poly (butylène adipate-co-tèrèphtalate) (PBAT)	38
II.1.2. Les extractants (transporteurs).....	38
II.1.2.1. Le 2-Diéthyl hexyl phosphorique (D2EHPA)	39
II.1.2.2. Le chlorure de tricapyrylméthylammonium chloride (Aliquat 336)	39
II.1.3. Le plastifiant	40
II.1.4. Les solvants	40
II.1.5. Minéraux et autres composés chimiques	41
II.2. Préparation des membranes	42
II.3. Dispositifs de transport et d'extraction.....	42
II.3.1. Protocole de réalisation des expériences d'extraction	42
II.3.2. Montage de transport facilité	43
II.4. Techniques d'analyses et de caractérisation	45
II.4.1. Spectrophotométrie UV-Visible	45
II.4.2. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)	46
II.4.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	46
II.4.4. Mesure de l'angle de contact	47
 Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1. Caractérisation des membranes	50
III.1.1. Aspects physique des membranes	50
III.1.2. Angle de contact à l'eau	52
III.1.3. Analyse par spectroscopie FTIR	55
III.2. Extraction du chrome hexavalent (Cr(VI)) et cadmium divalent (Cd(II))	58
III.2.1.Extraction du Cr(VI)	58
III.2.1.1 Effet de la teneur en Aliquat 336.....	58
III.2.1.2. Effet de la base polymère	59
III.2.2.Extraction du Cd(II)	63
III.2.1.1. Effet de la teneur en D2EHPA	63

III.2.1.2 Effet de la base polymère	65
III.3. Transport facilité du Cr(IV)	67
III.3.1. Effet de la teneur en transporteur (Aliquat 336).....	67
III.3.2. Effet de la base polymère	68
III.3.3. Effet du plastifiant	70
III.3.4. Effet de la composition de la phase réceptrice	74
III.3.5. Effet de l'épaisseur de la membrane	76
III.3.6. Effet de de la concentration initiale en Cr(VI)	78
III.4. Réutilisation et stabilité des PIMs	80

Liste des figures

Figure I. 1. Schéma représentatif d'une membrane.	4
Figure I. 2. Les différents types des membranes liquides.	6
Figure I. 3. Le nombre de travaux de recherche sur les PIMs selon Scopus (avril 2021).	8
Figure I. 4. Transport simple et transport facilité à travers une membrane.	21
Figure I. 5. Mécanisme de transport par saut de sites fixes dans une PIM.	22
Figure I. 6. Mécanisme de transport à travers une PIM basé sur la coalescence de micro domaines liquides transporteurs – plastifiants.	22
Figure I. 7. Image représentant une photographie du chrome métallique.	33
Figure I. 8. Répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH à 25°C.	34
Figure II. 1. Structure chimique du triacétate de cellulose(CTA).	37
Figure II. 2. Structure chimique du chlorure de polyvinyle(PVC).	38
Figure II. 3. Structure du poly (butylène adiapat-co-téréphtalate) (PBAT).	38
Figure II. 4. Structure chimique du 2-Diéthyl hexyl phosphorique acide (D2EHPA).	39
Figure II. 5. Structure chimique du tricapyrylméthylammonium chloride (Aliquat 336).	39
Figure II. 6. Structure chimique du 2-nitrophenyl octyl éther (2NPOE).	40
Figure II. 7. Schéma de la cellule de transport.	43
Figure II. 8. Forces appliquées sur une goutte de liquide posée sur un solide.	48
Figure II. 9 . Schéma de principe de mesure de l'angle de contact.	49
Figure III. 1. Variation de l'angle de contact en fonction de la teneur en Aliquat 336 pour les différentes membranes.	54
Figure III. 2. Variation de l'angle de contact des membranes en fonction de la teneur en D2EHPA. .	55
Figure III. 3. Spectres IR des constituants individuels et des PIMs à base de PBAT.	57
Figure III. 4. Variation de concentration de Cr(VI) en fonction du temps dans la membrane à base de CTA.	59
Figure III. 5. Effet de la base polymère sur l'extraction du Cr(VI).	60
Figure III. 6. Effet de la teneur en D2EHPA sur l'extraction du Cd(II) avec les membrane en CTA. .	64
Figure III. 7. Effet de la base polymère sur l'extraction du Cd(II).	66
Figure III. 8. Effet de la teneur en Aliquat 336 sur la perméation du Cr(VI) à travers des membranes à base de CTA.	68
Figure III. 9. Effet du polymère de base sur la perméation du Cr(VI).	70
Figure III. 10. Effet du plastifiant NPOE sur le transport du Cr(VI).	72
Figure III. 11. Effet du plastifiant PBAT sur le transport du Cr(VI).	73

Figure III. 12. Evolution des concentrations du Cr(VI) dans les phases sources et réceptrices.....	74
Figure III. 13. Effet de la composition de la phase réceptrice sur la récupération du Cr(VI).	75
Figure III. 14. Evolution de la concentration du Cr(VI) dans la phase réceptrice en fonction de l'épaisseur de la membrane.	76
Figure III. 15. Variation de la perméabilité du Cr(VI) en fonction de l'épaisseur de la membrane. ...	77
Figure III. 16. Variation de flux de transport en fonction de la concentration du Cr(VI).	78
Figure III. 17. Évolution des concentrations de Cr(VI) (1 mg/L) dans les phases sources et réceptrice.	79
Figure III. 18. Stabilité des membranes étudiées.....	82
Figure III. 19. Variations des flux de transport du Cr(VI) en fonction du nombre d'utilisation.	83

Liste des tableaux

Tableau I. 1. Travaux sur l'extraction des ions métalliques par les PIMs.....	16
Tableau I. 2. Travaux sur l'extraction de petites molécules organiques par les PIMs.	18
Tableau I. 3. Divers propriétés physiques du chrome.	33
Tableau I. 4. Les principales caractéristiques physico-chimiques du cadmium.....	35
Tableau II. 1. Caractéristiques physico-chimiques des différents transporteurs utilisés.....	39
Tableau II. 2. Propriétés physico-chimique du 2-nitrophényl octyl éther (2NPOE). [3]	40
Tableau II. 3. Caractéristiques des solvants organiques utilisés.....	41
Tableau II. 4. Autres composés chimiques utilisés.	41
Tableau III. 1. Les combinaisons polymère de base/extractant testées.	51
Tableau III. 2. Bandes IR caractéristiques des constituants membranaires.....	56
Tableau III. 3. Flux de perméation du Cr(VI) à travers différentes membranes élaborées.	69
Tableau III. 4. Variation des facteurs d'élimination, d'accumulation et de récupération avec différents milieux.....	76
Tableau III. 5. Flux de perméation de Cr(VI) en fonction de l'épaisseur de la membrane.	77
Tableau III. 6. Variation de la masse des membranes durant le transport du Cr(VI) pendant 5 cycles.	84

Introduction générale

La protection de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique majeur. Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tous les secteurs. Pour préserver l'environnement et notamment les ressources en eau de la pollution, des actions doivent être entreprises dans l'ensemble des secteurs d'activité et en particulier dans le monde industriel qui est la principale source de pollution.

Ces dernières années, les procédés membranaires ont attiré une attention considérable en tant que technologies précieuses pour de nombreuses industries, leurs fonctionnements faciles ainsi que leurs coûts faible les rendent de plus en plus attractifs dans l'industrie agroalimentaire, le traitement des eaux, l'industrie chimique et pharmaceutique, ils jouent aussi un rôle important dans les applications liées à l'énergie et l'environnement [1].

La séparation par membranes liquides est une alternative intéressante à l'extraction conventionnelle par solvant car elle minimise l'utilisation de solvants, réduit les coûts de séparation en diminuant considérablement les quantités d'extractants utilisés [2]. Les membranes liquides les plus fréquemment utilisées sont les membranes liquides supportées (SLMs) et les membranes polymères à inclusion (PIMs). Les PIMs sont un type de membranes liquides qui ressemblent visuellement aux SLMs et combinent leurs avantages avec une stabilité à long terme améliorée [2,3]. Ces membranes se composent d'un polymère de base qui maintient la phase liquide entre ses chaînes enchevêtrées et confère une résistance mécanique à la membrane, d'un extractant (également appelé transporteur), responsable de la formation d'un complexe ou d'une paire d'ions avec l'espèce chimique d'intérêt, et parfois un plastifiant ou un modificateur est également ajouté à la composition de la membrane pour améliorer les performances de la membrane. Les deux polymères de base les plus couramment utilisés dans les PIMs sont le triacétate de cellulose (CTA) [4–8] et le poly(chlorure de vinyle) (PVC) [9–12] car ils sont disponibles dans le commerce et ont une bonne compatibilité avec une large gamme d'agents d'extraction. Récemment, le poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) et le poly (fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) (PVDF-HFP) ont également été utilisés pour préparer des PIMs avec succès, de plus, il a été démontré que les PIMs contenant ces polymères étaient plus performantes que la plupart des PIMs à base de CTA ou de PVC en termes d'efficacité d'extraction et de stabilité [13–17]. Cette amélioration des performances pourrait être attribuée au fait que les chaînes PVDF sont plus flexibles, favorisant ainsi une meilleure perméabilité membranaire. Cependant, le PVDF et le PVDF-HFP sont nettement plus chers que le PVC et le CTA. De plus, l'utilisation de ces polymères (PVDF et PVDF-HFP) nécessitent l'ajout de plastifiants chers pour

améliorer les performances de transport des membranes [14,15,18,19], ce qui peut être considéré comme un inconvénient dans la fabrication des PIMs à grande échelle pour les applications industrielles.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est d'évaluer la faisabilité du copolymère polybutylène adipate terephthalate (PBAT) comme polymère de base car il est nettement moins cher que le CTA, PVDF et PVDF-HFP et est disponible dans le commerce. Le PBAT est un élastomère thermoplastique doté d'une excellente résistance mécanique (supérieure à 10 MPa en traction) et flexibilité (capacité d'étirement supérieure à 1000%). De plus, il a une température de transition vitreuse basse (-31°C), et est soluble dans les solvants organiques courants (par exemple, le chloroforme) [20]. Toutes ces caractéristiques indiquent que le PBAT est un candidat prometteur en tant que polymère de base pour les PIMs et leur utilisation pourraient réduire le coût de la séparation industrielle basée sur les PIMs. La présente étude vise à examiner la compatibilité du PBAT avec les extractants couramment utilisés et à comparer les propriétés d'extraction, de transport et de stabilité des PIMs à base de PBAT préparés avec succès avec des PIMs contenant des polymères de base couramment utilisés et des plastifiants. Les membranes élaborées sont destinées à l'extraction de deux molécules cibles, en l'occurrence, le Cr(VI) et le Cd(II). Les composés du chrome entrent dans l'eau, l'air et le sol par les processus naturels et les activités humaines, les espèces Cr(VI) ont un haut degré de toxicité pour les organismes vivants (l'être humain, la faune et la flore) [9,15]. Le cadmium (Cd) est connu pour être un polluant environnemental avec des effets toxiques. Après ingestion par l'homme, le Cd s'accumule dans les reins et entraîne diverses maladies [21].

Ce manuscrit se compose de trois chapitres :

Le premier chapitre à caractère bibliographique est divisé en deux parties. La première est consacrée aux membranes polymères à inclusion. Un état de l'art sur ce type de membranes sera présenté, notamment en passant en revue tous les polymères de bases, les plastifiants et les extractants, les différentes applications des PIMs, et les facteurs influençant leur perméabilité, et stabilité ainsi que le mécanisme de transport à travers ce type de membrane. La deuxième partie concernera la chimie du chrome et du cadmium choisis comme molécules cibles, leur production, leur utilisation, la pollution environnementale engendré par ces deux molécules cibles, et leurs toxicité notamment sur l'être humain.

Dans le chapitre II consacré à la description des matériels et méthodes, nous présenterons les différents produits chimiques (composés organiques, polymères, extractants et plastifiant) et les méthodes d'élaboration des PIMs, les montages expérimentaux du transport et d'extraction puis les techniques d'analyses et de caractérisation physico-chimiques utilisées dans ce travail.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats obtenus de la conception à la caractérisation des membranes pour l'extraction du Cr(VI) et du Cd(II). Il concerne l'élaboration de nouvelles membranes à base de PBAT, plus précisément il s'agit d'évaluer la compatibilité de ce polymère avec le tricaprylmethylammonium chloride (Aliquat 336), un extractant basique, et le di- (2-éthylhexyl) phosphorique acide (D2EHPA), un extractant acide. L'évaluation des performances de ces nouvelles membranes et leurs comparaisons avec les membranes à base de polymères conventionnels (CTA et PVC) en termes de perméabilité au Cr(VI) et au Cd(II), et de leurs stabilités de réutilisation sera analysée et interprétée sur la base des investigations menées sur leurs caractéristiques physicochimiques.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale où nous tirerons un bilan objectif sur les principaux résultats scientifiques obtenus. Des perspectives sur des travaux futurs seront dressées pour explorer des aspects expérimentaux et théoriques non traités dans ce travail.

Chapitre I : Partie théorique**Partie 1 : Généralités sur les membranes d'affinité à transport facilité**

Ce premier chapitre constitue une étude bibliographique sur les membranes d'affinité pour l'extraction des métaux lourds ainsi que des généralités sur les métaux lourds. Une attention particulière a été accordée aux membranes polymères à inclusion et leurs applications pour l'extraction de deux espèces métalliques toxiques, en l'occurrence, le cadmium divalent Cd(II) et le chrome hexavalent Cr(VI).

La première partie est consacrée à des généralités sur les membranes d'affinité, leur classification, propriétés et utilisation, et sur les membranes polymères à inclusion en particulier, dont on a présenté les composants, tels que les polymères de base, les transporteurs et les plastifiants, et enfin on a discuté les mécanismes de transport à travers ce type de membrane.

I.1.1. Définition de la membrane

Une membrane peut-être définie, comme une interface de quelques centaine de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, sélective, permettant le passage de certaines substances (ions, des molécules ou des particules) et en limitant d'autres, entre deux milieux liquides ou gazeux qu'elle sépare (Figure I.1). Les forces motrices permettant la pénétration à travers la membrane peuvent être la diffusion d'une des deux phases (transport actif), mais également des différences de pressions, de concentrations, de températures ou de potentiels électriques [22]. Le résultat du passage de la solution et/ou du soluté entre l'entrée et la sortie de la membrane sous l'effet d'une force motrice est défini comme suit :

Le rétentat : est le fluide comportant les solutés retenus par la membrane.

Le perméat : est le fluide contenant les solutés ayant traversés la membrane.

La figure ci-dessous, présente un schéma d'une membrane ainsi que son principe de fonctionnement

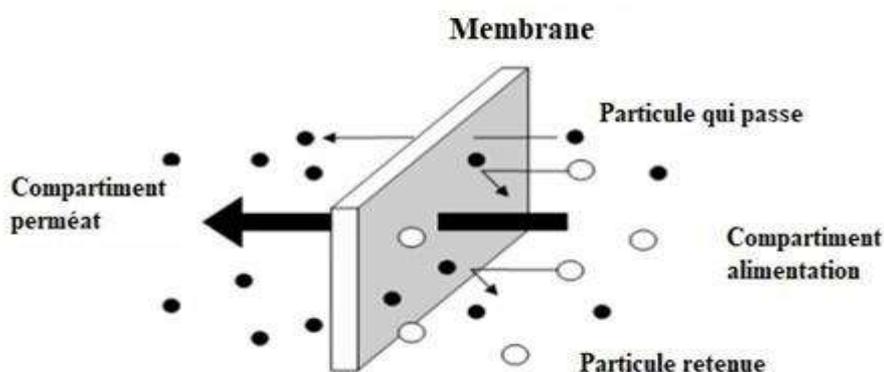


Figure I. 1. Schéma représentatif d'une membrane.

Une membrane peut avoir une structure homogène ou hétérogène, symétrique ou asymétrique, solide ou liquide et composée de matière organique ou inorganique. Elle peut aussi être chargée ou neutre, ou encore possédant des groupements fonctionnels capables de complexer spécifiquement certaines espèces [23].

I.1.2. Les membranes liquides

Une membrane liquide est une phase organique non miscible à l'eau qui sépare deux milieux aqueux. Elle permet la migration d'un soluté contenu dans la phase d'alimentation (phase 1) vers la phase réceptrice (phase 2) par diffusion sous l'effet d'un gradient de concentration. A cause de leur nature liquide, ces membranes présentent certaines caractéristiques physico-chimiques qui leur sont propres. Les membranes liquides sont rencontrées dans trois configurations de base (Figure I.2) [1,24].

I.1.2.1. Membrane liquide épaisse ou volumique

Dans ce type de membrane liquide (en anglais bulk liquid membrane ou BLM), une couche relativement épaisse d'un liquide immiscible à l'eau est utilisée pour séparer la phase source de la phase réceptrice. Ce type de membrane est généralement mis en œuvre dans une cellule sous forme de U. Ce dispositif a l'avantage d'être simple et facile à réaliser pour mener des expériences de transport, cependant, en raison de l'épaisseur de la membrane, la quantité des espèces transportées est très faible.

I.1.2.2. Membrane liquide à émulsion

Ces membranes (en anglais Emulsion Liquid Membrane ou ELM) sont préparées en dispersant une phase aqueuse (phase réceptrice) avec un solvant organique contenant un tensioactif et un extractant (transporteur). Le tensioactif est choisi de manière à obtenir une émulsion d'eau dans l'huile qui assure l'encapsulation de la phase aqueuse dans la phase organique. Dans une deuxième étape l'émulsion est mise en contact avec la phase aqueuse source. Cette étape est accomplie moyennant une agitation plus douce que lors de la première étape, le transfert des constituants est effectué de l'extérieur vers l'intérieur. Ce type de membrane possède une surface très élevée par unité de volume et une faible épaisseur ce qui rend le processus de séparation et d'accumulation à l'intérieur de l'émulsion très rapide. Le problème est que ces membranes présentent des inconvénients liés à la formation, à la stabilisation de l'émulsion, et à la récupération du soluté dans la phase réceptrice qui nécessite de casser l'émulsion. Tous ces problèmes technologiques rendent ce type de membrane difficilement attractif.

I.1.2.3. Membrane liquide supportée

Dans ce type de configuration de membrane (en anglais *supported liquid membrane* ou SLM), une phase liquide généralement organique est intégrée dans de micropores d'un support polymère et y est maintenue par des forces capillaires. La phase liquide doit être non miscible avec la phase source et la phase réceptrice. La phase liquide contient un agent d'extraction, un diluant qui est généralement un solvant organique inerte pour ajuster la viscosité et parfois un modificateur pour éviter ce qu'on appelle la formation d'une troisième phase. Ce type de membrane offre la possibilité d'utiliser de petits volumes de composants organiques, d'extraction et réextraction simultanées, de facteurs de séparation élevés, d'une mise en œuvre facile, de faibles besoins énergétiques, et de faibles coûts d'investissement.

Les membranes liquides supportées sont considérées comme une alternative impressionnante et la version améliorée du procédé d'extraction liquide-liquide en raison de certains de leurs avantages inhérents par rapport aux autres membranes liquides. Le problème crucial associé à ces membranes est leur stabilité, c'est-à-dire leur capacité à fonctionner pendant une période prolongée sans compromettre la qualité de la séparation.

Les raisons prédominantes de l'instabilité de ce type de membrane est la perte de la phase liquide durant le processus de séparation. Cette déstabilisation se fait via deux mécanismes, la turbulence interfaciale résultante du transfert de masse, et les instabilités hydrodynamiques dues aux effets d'agitation.

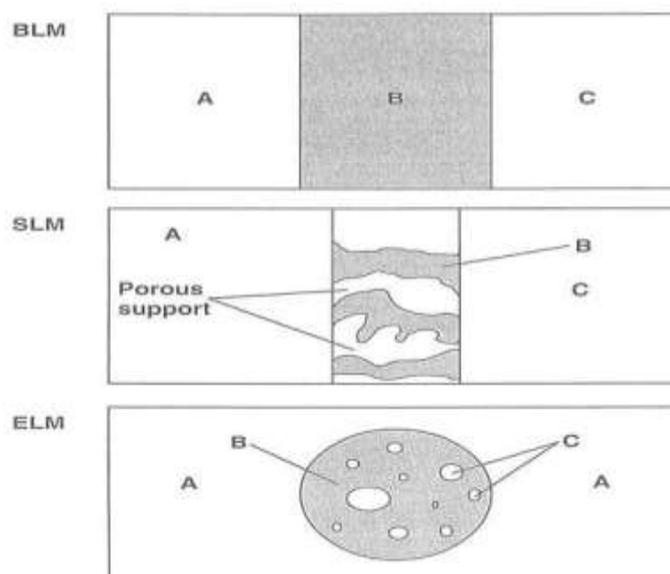


Figure I. 2. Les différents types des membranes liquides.

Représentation de la membrane liquide volumique (BLM), membrane liquide supportée (SLM), et membrane liquide à émulsion (ELM).

(A est la phase source (alimentation), B est la membrane liquide, C est la phase réceptrice).

I.1.3. Membranes polymères à inclusion

Les systèmes de séparation et de récupération utilisant les membranes liquides ont été introduits il y a environ 40 ans [25]. Parmi les différents types de membranes liquides (membranes liquides volumiques, membranes liquides à émulsion), les membranes liquides supportées (SLM) ont été largement étudiées pour l'élimination des espèces métalliques, cependant, la durée de vie plus courte des membranes dans les opérations industrielles limite leur emploi ultérieur dans diverses applications. La perte de l'efficacité de la membrane a lieu du fait des opérations impliquant les phases aqueuses par la lixiviation de la phase organique membranaire responsable de l'extraction et du transport des espèces cibles [2].

Néanmoins, étant donné le besoin essentiel de récupération des ions métalliques et d'extraction de nombreuses petites molécules organiques dans les domaines de l'hydrométallurgie, des biotechnologies et du traitement des eaux usées industrielles, des efforts considérables ont été déployés pour comprendre et améliorer la stabilité des membranes liquides au cours des trois dernières décennies. Le nombre de recherches consacrées à ce sujet est en augmentation constante et les efforts investis ont abouti à un nouveau type de membranes liquide, communément appelé membrane polymère à inclusion, en anglais Polymer Inclusion Membrane (PIM). Certains noms sont également employés pour désigner ce type de membrane telles que membrane polymère liquide, membrane liquide gélifiée, membrane polymère plastifiée, membrane hybride, membrane support de site fixe, ou membrane polymère solvant [1,2].

L'intérêt autour des PIMs s'est considérablement intensifié ces dernières années, en conséquence, le nombre de travaux de recherche a augmenté exponentiellement, comme le montre les données consultées sur le site internet ISI Web of knowledge [26], et Scopus. En effet, l'examen de la littérature montre, 492 publications liées aux membranes polymères à inclusion. 429 d'entre elles sont des articles de recherche et 21 sont des articles revues comme peut le voir dans la Figure I.3.

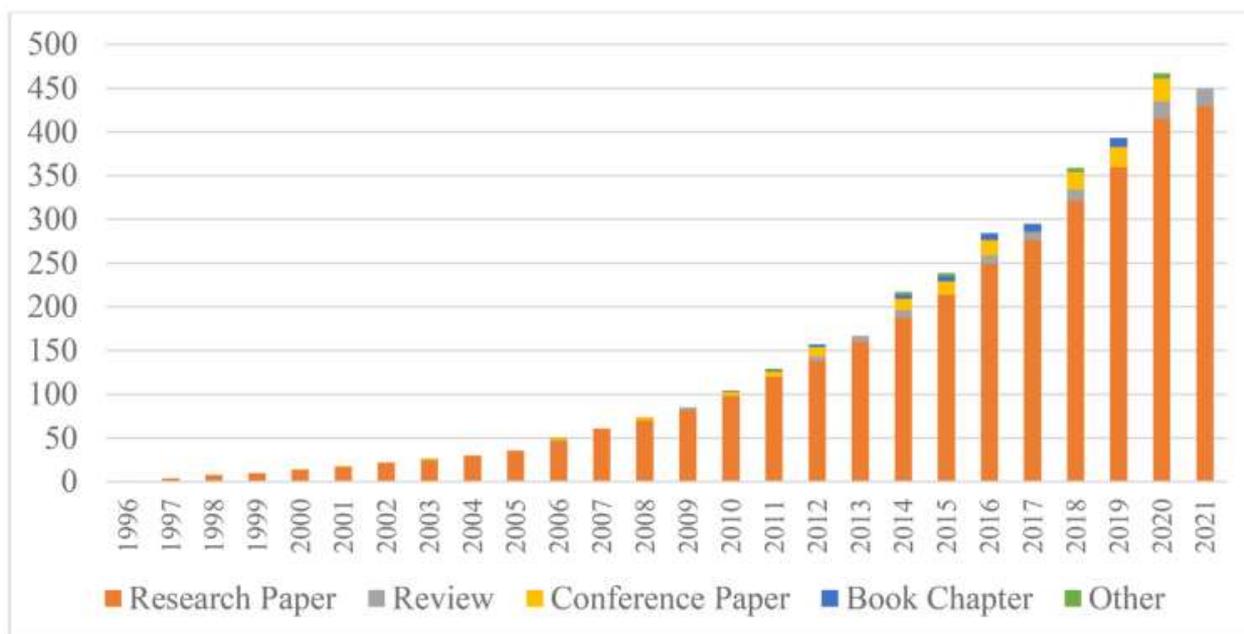


Figure I. 3. Le nombre de travaux de recherche sur les PIMs selon Scopus (avril 2021).

I.1.3.1 Définition

Une membrane polymère à inclusion est un type de membrane liquide, c'est un film constitué d'un support polymérique incluant à l'intérieur de sa matrice un transporteur et un plastifiant [27]. Les PIMs sont plus stables, ayant une durée de vie plus longue que les membranes liquides supportées. Elles assurent la fixation de la phase organique (extractant) dans la membrane, en protégeant l'extractant du lessivage dans les phases aqueuses lors de l'utilisation. Elles sont élaborées en coulant un polymère, à partir d'une solution organique pour former un film mince et stable. Cette solution contient également un transporteur et un plastifiant à membrane, qui fournit l'élasticité et constitue la phase liquide dans laquelle les molécules peuvent diffuser [1,25].

I.1.3.2. Constituants d'une membrane polymère à inclusion

Une PIM est généralement élaborée à partir de trois composants ; le polymère de base, l'extractant ou transporteur et le plastifiant. Nghiem et al. [2], Almeida et al. [3,25] et plus récemment Jha et al. [28] et Keskin et al.[29] ont passé en revue les différents composants utilisés dans l'élaboration des PIMs jusqu'à 2021.

I.1.3.2.1. Le polymère de base

Il constitue le matériau de base servant de support pour le transporteur. Il assure la résistance mécanique des PIMs et permet la rétention de l'extractant dans les chaînes enchevêtrées du polymère. Le polymère de base joue un rôle crucial en fournissant une résistance mécanique aux membranes. Malgré un grand nombre de polymères actuellement utilisés, Le polychlorure de vinyle (PVC), le

triacétate de cellulose (TAC) et le PVDF sont les polymères couramment utilisés pour la préparation des PIMs car, ils confèrent une résistance suffisante et ont une compatibilité plus élevée avec les agents d'extraction, par rapport à d'autres polymères [3].

a. Le triacétate de cellulose (TAC)

Appelé cellulose triacétate en anglais (CTA), c'est l'un des polymères de base les plus utilisés dans l'élaboration des PIMs car il fournit une haute résistance mécanique à la membrane et est compatible avec la plupart des transporteurs. Les membranes à base de CTA nécessitent l'utilisation de grandes quantités de plastifiants pour réduire la rigidité de la matrice polymère et assurer un bon transport des molécules ciblées. La résistance mécanique est admirable pour les PIMs à base de CTA en raison de la structure cristalline inhérente que présentent ces membranes. Cependant, dans les milieux fortement acides ou basiques, ces membranes sont chimiquement instables en raison de la dégradation de la base polymère.

b. Le polychlorure de vinyle (PVC)

Le PVC a été aussi largement utilisé pour l'élaboration de membranes polymères à inclusion. Il présente les mêmes inconvénients que le CTA à savoir la nécessité d'utiliser de grandes quantités de plastifiant ou d'extractant pour assurer un bon transport. Les PIMs à base de PVC sont exceptionnellement stables dans les solutions basiques et acides et présentent une résistance mécanique exceptionnelle avec une plus grande élasticité. Aussi, elles sont plus résistantes aux attaques chimiques que les PIMs à base de CTA.

c. Le poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) et ses copolymères

Ses propriétés, telles que la bonne résistance chimique, la stabilité thermique et mécanique, rendent le PVDF et ses copolymères potentiellement attractifs comme polymère de base pour les PIMs. IL a été reporté que les membranes à base de PVDF présentent une perméabilité plus élevée et une stabilité améliorée par rapport aux membranes à base de CTA et de PVC en raison notamment de la flexibilité élevée du PVDF et ses copolymère (température de transition vitreuse basse $\sim -30^\circ \text{C}$) et la résistance chimique élevée.

Le choix du PVDF comme polymère de base a été rapporté par Guo et al. [19]. Des PIMs à base de PVDF contenant le 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate comme plastifiant et le trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate (Cyphos IL 104) comme ion transporteur ont été élaborées et appliquées pour le transport du chrome hexavalent. Des flux de matière élevés ont été enregistrés sachant que ces membranes présentaient aussi une bonne stabilité de réutilisation.

Des PIMs en PVDF sans plastifiant ont été aussi élaborées par Chen et al. [17] en utilisant le liquide ionique bifonctionnel [tricaprylméthylammonium] [di (2-éthylhexyl) orthophosphate] ([A336] [P507]) comme extractant. Elles ont également montré une excellente stabilité et capacité de réutilisation. Les copolymères du PVDF sont également de bonnes matrices pour les PIMs car ils possèdent aussi une bonne résistance chimique leur permettant de former des membranes stables. Le Poly (vinylidene fluoride-cotetrafluoroethylene) (PVDF-co-TFE) a été combiné avec un agent d'extraction liquide ionique bifonctionnel (Bif-ILE) pour former des membranes qui ont été utilisées pour le traitement des eaux contenant du Cr(VI). [30].

d. Le mélange de polymères et les réseaux de polymères réticulés et interpénétrés

En général, le mélange de polymères offre un moyen simple et relativement peu coûteux et permet de développer de nouveaux matériaux dotés de nombreuses propriétés désirées. Cependant, une certaine immiscibilité thermodynamique des polymères limite l'utilisation de tels mélanges sur le marché industriel pour l'élaboration de membranes destinées au procédés de séparation. Peu de travaux dans la littérature décrivent l'utilisation de mélange de polymères comme support pour élaborer des PIMs.

Zioui et al. [31] ont rapporté l'élaboration d'une nouvelle catégorie de membranes basées sur la miscibilité des polymères pour le transport sélectif et la séparation des ions métalliques. Les membranes ont été préparées par séparation de phases induite thermiquement en utilisant un mélange PVDF/CTA plastifié par le phosphate de tris (2-éthylhexyle) (TEHP) et avec de l'acide di- (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) incorporé dans le polymère comme extractant pour augmenter les interactions spécifiques entre les polymères. La PIM de structure homogène poreuse présentait un caractère hydrophobe ($\sim 100^\circ$) et une stabilité thermique jusqu'à $\sim 200^\circ\text{C}$. Le transport compétitif de Ni (II), Zn (II) et Pb (II) à partir de solutions aqueuses a été étudié. Des expériences de transport ont été menées pour étudier la durabilité du système. Dans une autre étude [20], le potentiel du mélange triacétate de cellulose (CTA)/poly(butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT) en tant que base polymère et son effet sur la structure de la membrane a été recherché. La stabilité de la PIM dopée en Aliquat 336 est beaucoup plus élevée (12 cycles avec un mélange de poly (butylène adipate-co-téréphtalate et CTA, 5 cycles avec CTA seul), en raison de l'augmentation de la tortuosité, qui permet de mieux retenir l'extractant. Ainsi, l'effet de la structure de la PIM joue un rôle important.

La réticulation de deux polymères de base de façon à avoir un réseau de polymères réticulés et interpénétrés a été expérimentée par O'Bryan et al. [32], qui ont élaboré une nouvelle génération de PIM à base d'un réseau de polymères semi-interpénétrés réticulés PVDF-co-HFP et du poly (éthylène

glycol) diméthacrylate (PEG-DMA), la nouvelle PIM contenant l'Aliquat 336 comme extractant s'est avérée être hautement perméable et stable. Un autre exemple vient de Hoque et al. [33,34] qui ont étudié l'effet de la réticulation sur la stabilité des PIMs et ont mis en évidence que les PIMs réticulées sont plus stables que les non réticulées à base seulement de CTA.

I.1.3.2.2. Le transporteur ou extractant

La fonction principale de l'agent d'extraction dans les PIMs est d'agir comme un échangeur d'ions. Il offre également une sélectivité de la membrane pour extraire les ions métalliques cibles. Il a été démontré que le transport des ions métalliques ne peut pas se produire sans les agents d'extraction. Les agents d'extraction sont donc responsables de la liaison avec les ions d'intérêt et aide également lors du transport à travers la membrane, puisqu'il détermine le flux et la sélectivité membranaire pour un ion considéré par sa nature, sa concentration, son hydrophobicité et ses caractéristiques cinétiques, telles que les vitesses de complexation et de décomplexation.

Il existe plusieurs types d'agents d'extraction utilisés dans les études d'extraction d'ions métalliques ou de petites molécules organiques : on distingue, les transporteurs basiques, acides et chélatants, neutres et solvatants et finalement macrocycliques et macromoléculaires.

a. Extractants basiques

L'agent d'extraction basique est principalement constitué de composés à base d'amine avec une masse moléculaire élevée tels que les composés d'ammonium quaternaire comme le tricapyrylmethyl ammonium chloride (Aliquat336/capriquat) et les amines tertiaires comme le trioctylamine, (TOA). L'Aliquat336, un réactif commercial d'extraction par solvant a été largement utilisé comme agent d'extraction dans la récupération d'ions métalliques en utilisant les PIMs en raison de ses propriétés plastifiantes. En plus de servir d'agent d'extraction, l'Aliquat336 agit comme plastifiant et aucun plastifiant supplémentaire n'est requis en présence d'Aliquat336 dans la membrane.

Kebiche-Senhadji et al. [11] et Gherasim et al. [9] ont proposé une PIM à base d'Aliquat 336 pour l'extraction et le transport du Cr(VI). Avec une composition optimale de 34,1 % d'Aliquat 336 comme transporteur, 25,7 % de CTA comme polymère de base et 40,2 % de NPOE comme plastifiant [11], 80 % de Cr(VI) a été transporté à travers la PIM en 8 h en utilisant une solution contenant 10 mg.L^{-1} Cr(VI) à pH 1,2 (H_2SO_4) comme phase d'alimentation et $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH comme phase réceptrice. Même en présence d'autres ions métalliques (à savoir Cd(II), Zn(II), Co(II) et Ni(II)), la membrane mentionnée ci-dessus a montré un facteur de récupération élevé (92 %) pour le Cr(VI). Avec une PIM contenant 40 % d'Aliquat 336 et 60 % de PVC [9], 98,4 % de Cr(VI) a été récupéré en moins de 4 h en utilisant 52 mg.L^{-1} Cr(VI) à un pH initial de 4,0 comme phase d'alimentation et $0,05 \text{ mol. L}^{-1}$

NaOH comme phase réceptrice. De plus, le Cr(VI) a été sélectivement éliminé des mélanges contenant d'autres ions et anions métalliques à un pH initial de 1,25.

b. Extractants acides

De même, les extractants acides et chélatants sont appliqués dans les PIMs pour l'extraction d'ions métalliques. Dans ce type d'extractant, l'ion métallique est échangé avec l'ion hydrogène dans l'extractant. Il existe plusieurs composés qui entrent dans la catégorie des extractants acides et chélatants tels que les acides carboxyliques, les esters d'acide thio-phosphoré, les acides phosphiniques, les composés d'acide sulfonique.

Kolev et al. [35] ont préparé des PIMs à base de PVC contenant l'acide di-(-2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) comme agent d'extraction pour l'extraction sélective des ions zinc avec l'existence de diverses espèces métalliques, telles que Cu(II), Co(II), Cd(II), Fe(II) et Ni(II) à partir de solutions acides. Le D2EHPA, un extractant acide et chélatant présente des propriétés plastifiantes, de sorte qu'aucun plastifiant supplémentaire n'est requis pour la préparation des PIMs. La composition membranaire optimale contenait 45 % de D2EHPA et 55 % de PVC.

c. Extractants neutres ou solvatants

Les agents d'extraction neutres et solvatants sont des réactifs d'extraction à base de phosphore présentant une sélectivité élevée vis-à-vis des actinides et des lanthanides. Ces agents d'extraction sont utilisés pour récupérer les métaux lourds. Les transporteurs neutres ou solvatants disponibles dans le commerce sont les liquides ioniques de phosphonium (IL), le tributylphosphate (TBP), l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) et le dibutyl butylphosphonate (DBBP).

Guo et al [19] ont rapporté l'élaboration d'une nouvelle PIM à base de trois composants principaux : poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) comme polymère de base, 1-alkyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate ou tétrafluoroborate ([Cnmim][PF₆] ou [BF₄]) comme plastifiants liquide ionique et le phosphonium IL trihexyl(tétradécyl)phosphonium bis(2,4,4-triméthylpentyl) phosphinate (Cyphos IL 104) comme extractant. La nouvelle membrane a été appliquée avec succès pour le transport du Cr(VI) en milieu acide.

d. Extractants macrocycliques et macromoléculaires

Les transporteurs de type macrocyclique et macromoléculaire ont une excellente sélectivité et forment également des complexes stables avec les différents types de molécules (cations, anions et neutres). Les éthers couronnes, les calix-couronnes, les calixarènes et les cyclodextrines sont les quelques exemples d'extractants macrocycliques et macromoléculaires.

Kaya et al [7] ont utilisé une membrane à base de calixarène pour l'élimination du Cr(VI) de l'eau du bain de chromage. L'efficacité d'extraction du Cr(VI) était d'environ 97,69 %. Les résultats cinétiques ont démontré que le Cr(VI) peut être transporté de l'eau du bain de chromage à la phase réceptrice avec une sélectivité et une efficacité élevées. Les résultats expérimentaux ont montré que la membrane préparée peut être utilisée efficacement pour l'élimination du Cr(VI) des eaux usées industrielles.

I.1.3.2.3. Le plastifiant et modificateur

Les plastifiants sont utilisés pour améliorer la flexibilité de la membrane, la rétention des espèces métalliques et le transport de ces espèces à travers la membrane. Les plastifiants sont des composés organiques qui sont la combinaison de groupes polaires extrêmement solvatants et d'un squelette alkyle. La fonction principale du squelette alkyle hydrophobe est d'établir la compatibilité du plastifiant avec les membranes, tandis que l'interaction du polymère de base a lieu par les groupes polaires solvatants. Par conséquent, le facteur le plus important est de maintenir l'équilibre entre la partie polaire et non polaire des molécules de plastifiant pour des propriétés plastifiantes améliorées. Les plastifiants pénètrent à l'intérieur des chaînes du polymère et augmentent la distance entre elles et cela réduit les forces intermoléculaires. Ils permettent aussi d'empêcher la diffusion de la phase organique dans les phases aqueuses, autrement dit, de minimiser les pertes de masse de la membrane en transporteur afin de lui assurer une longue vie.

Les propriétés nécessaires souvent requises pour le bon plastifiant sont qu'il doit avoir une constante diélectrique élevée, une bonne affinité avec le polymère de base et également, le plastifiant doit être peu volatil et moins visqueux.

La mobilité des complexes d'ions métalliques produits dans la phase membranaire est déterminée par la constante diélectrique et la viscosité du plastifiant. Si des milieux à constante diélectrique élevée sont utilisés, la séparation des ions s'effectue efficacement. Le plastifiant équilibre les efficacités d'implication et de séparation des espèces métalliques de la phase d'approvisionnement à la phase de réception. Les plastifiants les plus couramment utilisés sont le dibutylsébacate (DBS), l'adipate de bis(1-butylpentyle) (BBPA), le nitrophenyloctylether (NPOE) et le nitrophenylpentylether (NPPE).

Les PIMs contiennent fréquemment un plastifiant supplémentaire, mais il est possible de les préparer sans plastifiants supplémentaires, mais une perte de leurs propriétés d'extraction et de transport est observée dans de tels cas. Il est à noter que de nombreux agents d'extraction comme les sels d'ammonium quaternaire (Aliquat 336) et les esters d'acide phosphorique peuvent également

fonctionner comme plastifiant. Par conséquent, dans ce cas, aucun plastifiant supplémentaire ne peut être indispensable.

Gherasim et al. [12] ont préparé des PIMs sans utiliser de plastifiants, la membrane ne contenait que le polymère PVC et l'extractant D2EHPA. La caractérisation des PIMs a montré que le D2EHPA se comporte comme un plastifiant du réseau PVC et il a également été conclu que l'absence de plastifiants réduit considérablement le prix de production des membranes.

Des modificateurs sont parfois ajoutés à la composition de la membrane afin d'améliorer la solubilité des espèces chimiques extraites dans la phase liquide de la membrane. Des exemples de ceux-ci sont les alcools à longue chaîne alkyle tels que le 1-dodécanol ou 1-tétradécanol, qui ont été utilisés avec succès comme modificateurs de PIM à base de PVC pour l'extraction d'ions Au(III) à partir de solutions de HCl et l'extraction de thiocyanates à partir de solutions faiblement alcalines en utilisant l'Aliquat 336 comme transporteur [3].

1.1.3.3. Applications des membranes polymères à inclusion

Les membranes liquides se sont avérées être une alternative utile aux techniques de séparation conventionnelles comme l'extraction liquide-liquide en raison de leurs polyvalence pour relever les défis rencontrés dans les traitements conventionnels. Contrairement au procédé d'extraction liquide-liquide, la technologie des membranes liquides n'implique pas l'utilisation d'une grande quantité de réactifs chimiques. Au lieu de cela, le processus implique l'utilisation d'une petite quantité d'extractant qui facilite l'extraction et la régénération des contaminants simultanément, simplifiant et réduisant ainsi le coût du processus d'extraction. Les PIMs ont été largement étudiées en raison de leur polyvalence et de leur robustesse. La technologie PIM conserve tous les avantages des autres membranes liquides et ont montré une meilleure stabilité, une réutilisabilité et une capacité plus élevée pour l'extraction de différents contaminants par rapport à d'autres membranes liquides [36].

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

réalisées dans un avenir proche [3]. Dans ce qui suit, nous développons les différentes applications potentielles des PIMs.

I.1.3.3.1. Extraction d'ions métalliques

La stabilité des membranes polymères à inclusion par rapport aux autres membranes liquides a permis leur application dans la récupération des ions métalliques. Un nombre croissant de travaux rapportés dans la littérature au cours des deux dernières décennies concernant le transport, la séparation ou la concentration d'espèces métalliques tel que le cuivre(II), le nickel (II), le cobalt (II), le fer (III) et le zinc (II) [2,3,28].

Le transport des ions Cd à partir de milieux chlorés à haute salinité et acidité à travers une membrane polymère à inclusion a été étudié par Pont et al [21]. La membrane était constituée de triacétate de cellulose comme base polymère, de 2-nitrophényl octyl éther (NPOE) comme plastifiant et d'Aliquat 336 comme transporteur. L'influence des composants aqueux et membranaires sur le flux métallique a été évaluée. Le système de transport conçu s'est avéré efficace pour le transport du Cd dans les milieux hautement salins et hautement acides, avec des valeurs de flux similaires atteintes pour les deux milieux aqueux dans la plage étudiée. L'effet de la teneur en extractant et en plastifiant dans la membrane a été étudié ; la valeur maximale du flux a été obtenue avec une teneur en extractant de 3 mg. Cm⁻² et 0,3 ml de NPOE. Les résultats ont montré que l'absence de plastifiant inhibait le transport du métal à faible teneur en transporteur dans la membrane, mais lorsqu'il s'agissait de membranes contenant une grande quantité d'extractant, le transport de Cd était possible. Cela met en évidence la capacité de l'Aliquat 336 à créer des voies intramembranaires dans lesquelles le complexe formé par des espèces métalliques et l'extractant peut être transporté. Enfin, le système de séparation mis au point a été appliqué avec succès à l'élimination de Cd métallique toxique de différents échantillons aqueux, tels que l'eau de mer.

Dans une autre étude [18] des membranes polymères à inclusion à base de poly (fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) (PVDF-HFP) contenant du chlorure de trihexyltétradécylphosphonium (Cyphos IL 101) ou du chlorure de trioctylméthylammonium (Aliquat 336) ont été considérées pour l'extraction du Cr(VI) à partir de solutions aqueuses contenant des sulfates. Les PIMs contenaient 50% en poids de Cyphos IL 101 ou d'Aliquat 336. Les expériences d'extraction ont été réalisées en immergeant des segments de PIMs circulaires dans une solution de sulfate de Cr(VI). Les résultats obtenus indiquent un taux d'extraction de Cr(VI) plus élevé par la PIM contenant du Cyphos IL 101 comparé à celui obtenu par la PIM à base d'Aliquat 336. L'analyse des données d'extraction a confirmé que la principale espèce extraite dans les deux PIMs était du HCrO₄⁻. Une variété de réactifs d'extraction a été testée et les meilleurs résultats ont été obtenus avec 1M de NaNO₃ qui a permis une

rétro-extraction efficace de Cr(VI) à partir des PIMs contenant le Cyphos IL 101 ou Aliquat 336. La capacité d'extraction de la membrane à base de Cyphos IL 101 et d'Aliquat 336 était de 71 et 70 mg de Cr par gramme de membrane. Les PIMs à base de Cyphos IL 101 et d'Aliquat 336 n'ont pas subi d'interférence dans l'extraction du Cr(VI) par d'autres cations courants. La PIM à base de Cyphos IL 101 extrait sélectivement le Cr(VI) en présence d'un excès jusqu'à 500 fois d'anions nitrate et chlorure, alors que cette sélectivité est limitée à 10 fois pour la PIM à base d'Aliquat 336. Le potentiel des deux PIMs pour des applications pratiques a été démontré avec l'élimination du Cr(VI) de l'eau de puits et des eaux usées industrielles.

Le tableau I.1 montre quelques travaux publiés sur les PIMs utilisées pour le transport et la récupération d'ions métallique, ces travaux sont tirés des revues de littérature d'Almeida et al et de Jha et al. [3,28].

Tableau I. 1. Travaux sur l'extraction des ions métalliques par les PIMs.

Polymères de base	Transporteurs	Plastifiants	Ions cibles
CTA	Cyphos® IL-104	ONPOE	Cd(II)
CTA	Cyphos® IL-104	NPOE	Fe(II), Fe(III)
CTA	D2EHPA	DOP	Cu(II)
CTA	Aliquat336	NPPE	Co(II)
CTA	TOA	NPPE	Cu(II) ;Co(II) Ni(II)
CTA/PBAT	Aliquat 336	/	Cr(VI)
PVC	D2EHPA	/	In(III)
PVC	D2EHAG	NPOE	Au(III)
PVC	D2EHPA	/	U(VI)
PVDF-HFP	Cyphos® IL-101	NPOE	V(V)
CTA	Aliquat 336	/	As(V)
CTA	Aliquat 336	/	Pt(IV)
PVC	D2EHPA	/	Zn(II)
CTA	Cyanex 471X	NPOE	Hg(II)
CTA	Cyanex 301	TBP	Am(III)
PVC	D2EHPA	/	Pb(II)
CTA	TOPO	NPOE	Mo(VI)
CTA	TODGA	NPOE	Ce(III)
CTA	TETDS	NPOE	Ag(I)
CTA	TOGDA	NPOE	Eu(III)
CTA	TOGDA	NPOE	La(III)

I.1.3.3.2. Extraction de petites molécules organiques

Les recherches scientifiques concernant l'extraction et le transport de ces composés restent limitées. Les mécanismes de transport des petits composés organiques sont moins bien compris et sont probablement plus complexes que ceux observés avec le transport des ions métalliques [2].

Parmi les petites molécules organiques pouvant être efficacement extraites avec les PIMs, on peut citer les thiocyanates [16], les colorants cationiques [37], le butanol [38], et certains herbicides et pesticides [39,40]. Les PIMs sont également examinées comme technologie prometteuse de traitement et d'élimination des produits pharmaceutiques et des perturbateurs endocriniens dans le système aquatique [36].

Mamat et See ont utilisé une PIM creuse pour extraire les herbicides anioniques et cationiques de l'eau de rivière. Le CTA a été utilisé comme polymère de base, le phosphate de tris (2-éthylhexyle) a été utilisé comme plastifiant, l'acide bis-(2-éthylhexyl) phosphorique a été utilisé comme extractant anionique et l'Aliquat 336 comme extractant cationique. Ils ont enregistré une récupération allant de 99,1 à 100 % pour les herbicides étudiés [41].

Mwakalesi et al. [40] ont mis au point une méthode pour l'extraction et le transport du piclorame à partir de solutions aqueuses à l'aide d'une membrane polymère à inclusion composée de triacétate de cellulose, de chlorure de trioctylméthylammonium (Aliquat 336) et de 2-nitrophényl octyl éther (NPOE). La méthode expérimentale a été optimisée pour la composition de la PIM, le type et la concentration du réactif d'extraction. La méthode optimisée a démontré de bons indicateurs de performance du flux et de l'efficacité du transport pour le piclorame lors d'expériences de transport non compétitives et compétitives. La PIM a également été appliquée avec succès dans un dispositif d'échantillonnage passif pour récupérer le piclorame à la concentration maximale admissible de 500 µg / L à partir d'eau naturelle. Les résultats de cette étude démontrent que les PIMs peuvent servir de méthode alternative potentielle pour l'élimination et la récupération du piclorame et des herbicides associés à partir de solutions aqueuses contaminées.

À ce jour, seules quelques études ont examiné l'élimination des produits pharmaceutiques et des perturbateurs endocriniens en milieu aquatique à l'aide de PIMs. A notre connaissance, la recherche pionnière a été menée par Garcia-Rodríguez et al. [42], dans leur recherche, une PIM a été utilisée pour la séparation et préconcentration de six antibiotiques pharmaceutiques (sulfathiazole, sulfapyridine, sulfaméthazine, tétracycline, oxytétracycline et sulfaméthoxazole) dans l'eau. L'étude comportait une analyse comparative de deux polymères de base (PVC et CTA). Ils ont découvert que le CTA produisait une meilleure extraction des antibiotiques étudiés avec l'aide du plastifiant ajouté. L'efficacité d'extraction des antibiotiques étudiés variait de 5 à 100 %.

Le tableau I.2 montre quelques travaux publiés sur les PIMs utilisées pour le transport et la récupération de petites molécules organiques.

Tableau I. 2. Travaux sur l'extraction de petites molécules organiques par les PIMs.

Polymère de base	Transporteurs	Plastifiants	Molécules cibles	Ref
PVDF-HFP	Aliquat 336	/	Thiocyanates	[16]
CTA	D2EPHA	NPOE	Bleu de méthylène	[37]
PVC	Cyphos IL 102	/	1-Butanol	[38]
CTA	Acide anacardique	NPOE	4-amino-2-chloropyridine	[39]
CTA	Aliquat 336	NPOE	Tétracycline, sulfamides	[42]
CTA	Aliquat 336	NPOE	Glyphosate et acide aminométhylphosphonique	[43]

I.1.3.3.3. Analyses et détection

Les premières applications des PIMs concernaient la détection d'ions, plus précisément en tant que membranes de détection dans des électrodes et des optodes sélectives d'ions, il y a 50 ans de ça. Cependant, plus récemment, les PIMs ont été utilisées pour l'échantillonnage passif, et ont également été incorporées dans des systèmes d'analyse en ligne et automatisés [25].

Au cours des dernières décennies, l'échantillonnage passif a été largement utilisé comme méthode d'échantillonnage alternative pour surmonter les diverses limitations de l'échantillonnage ponctuel dans l'environnement. L'échantillonnage passif est utilisé pour mesurer la moyenne pondérée dans le temps d'un contaminant dans un environnement aquatique en combinant la collecte d'analytes et les méthodes de séparation et de préconcentration [44]. Un dispositif d'échantillonnage passif typique est constitué d'une membrane semi-perméable qui sépare la phase réceptrice du système aquatique. La membrane perméable permet le transport sélectif des analytes cibles à travers la membrane jusqu'à la solution réceptrice, qui contient des matériaux de liaison (par exemple des adsorbants, des échangeurs d'ions ou des agents complexants).

L'utilisation des PIMs comme barrière semi-perméable dans un échantillonnage passif a été rapporté pour la première fois par Almeida et al. [45]. La procédure a démontré avec succès la capacité à résoudre la plupart des facteurs limitants dans d'autres types de membranes liquides. Dans un échantillonneur passif à base de PIM, la PIM sert de membrane semi-perméable qui sépare l'environnement aquatique, qui dans ce cas est la phase source de la phase réceptrice qui est placée dans un petit récipient. L'extractant dans la PIM est un échangeur de cations ou d'anions qui se lie à

l'analyte dans le système aquatique source pour former un adduit (produit d'une réaction d'addition entre deux unités moléculaires distinctes donnant un produit unique qui contient tous les atomes initiaux mais liés différemment entre eux) qui diffuse à travers l'interface membranaire dans la phase de réception. Dans la phase de réception, l'analyte est réextrait par un agent d'extraction approprié, libérant l'extractant pour qu'il rediffuse vers la solution source pour une plus grande extraction des analytes cibles dans la solution source. Ce processus d'extraction et de régénération se poursuit tout au long du prélèvement passif et il est considéré comme un transport facilité. La force motrice du transport facilité est la concentration élevée de l'agent de décapage dans la solution réceptrice, qui est suffisamment élevée pour maintenir une réextraction constante de l'adduit. L'un des avantages essentiels de l'utilisation de la PIM comme barrière semi-perméable dans l'échantillonnage passif est sa capacité à utiliser des liquides ioniques tels que le HCl ou NaCl comme solution réceptrice, contrairement à d'autres sorbants en phase solide qui nécessitent une désorption supplémentaire des analytes avant l'analyse [25]. Par conséquent, le processus global d'échantillonnage passif basé sur la PIM est considéré comme plus simple car la solution finale des analytes dans la phase de réception peut être envoyée pour analyse sans autres traitements. De plus, la détection in-situ des analytes peut être effectuée sur le site à l'aide de capteurs optiques ou électrochimiques portables, ce qui réduit invariablement les coûts de transport et les éventuelles erreurs de manipulation ou contamination croisées des échantillons avant analyse.

Jayawardane et al. [46] ont exploré la détermination sélective du cuivre (II) en utilisant une PIM dans les eaux de rivière. La membrane était préparée avec 42% de D2EHPA comme extractant, 8% de dioctyle phtalate (DOP) comme plastifiant et 49% de PVC comme polymère de base. Le réactif colorimétrique utilisé pour la détermination spectrophotométrique du cuivre (II) est le (TAC) à 1%. Dans ce système, le cuivre (II) est extrait dans la PIM sous forme de complexe cuivre-D2EHPA qui réagit ensuite avec le TAC donnant un complexe cuivre -TAC de couleur verte. Les mesures quantitatives ont été effectuées avec une diode électroluminescente (LED) et une résistance dépendant de la lumière (LDR) connectées à un voltmètre. Les résultats étaient obtenus grâce à la lecture de la tension sur l'ordinateur. Dans les conditions optimales, le capteur a une limite de détection de $0,10 \text{ mg.L}^{-1}$ et une limite de quantification de $0,35 \text{ mg.L}^{-1}$. Le système développé a été utilisé avec succès dans la détermination du Cu (II) dans les systèmes fluviaux à proximité de sites miniers.

Dans une autre étude [47], La détermination de l'oxytétracycline dans des échantillons de lait à l'aide d'une PIM associée à la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) a été évaluée. Les membranes préparées étaient composées de CTA comme base polymère, le Cyanex 923 comme

transporteur et le NPOE comme plastifiant. Dans les conditions optimales, la méthode présente une bonne linéarité pour des concentrations allant de 0,03 à 0,20 mg.L⁻¹ avec une limite de détection et de quantification de 8,2 et 27,3 µg.L⁻¹ respectivement. La méthode a été appliquée avec succès à l'analyse d'échantillons de lait avec une sélectivité élevée.

I.1.3.4. Mécanismes de transport à travers une membrane polymère à inclusion

En général, le transfert d'une espèce à travers la membrane liquide est le résultat d'une diffusion simple et d'un transport facilité. La diffusion simple est considérée par la suite comme un phénomène négligeable par rapport au transport facilité [27].

Le transport facilité est un procédé qui met en œuvre une réaction de complexation spécifique entre un soluté et un récepteur localisé dans la membrane afin d'augmenter sélectivement le transport du soluté par rapport à une diffusion libre. L'effet séparatif repose donc sur un critère d'affinité bien précis du matériau membranaire pour l'espèce à transporter. Le transport facilité d'un soluté d'une solution d'alimentation vers une solution de réception à travers une membrane polymère à inclusion est donc analogue à celui des membranes liquides supportées. Il se fait via quatre étapes principales suivantes [48,49] :

1. Formation du complexe soluté-transporteur par la réaction de la molécule cible à transporter avec l'extractant à l'interface solution d'alimentation / membrane ;
2. Diffusion du complexe formé à travers la membrane vers la solution de réception ;
3. Dissociation du complexe pour relâcher l'espèce cible transportée dans la solution réceptrice et régénération du transporteur ;
4. Diffusion du transporteur en retour à la phase d'alimentation pour transporter de nouvelles molécules d'intérêt (navette).

Les PIMs sont donc des membranes à reconnaissance moléculaire ou ionique qui sont perméables seulement aux espèces reconnues par des cibles moléculaires incorporées dans la membrane. Le passage des espèces à travers la membrane est donc facilité par rapport à leur simple diffusion comme le montre le schéma suivant [50] :

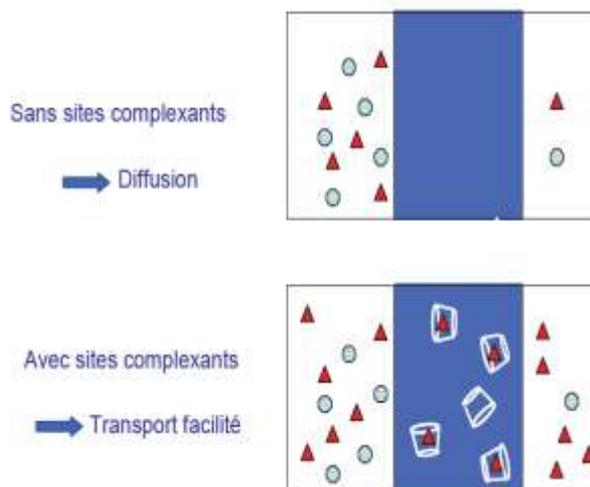


Figure I. 4. Transport simple et transport facilité à travers une membrane.

Pour la diffusion du complexe molécule cible-transporteur à travers une PIM, il existe deux mécanismes : d'une part, un transport par saut entre sites fixes de complexation (fixed-sites jumping) et d'autre part, un transport contrôlé par la diffusion du complexe métal-complexant à travers la membrane, qui est le plus probable et qui se dégage par le fait que lorsque la concentration en transporteur augmente au sein du polymère plastifié, des micro-domaines liquides ou des molécules de complexant deviennent solvatées par le plastifiant, coalescent pour former une conformation de réseau de chemins continus qui arrivent à joindre les deux interfaces. Le flux de transport très faible que présente une membrane polymère à inclusion avant d'atteindre le seuil de concentration en complexant, peut s'expliquer par la très faible probabilité d'existence de chemins continus. Un flux significatif n'est atteint que lorsque ce réseau de chemins de transport est bien établi et que leur nombre est élevé. Plus les chemins de transport du complexe molécule cible-extractant sont courts et bien organisés plus le flux de transport est important. La solvation préférentielle du complexant par le plastifiant fait que ce dernier joue de moins en moins son rôle de plastifiant des chaînes polymères pour venir entourer les molécules du complexant.

Si le complexant n'est pas préférentiellement solvaté par le plastifiant choisi, cette structuration n'est pas réalisée et les flux de transport ne seront pas observés. Les figures I.5 et I.6 illustrent les deux mécanismes de transport à travers une PIM [1,49,50].

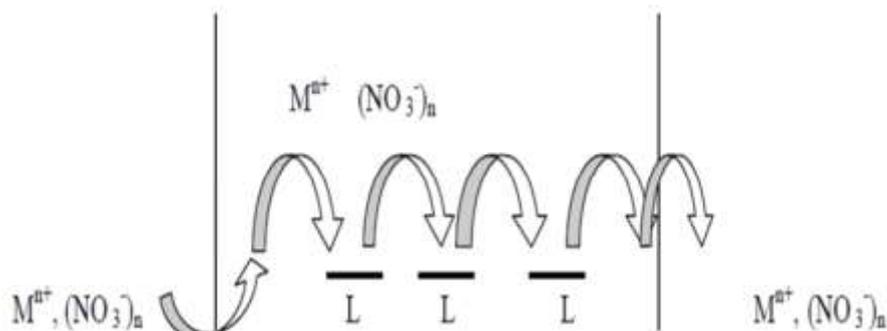


Figure I. 5. Mécanisme de transport par saut de sites fixes dans une PIM.

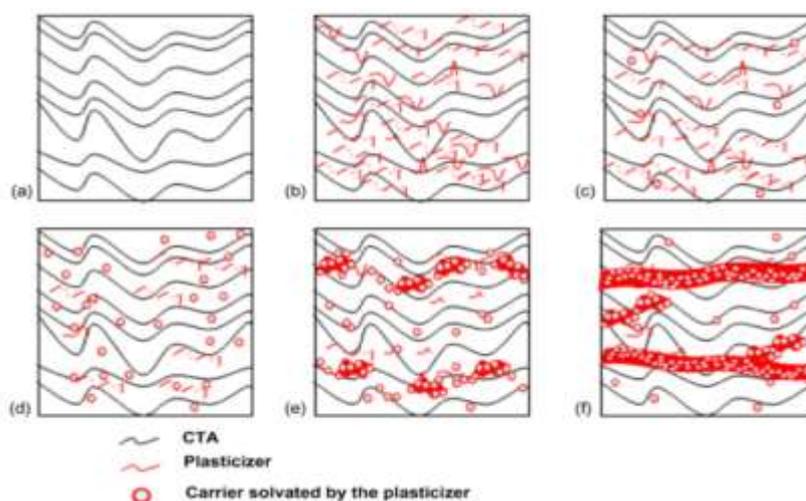


Figure I. 6. Mécanisme de transport à travers une PIM basé sur la coalescence de micro domaines liquides transporteurs – plastifiants.

I.1.3.5. Facteurs influençant la perméation d'ions et de petites molécules à travers les PIMs

Le transport de molécules cibles à travers les PIMs est un facteur décisif et crucial influençant la commercialisation de cette technologie. Les flux de perméation varient de quelques $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à quelques dizaines de $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ [2]. Le transport dans les PIMs est gouverné par un certain nombre de facteurs qui dépendent à la fois de la composition de la membrane (nature et teneur en polymère de base, extractant et plastifiant), de sa morphologie (membrane dense ou membrane asymétrique) et du milieu dans lequel elle est utilisée (la chimie de la solution dans les phases source et réceptrice ainsi que la température et l'agitation). Il est donc nécessaire de comprendre l'influence de ces paramètres sur le transport membranaire pour une meilleure conception et optimisation du fonctionnement des PIMs.

I.1.3.5.1. Effet de la base polymère

Dans certains cas, le polymère de base peut avoir un effet sur la perméabilité des PIMs notamment lorsque les concentrations en extractant sont faibles dans les cas des PIMs en PVC et

surtout CTA car ce dernier est plus hydrophile que le PVC. Les membranes à base de PVDF et ses copolymères présentent également de meilleures perméabilités comparées aux PIMs à base de CTA et de PVC car le PVDF est un polymère qui a une température de transition vitreuse très basse (environ -40°C) ce qui donne aux membranes un état caoutchouteux à température ambiante et donc favorise la diffusion du complexe transporteur /ion métallique.

L'effet de la matrice polymère sur les propriétés de transport du Cr(VI) a été exploré par Kozłowski et al. [5]. Ils ont affirmé que pour des membranes contenant le (TOA) comme extractant, l'influence du polymère de base dépend de la teneur en transporteur. Pour des concentrations de TOA inférieures à 1,28 M (basé sur le volume de plastifiant), la membrane en CTA est plus efficace que celle à base de PVC en raison du caractère plus hydrophile du CTA. Mais, pour une concentration de TOA supérieure à 1,28 M, les flux de transport étaient comparables pour les deux supports polymères, l'effet du polymère de base a disparu au profit de l'influence de la teneur en transporteur.

Kebiche-Senhadjji et al.[11] ont développé des PIMs avec différents types de matrice polymère et d'Aliquat 336 comme extractant. Le CTA et le PVC (trois masses moléculaires différentes) comme polymère de base ont été utilisés à des fins de transport. La conséquence de diverses matrices polymères sur le transport des ions Cr(VI) a été explorée dans cette expérience. Il a été constaté que l'efficacité de transport des membranes n'était pas très influencée par la nature du polymère de base et la membrane à base de PVC avec le poids moléculaire le plus bas a montré les meilleures efficacités d'extraction.

Wang et al [13] ont fait une comparaison de l'utilisation de membranes contenant du PVC, du CTA ou du PVDF-HFP comme polymère de base, le LIX 84I comme transporteur, le NPOE comme plastifiant pour l'extraction et le transport de Cu(II) de solutions de sulfate d'ammonium/ammoniac à pH 8,5. La composition optimale des PIMs pour chaque polymère de base a été déterminée, et les résultats obtenus ont montré que le choix du polymère de base avait une forte influence sur la perméabilité des membranes, et que la PIM à base de PVDF-HFP présentait un taux d'extraction supérieur par rapport aux PIMs contenant les deux autres polymères de base mentionnés ci-dessus. Dans une autre étude [15], les auteurs ont testé trois polymères de base (CTA, PVC et PVDF) pour préparer des PIMs contenant aussi l'Aliquat 336 comme extractant et le NPOE comme plastifiant pour la récupération du Cr(VI). Il a été démontré que dans le cas de faible concentration en extractant (25%) et en plastifiant (5%), l'efficacité du transport suit l'ordre PVDF > CTA > PVC en raison de la flexibilité élevée et du caractère hydrophile de la membrane à base de PVDF comparé au CTA et au PVC.

L'utilisation du copolymère tribloc polystyrène-bloc-polybutadiène-bloc-polystyrène (SBS) comme polymère de base des membranes polymère à inclusion est étudiée pour la première fois par Xiong et al [51]. Le SBS est un élastomère thermoplastique peu coûteux et accessible qui possède les propriétés requises pour être utilisé comme polymère de base dans les PIMs, à savoir une résistance mécanique et une résistance élevée aux acides/bases. Sa compatibilité avec les extractants couramment utilisés dans les PIMs a été évaluée et il a été observé que des PIMs pouvaient être obtenus lorsque l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA), le LIX84I ou la tri-n-octylamine (TOA) étaient utilisés comme extractants. Les performances de ces PIMs ont été étudiées pour l'extraction de Zn(II), Cu(II) et Cr(VI), respectivement. En comparaison avec les PIMs contenant d'autres polymères de base, les PIMs à base de SBS se sont avérées plus efficaces pour l'extraction du Zn(II) et du Cu(II). De plus, la PIM à base de LIX84I ne nécessitait pas l'inclusion d'un plastifiant coûteux contrairement à ses homologues contenant d'autres polymères de base couramment utilisés.

D'autres parts, La modification des membranes à base de CTA, de PVDF ou de PVC, par l'incorporation d'autres polymères ayant des propriétés hydrophiles pour former des PIMs à base de mélange de polymère ou d'un réseau de deux polymères réticulés et interpénétrés permet d'améliorer considérablement le transport à travers les PIMs.

La membrane en PVC/Aliquat 336 par exemple, a été modifiée avec du poly(éthylène-co-acétate de vinyle) (EVA) [1], l'incorporation de 20% d'Eva à permet d'augmenter significativement les propriétés de transport de la PIM en PVC (le flux initial est 20 fois plus important par rapport à la membrane sans EVA) par l'amélioration à la fois la flexibilité et de la mouillabilité de la membrane à base de PVC, cela était possible grâce aux propriétés de l'EVA, un polymère possédant une très grande flexibilité des chaînes polymères (température de transition vitreuse $\sim -30^{\circ}\text{C}$) et une bonne mouillabilité (grâce à la présence de groupements polaires vinyle acétate).

Dans une étude récente [52], une nouvelle PIM incorporant l'additif hydrophile copolymère poly (alcool vinylique-co-éthylène) (EVOH) a été obtenue avec le Cyanex 272 comme transporteur. En raison de la polarité des groupes P = O et P-OH dans le Cyanex272 et de l'hydrophilie des groupes -OH dans l'EVOH, les membranes présentaient des angles de contact avec l'eau beaucoup plus petits que les membranes en PVDF pur. Les résultats SEM et AFM ont indiqué que l'ajout d'une quantité appropriée d'EVOH pourrait générer des pores de surface et des canaux internes plus nombreux et plus grands. Les compositions optimales des membranes et les conditions de perméation ont été fixées *via* des expériences d'adsorption statique et de perméation dynamique. Le facteur de séparation obtenu avec cette nouvelle membrane est plus élevé que les études précédentes, de l'extraction par

solvant ou la séparation par membrane. Les résultats de cette étude ont prouvé que cette nouvelle génération de membrane avec l'EVOH servant d'additif hydrophile est prometteuse dans le processus de séparation et de purification des terres rares lourdes.

Hoque et al [34] ont étudié de manière approfondie la possibilité de fabriquer des membranes polymères à inclusion en utilisant des polymères de base les plus courants (le PVC, le CTA et le PVDF-HFP), des polymères ou monomères de liaison (le poly(éthylène glycol) diméthylacrylate, le poly(éthylène glycol) divinyléther et N-éthylmaléimide) et des photo-initiateurs (le 2,2-diméthoxy-2-phényl acétophénone, le triarylsulfonium hexafluorophosphate et le triphénylphosphine oxyde). L'adéquation des photo-initiateurs pour les différents polymères/monomères de réticulation dans les membranes à base de PVC (sans agents d'extraction) a été évaluée pour la première fois, ce qui a été suivi par l'optimisation des conditions de réticulation (c'est-à-dire, la composition de la membrane et durée de l'irradiation UV) pour les trois polymères de base étudiés. L'Aliquat 336 et le D2EPHA ont été utilisés en tant qu'extractants. Les performances d'extraction des PIMs réticulées nouvellement développées ont été comparées à celles de leurs homologues non réticulées pour l'extraction de thiocyanates et de Zn(II). Les résultats ont montré que les PIMs réticulées obtenus dans cette étude pouvaient extraire jusqu'à 45% de plus des espèces cibles que leurs homologues non réticulés et que les flux initiaux des PIMs réticulés étaient jusqu'à 10 fois supérieurs à ceux des membranes non réticulées. Les résultats de cette étude démontrent le potentiel de la réticulation pour améliorer les performances d'extraction des PIMs.

I.1.3.5.2. Effet de la teneur en transporteur dans la membrane et sa nature

Pour que le transport à travers les PIMs se produise, dans la majorité des cas, une concentration minimale en extractant est nécessaire pour atteindre la percolation. Cette concentration dite limite ou seuil de percolation (en anglais percolation threshold) est la teneur en transporteur pour laquelle une chaîne continue permettant la diffusion des molécules cibles est formée à travers la membrane, au-delà de la limite de percolation, l'augmentation de la concentration en transporteur conduit généralement à l'augmentation progressive des flux de transport. Différentes études ont démontré que l'efficacité du transport facilité augmente linéairement avec la concentration de l'extractant jusqu'à atteindre un plateau. En effet, l'accroissement de la teneur de l'extractant dans la membrane permet d'augmenter le nombre de sites complexants et le chemin de diffusion des complexes molécules cibles-extractant, ce qui conduit à l'amplification du flux de transport. Mais, l'utilisation de concentrations très élevées en transporteur provoque une chute du flux de transport. Ce phénomène a été expliqué en reliant la viscosité de la phase organique à la concentration du

transporteur; une forte concentration en transporteur augmente la viscosité de la phase organique membranaire, ce qui diminue la vitesse de diffusion du complexe au sein de la membrane [1,49].

Kebiche-Senhadj et al [11] ont étudié l'effet de la concentration en extractant dans la membrane sur sa perméabilité aux Cr(VI) en préparant des membranes avec des quantités d'Aliquat 336 allant de 0,34 à 11,8 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ de membrane avec le PVC et le CTA. Il a été notifié que les perméabilités augmentent avec l'augmentation de la concentration en transporteur jusqu'à 5,5 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ de membrane, puis diminuent pour des concentrations en transporteurs plus élevées. Pour des concentrations supérieures à 5,5 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ de membrane, la membrane devient plus visqueuse ce qui entrave la diffusion des complexes transporteurs-ions au cœur de la membrane. De plus, dans cette gamme de concentration, la surface de la membrane à base de PVC est devenue trouble. Cet effet a été attribué à la saturation de la membrane par le complexe métal-Aliquat 336. Cependant, dans le cas d'une membrane à base de CTA, aucune modification de la membrane n'a été observée à haute concentration en extractant. Les mêmes auteurs ont observé dans une étude différente [4], une augmentation du flux de transport d'ions cadmium (II) à travers une PIM contenant le D2EHPA comme extractant et le CTA comme polymère de base et le NPOE comme plastifiant jusqu'à 50% en transporteur au-delà, une diminution de la perméabilité a été reportée à cause de la viscosité élevée de la membrane.

Le flux de perméation à travers les PIMs ne dépend pas uniquement de la concentration en extractant, puisque sa nature chimique joue également un rôle important comme montré par Bahrami et al. [18] qui ont préparé des PIMs à base de PVDF-HFP contenant le Cyphos IL 101 (extractant solvant) ou l'Aliquat 336 (extractant basique) pour l'extraction du Cr(VI). Les PIMs contenaient 50% en transporteur. Les résultats d'extraction réalisée en immergeant des segments de membranes circulaires dans une solution de sulfate de Cr(VI) indiquaient un taux d'extraction de Cr(VI) plus élevé par la PIM contenant du Cyphos IL 101 comparé à celle à base d'Aliquat 336.

I.1.3.5.3. Effet du plastifiant

Une faible concentration de plastifiant n'est pas souhaitable car elle peut rendre la membrane plus rigide et cassante en raison du phénomène communément appelé effet anti-plastifiant. La concentration minimale de plastifiant varie largement dépendant à la fois du plastifiant et du polymère de base. Pour le PVC, cette concentration peut aller jusqu'à 20% en masse. Il est en effet, possible de déterminer pour un plastifiant donné la quantité nécessaire pour tous les groupes polaires sur le squelette polymère pour être neutralisés ou séparés les uns des autres par une monocouche de plastifiant. Ceci est devenu plus tard un paramètre couramment utilisé dans l'industrie des plastiques.

D'un autre côté, une concentration excessive de plastifiant est problématique car l'excès de plastifiant pourrait migrer ou exsuder vers l'interface membrane/ solution aqueuse et former un film sur la surface de la membrane, ce qui créerait une barrière supplémentaire au transport des ions métalliques à travers la membrane. De plus, un excès de plastifiant peut réduire considérablement la résistance mécanique du film mince, le rendant inutilisable dans une situation pratique. Plusieurs études ont rapporté une augmentation du transport des ions métalliques à mesure que la concentration de plastifiant augmentait, cependant, lorsqu'on envisage une gamme de concentration plus large, il semble qu'il existe une concentration optimale de plastifiant à laquelle un flux d'ions métalliques maximal se produit et au-delà, le flux commence à diminuer [2].

Le 2-Nitrophenyl octyl ether (2NPOE) et le 2-nitrophenyl pentyl ether (NPPE) sont parmi les plastifiants les plus communément utilisés. Plusieurs études ont montré que les membranes contenant ces deux plastifiants présentaient des valeurs de flux initiaux plus élevées par rapport aux membranes contenant d'autres plastifiants tels que l'adipate de bis(2-éthylhexyle) (DEHA), le phtalate de dibutyle (DBP), le tris-(2-éthylhexyl) phosphate TEHP, le tris (2-butoxyethyl) phosphate (TBEP), le dibutyl sebacate (DBS) , le bis (2- éthylhexyl) adipate (DOA), le dioctyl terephthalate (DOPT), le 2-fluorophényl 2- nitrophényl éther (2-FP2-NPE), ou encore le dioctyl phthalate (DOP). La raison principale de ce comportement est souvent attribuée à la nature physicochimique du plastifiant (c'est-à-dire, la polarité et la viscosité). En outre, il a été suggéré que les valeurs du flux initial devraient augmenter avec l'augmentation de la constante diélectrique et avec la diminution de la viscosité du plastifiant [1].

I.1.3.5.4. Effet de la composition des phases aqueuses source et réceptrice

La composition ioniques des deux phases, source et réceptrice, joue un rôle essentiel dans la gestion du processus de transport des ions métalliques à travers les PIMs. En fait, il faut que la solution aqueuse de la phase source soit appropriée pour maximiser les espèces à extraire, par exemple la concentration de la phase source contrôle le pH qui est un facteur décisif lors du transport de certaines espèces comme le Cr (VI) car il gère la spéciation du Cr en milieu aqueux. Kebiche-Senhadji et al. [16] ont étudié l'effet du pH de la phase source sur la perméabilité du Cr(VI) à travers une membrane composée de CTA comme polymère de base, l'Aliquat 336 comme extractant et le 2NPOE comme plastifiant. En passant de pH 1,2 à pH 2, l'efficacité d'extraction diminue en raison de la diminution de la fraction des espèces HCrO_4^- . Cependant, de pH 4 à 8, la quantité transportée de chromates à la phase réceptrice augmente à nouveau, coïncidant avec le changement de HCrO_4^- en CrO_2^- dans la phase aqueuse qui est l'espèce prédominante dans cet intervalle de pH.

Le processus de décapage des ions métalliques au niveau de l'interface membrane/ milieu récepteur joue un rôle important dans le processus de transport. Si le processus de décapage n'est pas efficace, la paire d'ions métal-transporteur s'accumule dans la membrane et le taux de perméation diminue. La composition de la phase de réception est donc primordiale pour assurer une bonne régénération de la membrane.

Gherasim et al. [9] ont étudié l'effet de la concentration du milieu récepteur sur la récupération du Cr(VI) avec une membrane contenant 40% d'Aliquat 336 et 60% de PVC. La solution source était composée de 50 mg/L de Cr(VI) à pH2 et des solutions de NaOH de concentrations différentes comme phase de décapage. Ils ont observé que l'efficacité de récupération du Cr(VI) augmente avec l'augmentation de concentration en NaOH de 0,01 M à 0,05 M. L'augmentation de la récupération est déterminée par l'augmentation de la concentration en OH^- en phase de décapage, ce qui conduit à une augmentation de force motrice du transport représentée par le gradient de concentration en OH^- .

Bahrami et al [18] ont testé plusieurs milieux aqueux (NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3+\text{NaNO}_3$, $\text{FeCl}_2 + \text{NaNO}_3$, $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$, Thiourea, HNO_3 , H_2SO_4 , Na_2SO_3 , HCl) pour la réextraction du Cr(VI) après extraction avec des membranes en PVDF-HFP contenant l'Aliquat 336 ou le Cyphos IL 101 comme extractants. Les résultats de ces expériences ont révélé que la solution de réextraction NaOH a rendu les PIMs noir. Le même effet a été observé même à une concentration de NaOH 10 fois plus faible (c'est-à-dire $0,05 \text{ mol. L}^{-1}$). Cet effet est similaire à celui provoqué par la déshydrochloration dans les PIMs PVC/Aliquat 336 exposés à des solutions de NaOH. Ainsi, la déhydrofluoruration du PVDF-HFP a été supposée être la raison de la coloration des PIM dans des conditions alcalines. En revanche, les meilleurs résultats pour les réactifs de décapage étudiés à une concentration de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ont été obtenus pour le NaNO_3 . Des expériences à des concentrations plus élevées de NaNO_3 (1M) ont été menées et le pourcentage de réextraction s'est stabilisé à des concentrations plus élevées.

I.1.3.5.5. La morphologie de la membrane

La morphologie des membranes influence fortement le transport et l'extraction des molécules cibles. En fait, une surface rugueuse ou poreuse offre plus de surface d'échange entre la membrane et la solution aqueuse, ce qui fait augmenter les performances du transport des ions métalliques. Il convient de noter qu'une augmentation de la rugosité de la surface peut être attribuée à l'ajout d'un plastifiant et par conséquent liée à la composition membranaire [1,15].

I.1.3.5.6. Effet de l'agitation des phases aqueuses

D'autres paramètres peuvent également influencer la perméabilité à travers les PIMs comme la vitesse d'agitation des solutions des phases source et réceptrice.

Kaya et al. [53] ont examiné l'effet de la vitesse d'agitation sur le transport des ions Cr(VI) afin d'optimiser le mélange uniforme des solutions et minimiser l'épaisseur des couches limites aqueuses. Dans cette étude, la vitesse d'agitation a été variée (300, 400 et 500 tr/min), la membrane était composée de CTA, 2-NPOE et bis-(2-éthylhexyl)- adipate (DOA) comme extractant. D'après les résultats obtenus, le flux augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation due à la diminution de l'épaisseur des couches limites de diffusion.

I.1.3.5.7. Effet de la température

La température intervient de manière importante sur le transport facilité, du fait de l'augmentation de l'agitation moléculaire suite à l'accroissement de la température, ce qui entraîne l'accélération de la mobilité et donc l'accroissement du flux de perméation [7]. Le flux augmente avec l'augmentation de la température selon l'équation d'Arrhenius :

$$\text{Log } J = (-E_a / 2.303 RT) + B$$

où E_a est l'énergie d'activation du processus de transport (kJ/mol), R est la constante des gaz Parfaits égale à 8,314 kJ / mol K, T est la température (K), et B est une constante.

I.1.3.5.8. Effet de la concentration en molécules cibles

La concentration initiale en espèce métallique à transporter a bel et bien un effet sur la perméabilité à travers la PIM puisque qu'elle contrôle la force motrice. En général, le flux de transport augmente à raison que la concentration en ions métalliques dans la phase source, croît en accord avec l'équation reliant le flux et la concentration (flux = perméabilité * concentration initiale de la phase source, la phase réceptrice étant initialement exempt de molécules cibles). Pour des concentrations trop élevées, le flux tend vers une valeur limite, en raison de la saturation des sites porteurs à l'interface phase d'alimentation-membrane [4,15].

I.1.3.6. La stabilité des membranes polymère à inclusion

Une des principales raisons de l'utilisation limitée des membranes liquides supportées (SLMs) à l'échelle industrielle est leur stabilité ou la durée de vie réduite, et qui est, en général, beaucoup trop faible pour les applications commerciales. Ces problèmes liés à l'instabilité des SLMs étaient une motivation majeure pour le développement des PIMs. En effet, les PIMs ont une stabilité acceptable et améliorée par rapport aux membranes liquides supportées, en raison de leur nature, le transporteur étant maintenu dans une matrice polymérique par des forces physico-chimiques, et par

l'enchevêtrement des chaînes du polymère de base, qui limite sa perte et son lessivage au contact de solutions aqueuses. La stabilité des PIMs dépend de leurs compositions et du milieu dans lesquelles elles sont utilisées. Globalement, la stabilité des PIMs est assez élevée avec des valeurs de flux ou de perméabilité variant légèrement dans les premiers cycles et sans signe d'affaiblissement structurel de la membrane. Cependant, malgré leur bonne stabilité de réutilisation et leur robustesse, les PIMs sont encore insuffisantes pour les applications industrielles [3,5,15,19,20,26,40,47].

Partie 2 : Les métaux lourds

Les membranes qui sont développées dans ce travail de fin de cycle sont destinées à la récupération de deux espèces métalliques toxiques qui sont le Cadmium divalent Cd(II) et le Chrome hexavalent (VI). Il est donc essentiel d'appréhender les propriétés physicochimiques, l'abondance dans la nature, la production, l'utilisation, les sources de pollution environnementale et les risques et toxicités liés à l'utilisation de ces éléments.

I.2.1 Généralités

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voir indispensables aux êtres vivants. Cependant, à des concentrations élevées, ils présentent une toxicité plus au moins forte. La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds s'accumulent et ils ne sont pas biodégradables dans l'environnement [54]. Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement est très différent[55].

I.2.1.1 Définition

On appelle généralement, métaux lourds, les éléments métalliques naturels, de densité supérieure à 5 g/cm^3 et tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ($Z=11$). Ils sont présents dans les différents compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles sous forme de traces. Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbitale atomique insaturée, y compris les lanthanides et les actinides (bloc d et f de la classification de Mendeleïev), à l'exception du Scandium, du Titane et de l'Yttrium. On classe de même parmi les métaux lourds, les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p, parmi lesquels figurent le Plomb et l'Etain [49].

I.2.1.2 Origines des métaux lourds

Les métaux lourds sont présents de façon naturelle dans les sols. Parmi les sources les plus importantes on cite les sources naturelles à savoir l'activité volcanique, les incendies de forêts, l'altération des continents et de la roche mère du sous-sol. Mais la quantité la plus importante introduite dans l'environnement est liée à l'activité humaine, du fait de leurs propriétés physiques intéressantes (bons conducteurs de chaleur et d'électricité, caractéristiques de dureté, de malléabilité, possibilités d'alliages, propriétés catalytiques, etc...) [1,49].

I.2.1.3 La pollution par les métaux lourds

La pollution est une dégradation de l'environnement par l'introduction dans l'air, l'eau ou encore le sol de matières n'étant pas présentes naturellement dans le milieu. Elle entraîne une perturbation de l'écosystème dont les conséquences peuvent aller jusqu'à la migration ou l'extinction de certaines espèces incapables de s'adapter au changement. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels [56].

On distingue plusieurs types de pollutions :

- ✓ La pollution de l'air, provoquée par des polluants dits atmosphériques : rejet de pots d'échappement, des usines...
- ✓ La pollution du sol souvent d'origine industrielle ou agricole : utilisation d'engrais, de pesticides
- ✓ La pollution de l'eau qui peut résulter de la contamination des eaux usées, des rejets de produits (les produits phytosanitaires, ceux présents dans les engrais, les hydrocarbures...)
- ✓ La pollution par type ou agents polluants : pollution industrielle, radioactive, électromagnétique, thermique, lumineuse, spatiale, etc.

Les métaux lourds (mercure, cuivre, cadmium, etc.), sont présents dans l'eau, l'air et le sol, et constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution.

I.2.2. Le chrome

Le Chrome est essentiellement insoluble dans les sédiments, alors que la forme oxydée (VI) est très soluble. La forme réduite c'est-à-dire le Cr(III) possède une forte tendance à s'adsorber sur toutes les surfaces et est donc enlevée très rapidement de la colonne d'eau sous forme particulaire [6]. Peu de données sont disponibles sur la toxicité des différentes formes d'oxydation du chrome. Le seuil sans effet (Threshold Effect Level) dans les sédiments est estimé à 52,3 µg/g. Dans les industries chimiques, ce sont surtout les bichromates qui sont les plus employés. Les sels hexavalent, totalement solubles, sont utilisés en tannerie, dans la peinture et la teinture, les explosifs, la céramique, le traitement du bois et par l'industrie papetière. Les sels trivalents sont utilisés comme mordants en teinture, en céramique, en verrerie et en photographie [57].

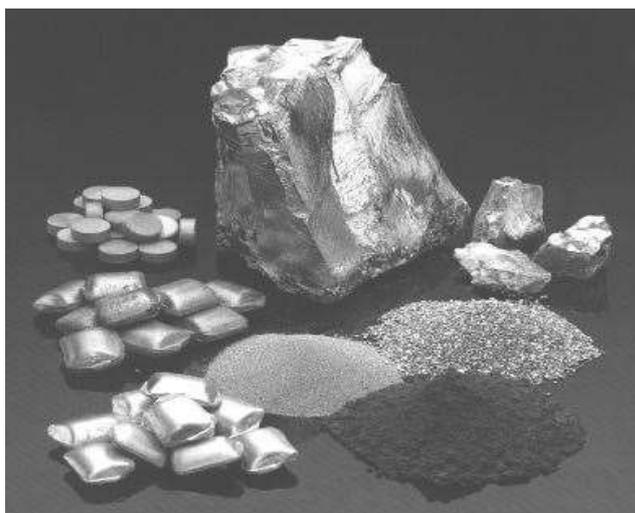


Figure I. 7. Image représentant une photographie du chrome métallique.

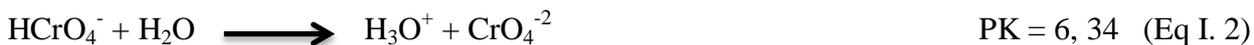
I. 2.2.1. Propriétés physiques et chimiques du chrome

Le chrome est un élément chimique, métallique dur d'une couleur gris acier-argenté. Il fait partie de la famille des éléments de transition de la première série (groupe VI B), et il existe sous plusieurs états d'oxydation, allant de la forme métallique Cr(0) jusqu'à Cr(VI). Le Cr(I), Cr(II), Cr(IV) et Cr(V) sont rares dans l'environnement car ils ne présentent pas des états d'oxydation stables, le Cr(III) et le Cr(VI) étant les deux états d'oxydation du chrome les plus rencontrés. Le chrome résiste à la corrosion, il est soluble dans les acides minéraux non oxydant et insoluble à froid dans l'eau et l'acide nitrique concentré ou dilué. Il forme uniquement des liaisons de covalence, et bien que classé dans un groupe de métaux, il a la physionomie typique d'un élément de transition. Sa température de fusion est située à 1875°C. D'autres propriétés physiques de cet élément sont regroupées dans le tableau suivant [14,49,58]:

Tableau I. 3. Divers propriétés physiques du chrome.

Etat ordinaire	Solide
Rayon de covalence	1,39 ± 0,05 Å
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁵ ± 4s ¹
Electrons par niveau d'énergie	2, 8, 13, 1
Oxyde	Acide
Point de fusion	1875°C
Point d'ébullition	2671°C
Energie de fusion	16,9 KJ mol ⁻¹
Energie de vaporisation	344,3 KJ mol ⁻¹
Pression de vapeur	990 Pa à 1856,85°C
Volume molaire	7,23.10 ⁻⁶ m ³ mol ⁻¹

Le chrome se trouve essentiellement dans les eaux naturelles sous forme d'acide chromique H₂CrO₄ qui se dissocie sous forme ionique (HCrO₄⁻ et CrO₄²⁻) selon les équations suivantes :



Le diagramme de la répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH, à la température de 25° C, est donné par la figure I.8.

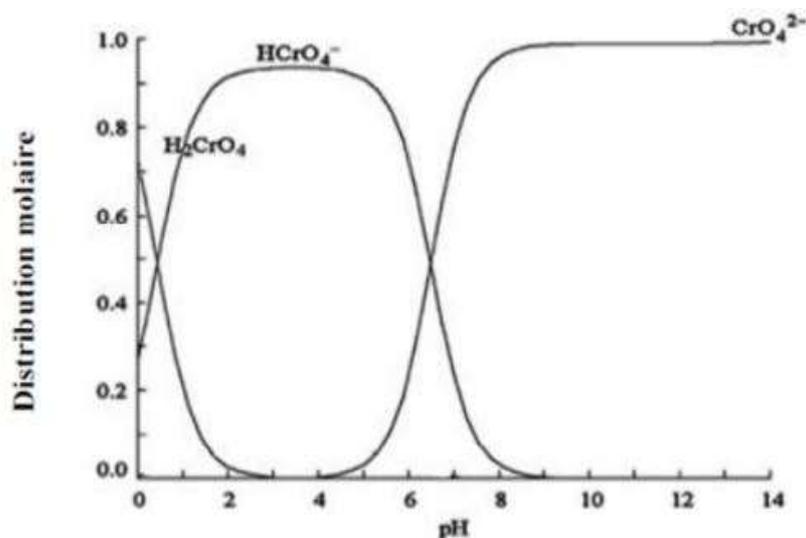


Figure I. 8. Répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH à 25°C.

I.2.2.2. Application du chrome

Le chrome est considéré comme l'un des métaux les plus utilisés dans l'industrie [59] grâce à sa solidité, sa dureté et sa résistance à la corrosion qui le caractérisent. Ainsi, il est généralement utilisé dans [1] :

- ✓ L'industrie textile ;
- ✓ Les pigments ;
- ✓ Le traitement et la conservation du cuir (tannage) ;
- ✓ L'industrie des réfractaires ;
- ✓ La métallurgie et alliages ;
- ✓ Le chromage.

I .2.2.3. Toxicité du chrome

Les formes trivalentes (Cr (III)) et hexavalente (Cr(VI)) n'ont pas la même toxicité et agissent différemment sur les organismes vivants. Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour l'homme, par contre le chrome (VI) est très toxique et présente divers conséquences sur la santé, sur la faune et la flore. Les effets néfastes connus du chrome hexavalent sur la santé sont la nécrose du foie, les allergies cutanées et le cancer des poumons. Ces maladies résultent souvent de l'ingestion des sels de chrome par voie orale, d'une simple dose de chrome hexavalent à 10mg/kg de poids corporel. Les composés hexavalent du chrome sont absorbés plus facilement que les composés trivalents. Les

données chez l'animal suggèrent une absorption pulmonaire de 53 à 85 % et de 5 à 30 % pour les particules inhalables de chrome(VI) et de chrome(III) respectivement [60].

I.2.3. Le cadmium

Le cadmium (symbole Cd) est un élément naturel, de numéro atomique 48, présent dans certains minerais sous forme d'impuretés. Ce métal était inconnu jusqu'au XIX^{ème} siècle jusqu'à ce que ses caractéristiques physico-chimiques soient mises en évidence. Le nom de Cadmium vient du latin *cadmia*, « calamine », ancien nom donné au carbonate de zinc dont le cadmium était extrait aux environs de la ville de Thèbes (fondée par Cadmos) dont la citadelle porte le nom de Kadmeia, en français Cadmée. Le cadmium est abondamment utilisé dans des applications diffuses pour protéger l'acier contre la corrosion (cadmiage), dans les accumulateurs électriques (« piles » rechargeables) Ni-Cd ou comme stabilisant pour les plastiques et les pigments [61].

I.2.3.1 Caractéristiques physico-chimiques du cadmium

Le cadmium fait partie du groupe II de la classification périodique des éléments, son numéro atomique est 48 et sa masse atomique 112,5. C'est un métal de couleur blanc argent. Il se ternit lentement en atmosphère sèche. Frotté entre les mains, il laisse une trace plus ou moins noire. Sa vapeur a une couleur jaune-orange [62]. Le cadmium dans l'environnement ne se trouve pas à l'état métallique, mais dans son état d'oxydation unique, c'est-à-dire +II. Les principaux composés du cadmium sont l'oxyde de cadmium (CdO), le chlorure de cadmium (CdCl₂), le sulfure de cadmium (CdS) et le sulfate de cadmium anhydre (CdSO₄) [63]. Les principales caractéristiques physico-chimiques du cadmium sont données dans le tableau suivant [64].

Tableau I. 4. Les principales caractéristiques physico-chimiques du cadmium.

Paramètres	Valeurs
Numéro atomique	48
Masse atomique	112,5 g /mol
Electronégativité de Pauling	1,7
Masse volumique	8,7g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	321°C
Température d'ébullition	767°C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154nm
Rayon ionique	0,097 nm (+II)

I.2.3.2. Utilisations et intérêt du cadmium

Les principales utilisations de ce métal sont le cadmiage électrolytique et la fabrication des alliages antifriction [62].

- ✓ Les alliages à 10% Cd, 27% Pb, 13% Sn et 50% Bi fondent à 55-60°C et permettent des soudures délicates dans l'eau chaude ;
- ✓ De faibles additions de Cd (12% en masse) au cuivre améliorent les caractéristiques du frottement du cuivre (câbles pour tramways et trolleybus) ;
- ✓ Le cadmium est aussi utilisé pour la fabrication d'accumulateurs et de batteries ;
- ✓ Les sulfures et séléniures de cadmium sont utilisés dans la fabrication des peintures, jaunes, oranges et rouges. On les utilise aussi en verrerie et dans la fabrication de porcelaine ;
- ✓ Les chlorures, bromures et iodures trouvent une application dans l'industrie des pellicules photographiques ;
- ✓ L'oxyde de cadmium est un agent de dépôt électrolytique, une matière première pour les stabilisants thermiques du PVC et un composant des alliages d'argent, des composés du phosphore, des semi-conducteurs et des vernis pour verres et céramiques [65].

I.2.3.3. Principales sources de contamination par le cadmium

Le cadmium présent dans l'atmosphère, provient de sources naturelles et anthropiques. Le cadmium présent dans la croûte terrestre peut être dispersé dans l'aire par entraînement de particules provenant du sol et par les éruptions volcaniques. Cependant, les activités industrielles telles que le raffinage des métaux non ferreux, la combustion du charbon et des produits pétroliers, les incinérateurs d'ordures ménagères et la métallurgie de l'acier constituent les principales sources de rejets atmosphériques. Dans l'eau, le cadmium provient de l'érosion naturelle, du lessivage des sols ainsi que des décharges industrielles et des mines[66].

I.2.3.4. Toxicité du cadmium

La toxicité du cadmium est connue depuis les années 50. Très toxique sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques), le cadmium est l'un des rares éléments n'ayant aucune fonction connue dans le corps humain ou chez l'animal. IL faut éviter son contact avec des aliments. Chez l'homme, il provoque notamment des problèmes rénaux et l'augmentation de la tension. Les effets toxiques du Cd ne le sont pas seulement pour l'homme, mais aussi pour les végétaux et les animaux [67].

Les expositions importantes peuvent se produire chez les personnes qui vivent près des sites de déchets dangereux ou des usines qui relâchent du cadmium dans l'aire et chez les personnes qui travaillent dans l'industrie du raffinage des métaux. Quand on respire du cadmium, cela peut sérieusement endommager les poumons. Cela peut même entraîner la mort. Le cadmium est d'abord

transporté jusqu'au foie par le sang. Là, il se lie aux protéines pour former des complexes qui sont transportés jusqu'aux reins [68].

Les autres problèmes que le cadmium peut provoquer sont [69]:

- ✓ Douleurs d'estomac et vomissements importants ;
- ✓ Fracture des os ;
- ✓ Echec de reproduction et même, probablement, infertilité ;
- ✓ Problèmes au système nerveux central ;
- ✓ Problèmes au niveau du système immunitaire ;
- ✓ Désordre psychologique ;
- ✓ Probable altération de l'ADN ou développement de cancer.

Chapitre II. Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous présentons les produits chimiques et les matériels utilisés. On a décrit le protocole des expériences de transport et d'extraction, ainsi que les méthodes d'analyse utilisées pour le suivi de l'extraction à savoir : la spectrophotométrie ultraviolet /visible, la spectroscopie d'absorption atomique (SAA), l'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la mesure de l'angle de contact avec l'eau.

II.1 Produits chimique

Les produits (polymères, extractants et plastifiants) et réactifs chimiques sont utilisés tel que fournis sans purification préalable.

II. 1.1. Les polymères de base

Trois types de polymères de nature chimique différente ont été utilisés pour l'élaboration des PIMs :

II.1.1.1. Le triacétate de cellulose ou cellulose traicetate en anglais (CTA)

Le triacétate de cellulose est un polyester de cellulose issu d'un traitement de la cellulose par l'acide acétique. Le CTA fourni par ALDICH a été utilisé comme matrice polymère. Sa formule chimique est présentée sur la figure II.1. Le CTA possède une solubilité de 0,1g dans 10mL de chloroforme ou dichlorométhane. Il s'agit d'un polymère semi cristallin et rigide ayant une température de transition vitreuse d'environ 200°C. Il est insoluble dans l'eau [1].

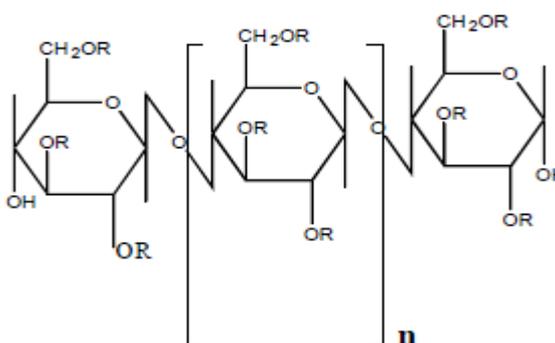


Figure II. 1. Structure chimique du triacétate de cellulose(CTA).

II.1.1.2 Le chlorure de polyvinyle (PVC)

Le chlorure de polyvinyle, connu sous le sigle PVC, est un polymère thermoplastique de grande consommation amorphe ou faiblement cristallin ayant une température de transition vitreuse d'environ 80°C, de formule-(CH₂CHCl)_n-(Figure. II.2), il est obtenu par polymérisation des

monomères de chlorure de vinyle, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$. Il est très soluble dans le tétrahydrofurane (THF) [1]. Le PVC utilisé dans ce travail est sous forme de poudre blanche, il est fourni par Aldrich.

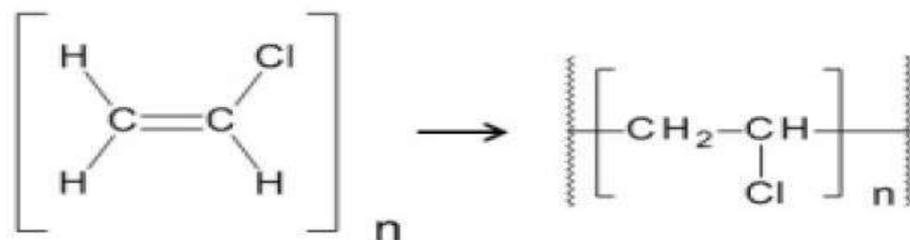


Figure II. 2. Structure chimique du chlorure de polyvinyle(PVC).

II.1.1.3 Le poly (butylène adipate-co-tèrèphtalate) (PBAT)

Le poly (butylène adipate-co-tèrèphtalate), également appelé polybutyrate, est un copolyester synthétisé par une réaction de transestérification entre les polyesters de l'acide adipique et du téréphtalate de diméthyle, sa structure et présenté sur la figure.II.3. Le PBAT est très flexible et possède une gamme de propriétés intéressantes, telles que la biodégradabilité et un grand allongement à la rupture. Le PBAT a été largement utilisé dans la production de films soufflés et de leurs produits membranaires associés. Il possède une température de transition vitreuse d'environ -30°C ce qui lui donne un état caoutchouteux à température ambiante et sa température de fusion est 120°C . Il est faiblement cristallin et soluble dans le chloroforme [1]. Le PBAT utilisé dans l'élaboration des membranes est du EcoflexTM F Blend C 1200 ($M_w = 126\,000\text{ g. mol}^{-1}$) sous forme de granulés fourni par BASF.

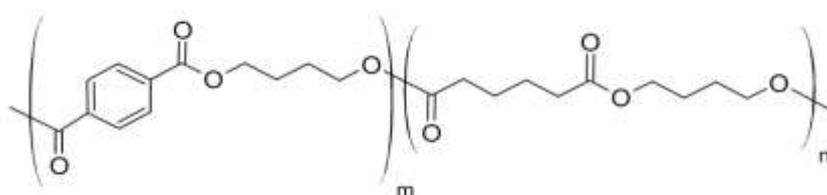


Figure II. 3. Structure du poly (butylène adipat-co-tèrèphtalate) (PBAT).

II.1.2. Les extractants (transporteurs)

Nous avons utilisé deux extractants d'ions métalliques qui sont de nature différente : l'un est acide, le 2-Diéthyl hexyl phosphorique (D2EHPA) et l'autre est basique, le chlorure de tricapyrylméthylammonium (Aliquat 336).

II.1.2.1. Le 2-Diéthyl hexyl phosphorique (D2EHPA)

Le D2EHPA est un extractant commercial qui possède de bonnes qualités d'extraction. Il est largement utilisé pour la récupération des différents cations métalliques comme le Pb(II), le Cd(II) et le Zn(II) par les différentes techniques d'extraction en particulier les membranes liquides. C'est un extractant acide de constante d'acidité de $K_a=1,99.10^{-2}$ [70].

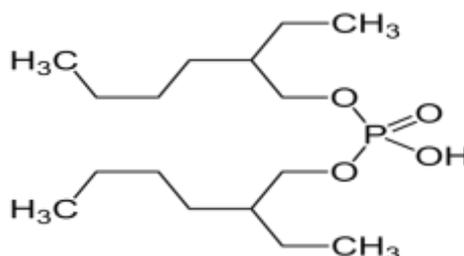


Figure II. 4. Structure chimique du 2-Diéthyl hexyl phosphorique acide (D2EHPA).

II.1.2.2. Le chlorure de tricapyrylméthylammonium chloride (Aliquat 336)

L'Aliquat 336 est un extractant de grande utilisation disponible dans le commerce. C'est l'un des sels d'ammonium quaternaire les plus utilisés pour la récupération des ions métalliques. Cet extractant est faiblement soluble dans l'eau. L'Aliquat 336 a été expérimenté pour l'extraction et la séparation de métaux tels que le Zn(II), le Cd(II) et le Pt(II) et le Cr(VI) [1,70].

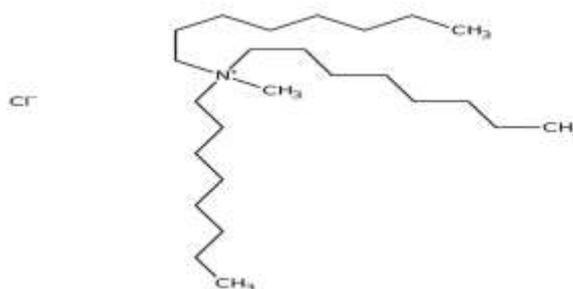


Figure II. 5. Structure chimique du tricapyrylméthylammonium chloride (Aliquat 336).

Le tableau II.1 récapitule les caractéristiques physico-chimiques des deux transporteurs utilisés.

Tableau II. 1. Caractéristiques physico-chimiques des différents transporteurs utilisés.

Transporteur	Masse molaire (g/mol)	Densité	Pureté(%)	Fournisseur
D2EHPA	322,43	0,976	99	Sigma Aldrich
Aliquat 336	404,17	0,884	99	Sigma Aldrich

II.1.3. Le plastifiant

Le plastifiant utilisé dans ce travail est le 2-nitrophényl octyl éther (2NPOE). Il est parmi les plastifiants les plus utilisés pour l'élaboration des PIMs. Plusieurs études ont montré que les membranes plastifiées avec du 2-NPOE ont des perméabilités plus élevées par rapport aux membranes contenant d'autres plastifiants. Ce résultat est sans doute lié à la nature physicochimique (Tableau II.2) du plastifiant, c'est-à-dire, sa constante diélectrique et sa viscosité.

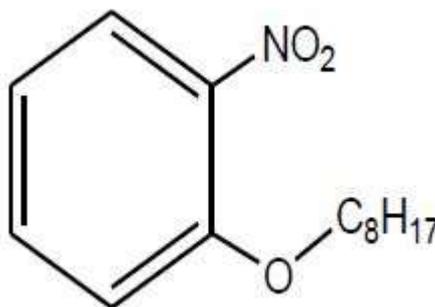


Figure II. 6. Structure chimique du 2-nitrophényl octyl éther (2NPOE).

Tableau II. 2. Propriétés physico-chimique du 2-nitrophényl octyl éther (2NPOE). [3]

Formule	C ₂₄ H ₅₁ O ₃ N
Masse molaire (g/mol)	251,33
Densité	1.014
Viscosité (mPa.s)	12,8
Constante diélectrique	23,1
Point d'ébullition (°C)	198

II.1.4. Les solvants

Les différents solvants utilisés dans ce travail ainsi que leurs propriétés physico-chimiques sont donnés dans le tableau II.3

Tableau II. 3. Caractéristiques des solvants organiques utilisés.

Solvant	Formule chimique	Propriétés	Fournisseur
Chloroforme	CHCl ₃	Masse molaire : 119,38g/mol Point de fusion : -63,5°C Point d'ébullition : 61,2°C	Sigma-Aldrich
Acétone	CH ₃ COCH ₃	Masse molaire : 58,08g/mol Point de fusion : -94,6°C Point d'ébullition : 56,05°C	Labosi
Tétrahydrofurane (THF)	C ₄ H ₈ O	Masse molaire : 72,11g/mol Point de fusion : -108,5°C Point d'ébullition : 66°C	Rectapur

II.1.5. Autres composés chimiques

Nous avons utilisé les deux espèces toxiques Cr(VI) et Cd(II) pour les tests d'extraction et de transport à travers les PIMs. D'autres composés ont été également utilisés pour la préparation des solutions source et réceptrice pour le procédé de transport et pour le dosage du Cr(VI) et du Cd(II). L'ensemble des composés inorganiques utilisés ainsi que leurs caractéristiques sont mentionnés dans le tableau II.4.

Tableau II. 4. Autres composés chimiques utilisés.

Composé	Formule Chimique	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)	Pureté (%)	Fournisseur
Dichromate de potassium	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,18	2,68	99	Labosi
Dichlorocadmimiu -Pentahydraté	CdCl ₂ , 2.5H ₂ O	228,34	4,05	98	Prolabo
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	2,13	99	Merck
Acetate d'ammonium	C ₂ H ₇ NO ₂	77,08	1,07	98	Bichem-chemopharma
Acide acétique	CH ₃ COOH	60,05	1,05	99	Bichem-chemopharma
Acide chlorhydrique	HCL	36,46	1,49	35,5-38	Sigma-Aldrich
1,5-Diphenylcarbazine	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O	242,28	/	97	Fluka chemika
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98,07	1,83	>95	Ficher Scintific
Sodium Nitrate	NaNO ₃	84,99	2,26	99	Labosi
Acide nitrique	HNO ₃	63,01	1,4	53	Prolabo

II.2. Préparation des membranes

Pour élaborer les membranes polymères à inclusion, nous avons utilisé la méthode d'évaporation de solvant [20]. Au début, le polymère de base a été dissous dans un solvant adéquat à température ambiante (23-26°C) sous une agitation modérée. Le chloroforme pour le CTA et le PBAT (10ml de solvant pour 100mg de polymère) et le tétrahydrofurane (THF) pour le PVC (5ml pour 100mg de polymère). Pour la préparation des membranes avec un mélange de polymère, les deux polymères sont dissous ensemble. On ajoute l'extractant et le plastifiant à la solution solvant-polymère, le mélange est ensuite agité pour homogénéisation pendant 2h. Après ça, le mélange est versé dans une boîte de pétri de 9 cm de diamètre qu'on couvre avec un couvercle en verre pour permettre une évaporation lente du solvant. La boîte de pétri est déposée sur une surface parfaitement horizontale pour avoir la même épaisseur sur toute la surface de la membrane, la solution est laissée pour une évaporation lente du solvant pendant 24 heures à température ambiante (23-26°C). Finalement, la membrane obtenue est enlevée délicatement. L'épaisseur des membranes a été déterminée en utilisant un micromètre Sheen de précision 0.01mm.

Nous avons préparé différentes membrane à base de CTA, de PVC, de mélange CTA/PBAT et de PBAT avec l'Aliquat 336 et le D2EHPA. Les membranes contiennent des concentrations allant de 10 à 30% en extractant et de 0 à 60% en plastifiant selon la matrice polymère. Pour plus de simplicité, XPolymère de Base/YTransporteur/Z Plastifiant fait référence à la membrane avec une certaine quantité de polymère, d'extractant et de plastifiant 2NPOE. Les valeurs de X, Y et Z sont exprimées en % en poids.

II.3. Dispositifs de transport et d'extraction

Pour tester l'efficacité des membranes élaborées dans cette étude, nous avons utilisé un dispositif d'extraction en système batch et un autre dispositif de transport qui permet l'extraction et la réextraction en même temps.

II.3.1. Protocole de réalisation des expériences d'extraction

Les propriétés d'extraction des PIMs préparées ont été comparées à l'aide de segments de membrane rectangulaires de surface $17 \pm 2 \text{ cm}^2$ et de masse $100 \pm 1 \text{ mg}$ coupées du centre de chaque membrane. Les expériences d'extraction ont été réalisées en double pour vérifier la reproductibilité des résultats par immersion d'un segment de membrane dans un Erlenmeyer contenant 100 ml de solution Cr(VI), 10mg/L dans 0.1M HCl (pH1) ou Cd(II), 10mg/L dans 0.1M NaNO₃. L'Erlenmeyer est placée ensuite sur un agitateur orbital (GFL 3005), et la solution est agitée (100tour/min) pendant 8 h. Des prélèvements périodiques de 0.5ml ont été effectués. La concentration de Cr(VI) a été

déterminée en milieu acide par spectrophotomètre UV-Visible, tandis que celle de Cd(II) a été suivie par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA). Le passage de l'absorbance à la concentration de la solution analysée est réalisé à l'aide de la courbe d'étalonnage.

II.3.2. Montage de transport facilité

Le montage de transport facilité du Cr(VI) est réalisé au laboratoire et consiste en l'utilisation de cellules en verre à double compartiments (200ml chacun), séparés par la membrane, l'un contient la solution source et l'autre la solution réceptrice de la molécule cible comme illustré dans la figure II.7. L'agitation est assurée par deux tiges en verre sous forme de pagaie en utilisant deux machines synchrones. La vitesse d'agitation est fixée à 500tr/min pour les deux solutions et la surface active de la membrane est de $19,62\text{cm}^2$. La membrane est placée à l'ouverture entre les deux compartiments, présentant ainsi une surface de contact identique avec les solutions aqueuses. La cellule a été immergée dans un bain d'eau thermostaté pour réguler la température ($T=25 \pm 1^\circ\text{C}$).

Les flux de transport des ions métalliques à travers les PIMs ainsi que les rendements de transport sont déterminés en suivant par dosage la variation de la concentration du métal dans la phase source et réceptrice en fonction du temps par spectrophotométrie UV-visible. Des prélèvements de 0,5ml dans chacune des deux phases sont réalisés à un temps t . Les propriétés de transport ne sont pas affectées par ces prélèvements car les volumes prélevés sont négligeables comparés aux volumes initiaux des phases aqueuses qui ne seront pas modifiées d'une manière sensible.

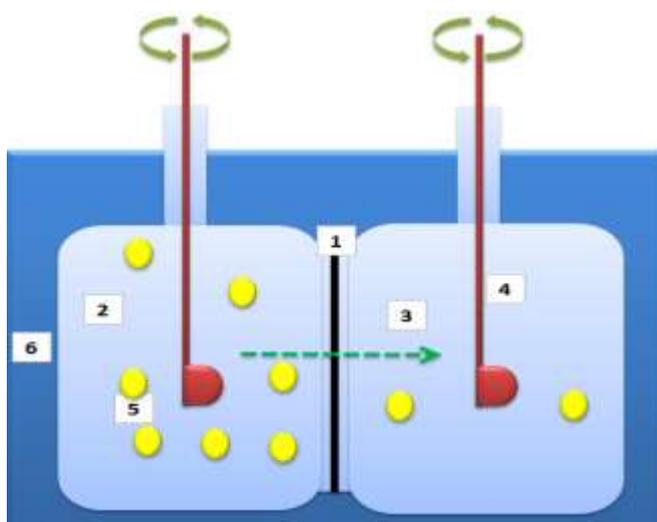


Figure II. 7. Schéma de la cellule de transport.

1. Membrane polymère à inclusion, 2.Phase source, 3.Phase réceptrice, 4.Tige d'agitation mécanique
5. Molécule cible, 6. Bain d'eau thermostaté.

Les coefficients de perméabilité P et le flux J du processus de transport à travers la membrane peuvent être déterminés par le suivi des concentrations dans les deux phases.

Le flux J de la phase source peut être corrélé à la variation de la concentration C , au volume de la phase source V et à la surface effective de la membrane A , comme suit [1]:

$$J = -\frac{dC}{dt} \frac{V}{A} \quad (\text{Eq II. 1})$$

Le coefficient de perméabilité P est donné par :

$$P = \frac{J}{C} \quad (\text{Eq II. 2})$$

La combinaison des équations II.1 et II.2 donne :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -\frac{A}{V} P t \quad (\text{Eq II. 3})$$

où C_0 et C sont les concentrations des ions métalliques (mg/L) dans la phase d'alimentation à l'état initial et au temps t , dC est la variation de la concentration, dt est la variation du temps, A est la surface de la membrane et V est le volume de la solution source et réceptrice.

Le coefficient de perméabilité P a été calculé comme suit:

$$P = \frac{V}{A} k, \quad (\text{Eq II. 4})$$

où k est la pente de la courbe $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = f(t)$ et correspond à la constante de vitesse cinétique en s^{-1}

cinétique de premier ordre). La valeur initiale du flux J_i (en $\text{mol m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) a été déduite des valeurs de P par l'équation suivante :

$$J_i = P C_0 \quad (\text{Eq II. 5})$$

Le flux J de la phase réceptrice est déterminé selon l'équation suivante [71] :

$$J_{0, \text{phase réceptrice}} = P = \frac{V}{A} \left(\frac{dc}{dt} \right) = P = \frac{V}{A} \left(\frac{C_1 - C_0}{t_1 - t_0} \right) \quad (\text{Eq II. 6})$$

où C est la concentration d'ions métallique en solution ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) dans la phase réceptrice, V est le volume de la solution (L), A est la surface de la membrane (m^2), t est le temps (s), $t_0 = 0$ et $t_1 = 1800$ s.

Les facteurs d'élimination, de récupération et d'accumulation ont été calculés pour décrire l'efficacité du transport de Cr (VI) selon :

$$\text{Facteur d'élimination} = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\% \quad (\text{Eq II. 7})$$

$$\text{Facteur de récupération} = \frac{C_{\text{réceptrice}}}{C_0} \cdot 100\% \quad (\text{Eq II. 8})$$

$$\text{Facteur d'accumulation} = \frac{C_{\text{membrane}}}{C_0} \cdot 100\% \quad (\text{Eq II. 9})$$

où $C_{\text{réceptrice}}$ et C_{membrane} sont la concentration en Cr(VI) respectivement dans la phase de réception et dans la phase membranaire et $C_{\text{membrane}} = C_0 - (C_{\text{réceptrice}} - C_{\text{source}})$.

II.4. Techniques d'analyses et de caractérisation

Pour mesurer les concentrations des espèces métalliques étudiées et pour investiguer les propriétés physico-chimiques des membranes élaborées afin de mieux comprendre les mécanismes de transport, plusieurs méthodes ont été utilisées. Les principes de fonctionnement de ces dernières sont exposés dans ce qui suit.

II.4.1. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible permet de doser les molécules présentes en solution lorsque celles-ci sont capables d'adsorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde situées entre 200 et 800 nm. Un faisceau de lumière de longueur d'onde donnée, traverse la solution à analyser. A partir de la proportion d'intensité lumineuse absorbée par la solution, on déduit la concentration de la substance absorbante.

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

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon L C \quad (\text{Eq II. 10})$$

avec :

A : Absorbance

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

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

ε : Coefficient d'adsorption molaire ou spécifique en ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ou ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

I_0 : Intensité du faisceau lumineux incident

I : Intensité du faisceau transmis

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

- ✓ La lumière utilisée doit être suffisamment monochromatique ;

- ✓ La concentration de la solution à analyser ne doit pas être trop élevée ($\leq 10^{-2}$ M) ;
- ✓ La loi n'est pas suivie dans le cas de solutions fluorescentes ou de suspension [1,70].

Les déterminations par spectrophotométrie des concentrations du Cr(VI) ont été effectuées à la longueur d'onde maximale d'absorption du complexe Cr(VI)-DPC ($\lambda_{\max}=540$ nm). Toutes les mesures d'absorbances du complexe coloré ont été réalisées avec un spectrophotomètre Thermo Scientific EVOLUTION 220, piloté par un micro-ordinateur.

II.4.2. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

la spectrométrie d'absorption atomique (*Atomic absorption spectroscopy* en anglais ou AAS) est une technique de spectroscopie atomique servant à déterminer la concentration des éléments métalliques (métaux alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition) ainsi que les métalloïdes dans un échantillon. Ceux-ci sont atomisés à l'aide d'une flamme alimentée d'un mélange de gaz ou d'un four électromagnétique. La technique est basée sur l'absorption de radiations lumineuses par une population d'atomes à l'état de vapeur, ces atomes sont éclairés par un rayonnement lumineux de longueur d'onde λ , d'intensité I_0 . Lors du passage de ce rayonnement à travers un nuage atomique, les atomes au niveau fondamental E_0 peuvent absorber de la lumière, de telle sorte que, à la sortie du nuage, l'intensité lumineuse est égale à I à la même longueur d'onde. Les atomes qui sont passés à l'état excité E_1 vont très rapidement revenir à l'état fondamental en émettant un photon de même énergie que celle de celui qui a été absorbé, et par conséquent, à la même longueur d'onde λ . La quantité d'énergie à absorber est directement proportionnelle au nombre d'atomes à doser. L'absorption d'une radiation obéit à la loi de Berr- Lambert (Eq 10) [22,50].

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source, (la lampe à cathode creuse), d'un brûleur et d'un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

Nos analyses ont été effectuées avec un spectrophotomètre de marque Thermo scientific de type iCE 3000 SERIES, AA Spectrometer. On a utilisé la lampe à cathode creuse du Cadmium pour l'analyse de nos échantillons à la longueur d'onde de 228,8 nm. Avant chaque analyse, on procède à l'étalonnage de l'appareil avec des solutions étalons du cadmium. Les solutions étalons ont été préparées à partir des solutions mères de (1000mg/L).

II.4.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

C'est une méthode d'analyse qualitative, non destructive et l'une des méthodes les plus efficaces (et une des plus répandues) pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à

partir de leurs propriétés vibrationnelles et permettant d'identifier les groupements caractéristiques d'une substance donnée.

La spectrométrie infrarouge est la mesure à différentes longueurs d'ondes de l'intensité des radiations infrarouges absorbées par un échantillon, car dans ce domaine spectral, l'absorption de la lumière par la matière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les oscillateurs des liaisons chimiques entre atomes.

Le domaine infrarouge se subdivise en trois régions : l'infrarouge proche (IRP : 13333-4000 cm^{-1} ou 0,8-2,5 μm), l'infrarouge moyen (IRM : 4000-700 cm^{-1} ou 2,5-15 μm) et l'infrarouge lointain (IRL: 700-10 cm^{-1} ou 15-1000 μm).

Dans le domaine d'infrarouge moyen (IRM) les bandes d'absorption ou de réflexion sont dues aux divers groupements atomiques. Les spectres dans l'IRM d'un composé apportent des informations importantes sur les groupements fonctionnels qui le constituent. La plupart des bandes caractéristiques des composés se situent dans la zone moyenne du spectre infrarouge [22,70].

Des analyses IR des différentes membranes étudiées dans ce travail et de leurs constituants purs ont été réalisées avec un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de marque SHIMADZU, IR Affinity-1 dans le but de détecter les groupements fonctionnels et les modifications pouvant apparaître dans chaque membrane.

II.4.4. Mesure de l'angle de contact

La mesure de l'angle de contact est une technique qui permet d'obtenir des informations sur les propriétés de mouillabilité de surface d'un matériau par rapport à un liquide en particulier et aussi de déterminer l'énergie de surface de ce matériau en utilisant des liquides de polarités différentes. Lorsqu'une goutte d'un liquide L est déposée sur une surface solide S sous une atmosphère gazeuse G , trois cas sont envisageables. Soit la goutte mouille la surface et tend à s'étaler, auquel cas, l'angle de contact entre le solide et le liquide θ tend vers zéro. La deuxième possibilité est que le liquide mouille la surface de manière moins marquée que précédemment, de telle sorte que l'angle de contact se situe entre 0 et 90° . Le dernier cas envisageable est que le liquide ne mouille pas la surface et qu'il tend à vouloir se détacher de celle-ci, c'est le cas où l'angle de contact est supérieur à 90° . De manière générale, à l'équilibre des trois phases (solide, liquide, gaz), l'équation de Young permet de relier l'angle de contact θ aux tensions interfaciales entre le liquide et l'atmosphère gazeux γ_{LG} (ou γ_L), entre le solide et l'atmosphère gazeux γ_{SG} (ou γ_S) et entre le solide et le liquide γ_{SL} (Figure II.7) [72].

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_L \cdot \cos\theta \quad (\text{Eq II. 11})$$

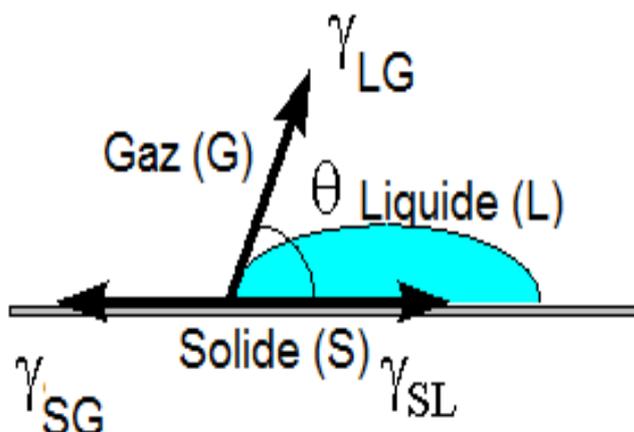


Figure II. 8. Forces appliquées sur une goutte de liquide posée sur un solide.

Le schéma du dispositif de mesure de l'angle de contact est représenté dans la figure II.8. Nous avons utilisé un appareil de marque KRUSS Drop shape analyzer (Allemagne). Cet appareil est muni essentiellement, d'une seringue pour déposer la goutte, d'une source lumineuse permettant un éclairage uniforme de la goutte et d'une caméra dont le champ de vision est dirigé vers le porte échantillon. L'appareil est relié à un ordinateur sur lequel le logiciel ADVANCE permet de déterminer la valeur de l'angle de contact à partir de l'image transmise par la caméra. Les mesures d'angle de contact ont été réalisées à température ambiante (24 ± 1 °C). La méthode de la goutte posée a été utilisée pour déposer une goutte de 6 μL de liquide sur la surface des membranes. La moyenne des angles est calculée sur environ 10 gouttes posées à des endroits différents de la membrane.

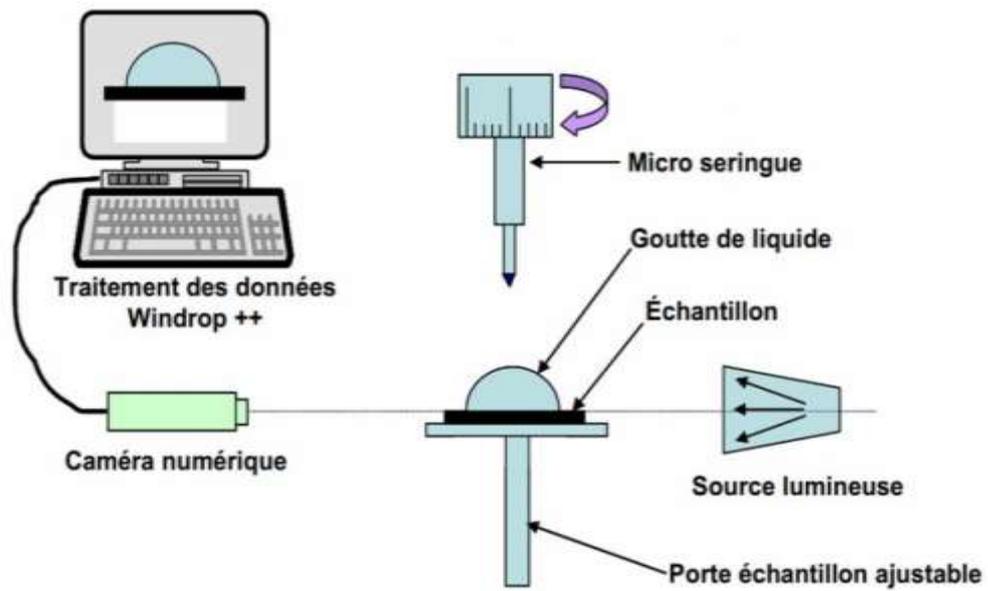


Figure II. 9 . Schéma de principe de mesure de l'angle de contact.

Chapitre III. Résultats et discussions

Ce chapitre est consacré à la caractérisation physico-chimique des membranes polymères à inclusion élaborées et l'étude de leur application dans l'extraction et le transport facilité du Cr(VI) et du Cd(II). Il s'agit de déterminer les paramètres physico-chimiques caractérisant les membranes et ayant une incidence directe avec les propriétés de transport. Nous allons donc discuter les résultats des techniques de caractérisations et ceux d'extraction des ions Cr(VI) et Cd(II) ainsi que les paramètres influençant le transport facilité du Cr(VI).

III.1. Caractérisation des membranes

Pour mieux comprendre les caractéristiques physico-chimiques des PIMs élaborées, elles ont été caractérisées à l'aide de l'angle de contact à l'eau et de l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Ces deux techniques permettent respectivement, d'étudier la mouillabilité des membranes et de détecter les éventuelles interactions entre les constituants membranaires.

III.1.1. Aspects physique des membranes

Après préparation, les membranes ont été examinées visuellement. Il est possible à ce stade de connaître si les composants membranaires sont compatibles lors de la formation de la membrane. Par exemple, on peut tirer des informations sur la compatibilité de l'extractant avec les matrices polymères, lorsque l'Aliquat 336 ou le D2EHPA est compatible avec la base polymère, des membranes homogènes avec des surfaces non huileuses sont obtenues indiquant son immobilisation dans la matrice polymère, dans le cas contraire, une séparation de phase solide-liquide se produit et conduit à des surfaces huileuses[1].

On peut autrement, prédire la miscibilité du PBAT avec le CTA en présence de l'extractant. Lorsque le mélange est miscible ou partiellement miscible, il forme des membranes transparentes, dans le cas contraire, des membranes opaques ou blanches seront obtenues. La mesure de la transparence des membranes est une méthode immédiate qui peut révéler la miscibilité d'un couple de polymères non cristallisables. Cependant, cette méthode n'est applicable que si la différence des indices de réfraction des deux polymères est supérieure à 0,02 et si la taille des hétérogénéités est supérieure à 100 nm [72]. Le tableau III.1, présente la composition des membranes élaborées ainsi que leurs différents aspects.

Tableau III. 1. Les combinaisons polymère de base/extractant testées.

Base polymère	Extractant	Plastifiant	Aspects
CTA	Aliquat 336	/	Rigides et transparentes
		NPOE	Flexibles et transparentes
CTA	D2EHPA	/	Rigides et transparentes
CTA/PBAT	Aliquat 336	/	Flexible et translucides
	D2EHPA	/	Cassantes et blanches
PVC	Aliquat 336	/	10 et 20% Aliquat 336 rigides 30% Aliquat 336 flexible
		NPOE	< 30% NPOE, flexibles et transparentes > 30% NPOE, molles et mauvaise stabilité mécaniques qui rend difficile voire impossible leur étude dans une cellule de transport
	D2EHPA	/	10 et 20% Aliquat 336 rigides 30% Aliquat 336 flexible
PBAT	Aliquat 336	/	Flexibles et translucides
	D2EHPA	/	Flexibles et translucides

Les membranes préparées avec le PVC et le CTA sans extractants sont transparentes et rigides, Cependant avec le PBAT et sans extractant une membrane translucide et flexible a été obtenue en raison de la nature du PBAT qui n'est pas transparent et qui présente une grande flexibilité [1]. L'ajout d'extractant acide (D2EHPA) ou basique (Aliquat 336) permet l'obtention de membranes polymères à inclusion avec sucées en utilisant le CTA et le PVC comme bases polymères. Ces deux polymères, sont en effet, compatible avec la majorité des extractants utilisés pour la préparation des PIMs [3,28]. L'ajout de différentes quantités de plastifiant (NPOE) aux membranes avec 20% d'Aliquat 336 à base de CTA et de PVC, initialement rigides permet d'améliorer leur flexibilité. Dans le cas du CTA, des quantités de plastifiant allant de 10 à 60 % ont été ajoutées aux PIMs sans altérer leurs stabilité mécaniques même à fort taux de plastifiant (60%), Mais, dans le cas du PVC, une quantité de plastifiant > à 30% affaiblie la résistance mécanique des membranes, elles deviennent molles, ce qui rend difficile voire impossible leur étude et applications dans le processus d'extraction et de transport. En fait, un excès de plastifiant peut réduire considérablement la résistance mécanique de la membrane, le rendant inutilisable dans une situation pratique [2].

Le mélange CTA/PBAT avec l'Aliquat 336 donne des membranes homogènes et mécaniquement résistante en raison de la grande compatibilité et miscibilité partielle du CTA avec le PBAT en présence d'Aliquat 336 [20]. Mais avec le D2EHPA, l'aspect des membranes est complètement différent, on obtient alors des PIMs blanches et mécaniquement

fragiles, ce qui laisse penser qu'en présence du D2EHPA, le CTA et le PBAT sont complètement immiscibles et incompatibles.

Nous visons à travers cette étude de tester le potentiel du PBAT comme nouvelle base polymère pour les PIMs. La compatibilité de ce polymère avec les deux extractants a été donc vérifiée. L'utilisation des deux extractants permet d'obtenir des membranes homogènes, flexibles avec une surface non huileuse ce qui montre l'immobilisation réussie des deux extractants dans la matrice PBAT. De plus, les PIMs présentent une bonne résistance mécanique jusqu'à 20% en extractant, à 30%, la résistance mécanique diminue mais les membranes peuvent être utilisées mais à des vitesses modérées (500tr/min).

III.1.2. Angle de contact à l'eau

L'angle de contact à l'eau permet d'identifier le caractère hydrophobe/hydrophile des matériaux. Plus la valeur est grande (en général $>90^\circ$), plus le matériau est hydrophobe et plus la valeur de l'angle de contact est petite ($<90^\circ$), plus le matériau est hydrophile [72].

La balance hydrophile/hydrophobe joue un rôle déterminant dans les propriétés de transport et de stabilité des PIMs. En effet, si la membrane à caractère hydrophile révèle un transport amélioré de l'espèce ciblée à mesure que le processus d'hydratation est amélioré dans ce cas [15,52], le caractère hydrophobe assure une bonne stabilité de la membrane grâce au retardement de la perte de l'extractant dans les phases aqueuses [8].

La figure III.1 montre les valeurs de l'angle de contact à l'eau de différentes membranes étudiées. On voit clairement, que l'angle de contact est différent pour les trois membranes élaborées à partir des bases polymères purs. La membrane en PVC présente un angle de contact d'environ 86° , ce résultat est en bon accord avec ceux de la littérature [15] et met en évidence le caractère pratiquement hydrophobe de la membrane en PVC. La membrane en PBAT pure à un angle de contact à l'eau d'environ $72,5^\circ$, en accord avec [20], ce qui indique les bonnes propriétés hydrophiles du PBAT. Aussi, la membrane en CTA pure présente un caractère plutôt hydrophile avec un angle de contact à l'eau d'environ 65° similaire à celui trouvé par Iben Nasser et al [6]. Le caractère hydrophile de la membrane en CTA plus marqué que celui des membranes en PVC et en PBAT est attribué à ses propriétés intrinsèques. En fait, le CTA est un polymère polaire possédant une structure semi-cristalline, tandis que le PVC et le PBAT sont moins polaires que le CTA et ont des structures principalement amorphe ou avec un faible degré de cristallinité [1]. La membrane obtenue avec le mélange CTA/PBAT (50/50) a été également analysé et un angle de contact à l'eau d'environ 57° a été

obtenu. Ce résultat témoigne d'une mouillabilité améliorée et d'une surface modifiée. Il est donc évident que la mouillabilité de la membrane s'améliore lorsqu'on introduit le CTA hydrophile. Il est également possible que la rugosité de surface est réduite donnant lieu à une surface plus lisse ce qui fait diminuer l'angle de contact de la membrane CTA/PBAT.

Lorsqu'on ajoute l'Aliquat 336 aux bases polymères, l'angle de contact diminue à mesure que la quantité d'extractant augmente, quel que soit la nature du polymère de base. Ceci peut s'expliquer par la présence des groupements d'ammonium dans l'Aliquat 336 qui lui confèrent un caractère hydrophile. L'exposition des groupements hydrophiles de l'extractant (Aliquat 336) à la surface des membranes fait donc augmenter leur mouillabilité, il en ressort un angle de contact réduit par rapport aux membranes à base des polymères purs [6,15]. Des résultats similaires ont été trouvés par Ibn Nasser et al [6] et Vázquez et al [10] en étudiant la mouillabilité des PIMs à base de CTA et de PVC contenant l'Aliquat 336 comme extractant.

Cependant, on remarque que la diminution de l'angle de contact est plus importante dans le cas du CTA, PBAT, CTA/PBAT par rapport au PVC, par exemple avec des membranes contenant 30% d'Aliquat 336, l'angle de contact est de 20,47°, 19,2°, 17,71° et 28,46° pour les membranes 70CTA/30Aliquat 336, 35CTA/35PBAT/30Aliquat 336, 70PBAT/30Aliquat 336 et 70PVC/30Aliquat 336 respectivement grâce à la nature plus hydrophile du CTA et du PBAT par rapport au PVC. Le même résultat a été obtenu par Vázquez et al. [10] en comparant l'angle de contact des membranes à base de CTA et de PVC avec l'Aliquat 336 comme extractant. Il faut également mentionner que l'angle de contact à l'eau est relié directement à la saturation de la surface des membranes en extractant, ce qui laisse penser qu'une meilleure saturation est obtenue dans le cas du CTA, du CTA/PBAT, et du PBAT, on attend donc à avoir des propriétés de transport améliorées dans ce cas par rapport au PVC.

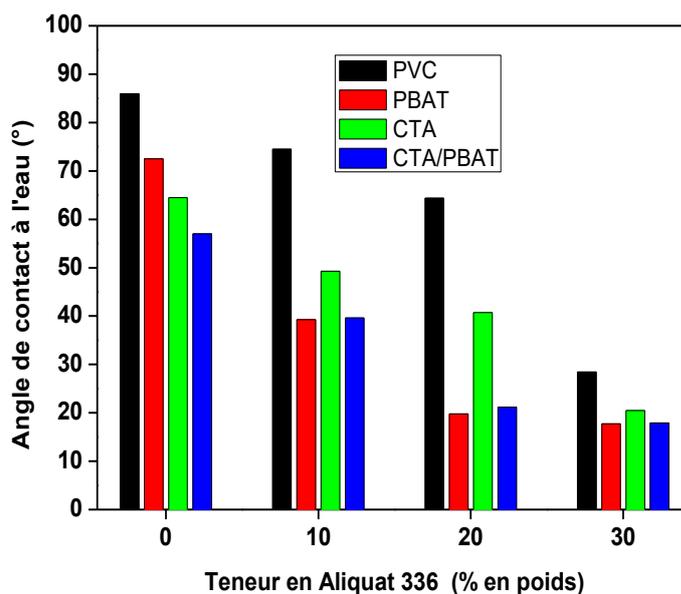


Figure III. 1. Variation de l'angle de contact en fonction de la teneur en Aliquat 336 pour les différentes membranes.

Dans le cas de l'ajout du D2EPHA aux bases polymères, seulement, une légère variation de l'angle de contact à l'eau a été mesurée (Figure III.2) indépendamment de la concentration en extractant. On peut dans ce cas, affirmer que la mouillabilité de la surface des PIMs dépend de la nature de l'extractant incorporé. En fait, contrairement à l'Aliquat 336 qui a des groupes d'ammonium quaternaire présentant une propriété hydrophile induite par l'amine quaternaire chargé positivement, le D2EHPA se comporte comme un surfactant, il possède un groupement polaire (OH), très hydrophile et une chaîne hydrocarbonée hydrophobe. Cette variation peut alors être attribuée à l'exposition des groupements du D2EHPA à la surface des membranes, ou encore à la modification de la surface membranaire. En fait, outre la polarité de surface, il est évident que la topographie de surface peut affecter l'angle de contact [1].

Il convient de préciser que la topographie des membranes varie lorsque l'extractant et le plastifiant sont incorporés [1,2]. Par exemple, les membranes en PVC avec des concentrations faibles en Aliquat 336 ont été caractérisés comme denses sans porosité apparente. Lorsque la concentration d'Aliquat 336 augmente au-dessus de 40 %, une structure de membrane poreuse claire avec des pores de forme irrégulière et des tailles de pores de quelques micromètres ou moins apparaît [2].

Maiphetho et al. [73] ont examiné la mouillabilité de la membrane composé de 60% de PVC et de 40% de D2EHPA, ils ont mesuré un angle de contact à l'eau d'environ 89°, cette valeur est presque identique à celle de la membrane en PVC, ce qui signifie que l'incorporation de

D2EHPA, ne modifie pas la mouillabilité des PIMs dans le cas du PVC utilisé comme base polymère. A contrario, dans une autre étude, Xiong et al [51] ont rapporté une diminution importante de l'angle de contact à l'eau du SBS lorsqu'il est dopé avec 10, 20 et 30% de D2EHPA, l'angle de contact passe de $92,8^\circ$ pour la membrane en SBS à 65° pour la membrane avec 30% de D2EHPA. Cette diminution est accompagnée par une surface de membrane rendue plus lisse avec l'ajout du D2EHPA, ce qui va dans le sens des modèles de Wenzel et Cassie-Baxter qui explique qu'une augmentation de la rugosité de surface, de même que la présence de micropores peuvent réduire la mouillabilité [1].

Les membranes à base du mélange CTA/PBAT contenant différentes teneurs en D2EHPA n'ont pas pu être analysées car la goutte est rapidement absorbée par la membrane, probablement, en raison de la structure poreuse de ces membranes qui se traduit par une faible résistance mécanique.

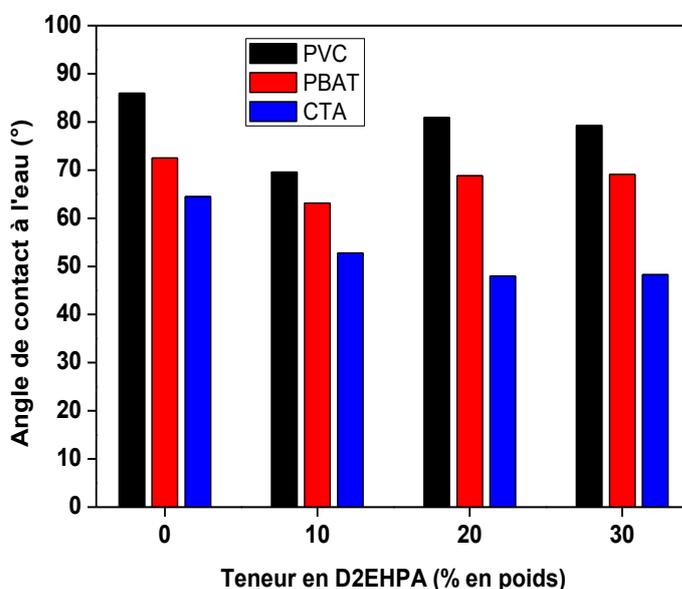


Figure III. 2. Variation de l'angle de contact des membranes en fonction de la teneur en D2EHPA.

III.1.3. Analyse par spectroscopie FTIR

Pour détecter d'éventuelles interactions entre les différents constituants des membranes, l'analyse FTIR a été réalisée. La figure III.3 montre les spectres IR des différents composants et des membranes préparées. Les bandes caractéristiques de chaque constituant ainsi que le nombre d'onde et le groupement correspondant sont mentionnés dans le tableau III.2.

Tableau III. 2. Bandes IR caractéristiques des constituants membranaires.

Membrane ou constituants	Bande (cm ⁻¹)	Groupelement	Référence
Aliquat 336	3371 2925 2856 1464 1377	OH C-H NR ₄ ⁺	[15]
D2EHPA	1237 1020	P=O P-O	[70]
PBAT	2934 1713 1451 1409 1385 1290 1104 1022 729	-CH ₂ C-O Groupes phénylène Trans-plane CH ₂ C-O C-O C-H	[20]

Comme on peut le constater à partir du tableau III.2 et des spectres FTIR des composants individuels des membranes. Le spectre de l'Aliquat 336 (figure III.3, courbe 1) est caractérisé par deux bandes situées à 2925 cm⁻¹ et 2856 cm⁻¹ accordées aux liaisons C–H, les bandes du groupe ammonium quaternaire sont repérées à 1464 cm⁻¹ et 1377 cm⁻¹, Le large pic de la liaison O-H liée (liaison hydrogène) situé à 3371 cm⁻¹ montre la présence d'une quantité d'humidité ou d'eau piégée dans l'échantillon d'Aliquat 336 [15]. Le D2EHPA (figure III.3, courbe 2) est essentiellement caractérisé par deux bandes à 1237 cm⁻¹ et 1020 cm⁻¹ qui correspondent aux groupements P=O et P-O respectivement [70]. Les principaux pics IR caractéristiques du PBAT pure (Figure III.3, courbe 3) sont situés à 2934 cm⁻¹ (la vibration d'élongation asymétrique de -CH₂-), 1713 cm⁻¹ (la vibration d'élongation des groupes C-O), à 1451 cm⁻¹ (élongation des groupes phénylène), 1409 cm⁻¹ et 1395 cm⁻¹ (la vibration de flexion trans-plane -CH₂-), 1290 cm⁻¹ (vibration d'élongation symétrique des groupes C-O), 1104 cm⁻¹ (vibration d'élongation symétrique C-O), 1022 cm⁻¹ et 729 cm⁻¹ (vibration de flexion des liaisons C-H du cycle phénylène) [20].

Les spectres des membranes 80PBAT/20D2EHPA (figure III.3. courbe 4) et 80PBAT/20Aliquat 336 (figure III.3. courbe 5) ne révèlent pas l'apparition de nouveaux pics associés à de nouvelles bandes d'absorption. Les principales bandes observées sont celles des constituants individuels, ce qui indique qu'il n'y a pas d'interactions chimiques entre les

composants de la membrane (PBAT et Aliquat 336 ou D2EHPA), et suggère donc que seules des interactions faibles entre les constituants des PIMs tels que les liaisons de van der Waals ou les liaisons hydrogène existent et soulignent l'immobilisation physique des extractants dans la matrice PBAT. Ces résultats sont similaires à ceux déjà rapportés dans la littérature en utilisant d'autres bases polymères, par exemple Xiong et al. [51] ont trouvé que les spectres FTIR obtenus pour les PIMs à base de D2EHPA et LIX84I comme extractants en utilisant le SBS comme base polymère ont montré des profils similaires à ceux des extractants purs correspondants, suggérant ainsi l'absence de fortes interactions chimiques entre le polymère de base et les extractants.

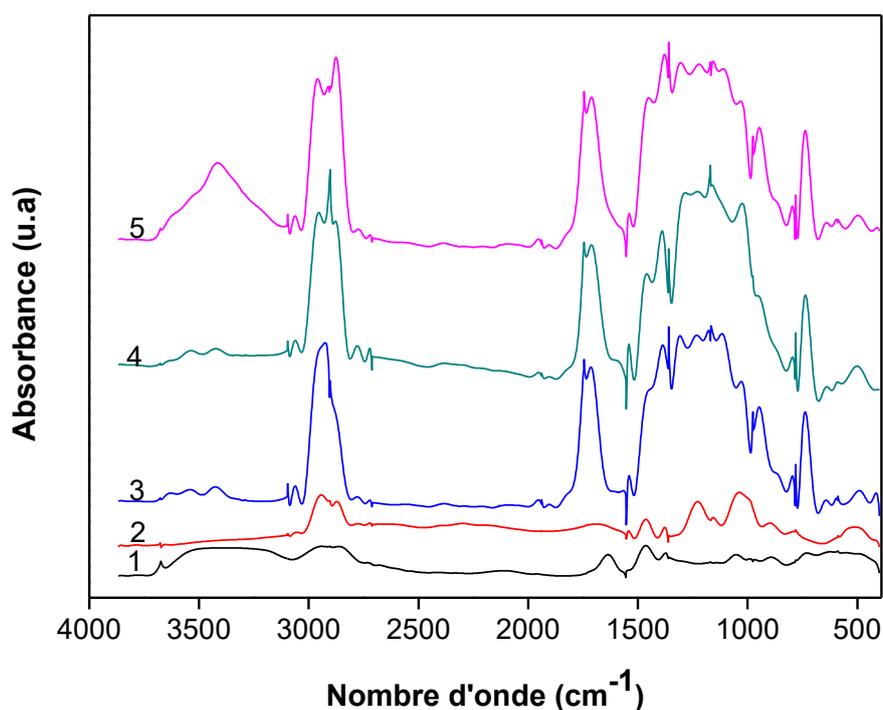


Figure III. 3. Spectres IR des constituants individuels et des PIMs à base de PBAT.

1, Aliquat 336, 2, D2EHPA, 3, PBAT, 4, 20D2EHPA-80PBAT, 5, 20Aliquat 336-80PBAT.

Les membranes à base de PVC et de CTA contenant l'Aliquat 336 ou le D2EHPA n'ont pas été analysées, mais on sait à partir de la littérature qu'avec ces deux bases polymères, une immobilisation physique des extractants a lieu sans liaison chimique, comme en témoignent plusieurs travaux qui se sont intéressés à la recherche de la nature des interactions entre les différents constituants des PIMs [4,10,70].

Dans le cas du mélange CTA/PBAT contenant l'Aliquat 336 comme extractant, il a été reporté que l'extractant est aussi immobilisé physiquement dans le mélange polymère avec

des interactions intermoléculaires des groupes hydroxyle du CTA avec les groupes carboxyle du PBAT [20].

III.2. Extraction du chrome hexavalent (Cr(VI)) et cadmium divalent (Cd(II))

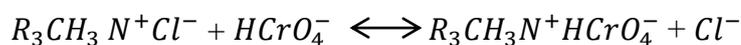
Les tests d'extraction ont été réalisés en système Bach pendant 8h. Cette étude constitue une première étape qui permet de voir l'effet de différents paramètres liés aux membranes (nature de la base polymère et la teneur en extractant), de plus ces tests mettent en évidence, l'utilisation des PIMs comme absorbants pour les métaux lourds.

III.2.1.Extraction du Cr(VI)

L'extraction du Cr(VI) est réalisée avec des membranes préparées avec différentes bases polymère et contenant l'Aliquat 336 comme extractant. En effet à pH =1, les espèces prédominantes en solution sont les anions HCrO_4^- [15], ces dernières sont capables d'interagir avec l'Aliquat 336, un extractant anionique.

III.2.1.1 Effet de la teneur en Aliquat 336

La Concentration en extractant dans la phase membranaire a un effet considérable sur l'extraction des ions métalliques. Pour étudier l'effet de la teneur en Aliquat336 sur l'efficacité de l'extraction du Cr(VI), une série d'expérience a été réalisée en utilisant des membranes de concentration en Aliquat 336 allant de 0,10, 20, 30 % (massique). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.4. On observe que la teneur en Aliquat 336 a un effet sur l'extraction du Cr(VI). La membrane sans extractants (100%CTA) n'extrait pas le Cr(VI), son pouvoir adsorbant est donc nul, ce qui signifie que sans Aliquat 336, l'extraction n'a pas lieu. Ensuite, l'efficacité d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration d'Aliquat 336 dans les membranes, et la PIM contenant 30% d'Aliquat 336 extrait plus de Cr(VI) que celles avec 10% et 20%. La teneur en Aliquat 336 optimale est de ce fait de 30%. En effet, en augmentant la concentration en extractant, les sites actifs complexants augmentent dans la membrane induisant une plus grande extraction du Cr(VI). Des résultats similaires ont été rapportés dans littérature [9,12], où les membranes contenant des concentrations élevées en extractant assurent une meilleure extraction des espèces cibles. La complexation et l'extraction du Cr(VI) par l'Aliquat 336 se fait selon la réaction suivante [9]:



avec $R_3CH_3 N^+ Cl^-$ est l'Aliquat 336.

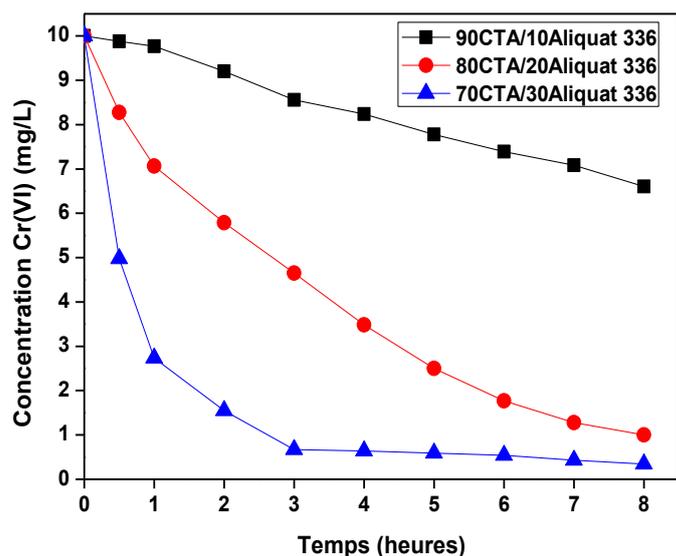


Figure III. 4. Variation de concentration de Cr(VI) en fonction du temps dans la membrane à base de CTA.

Conditions expérimentales : masse et épaisseur des membranes : 100 ± 1 mg, $60 \pm 5 \mu\text{m}$; volume et composition de la solution : 100mL, 10mg/L Cr(VI), 0.1M HCl, pH1 ; vitesse d'agitation : 100tr/min ; température $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

III.2.1.2. Effet de polymère de base

L'effet de la base polymère sur l'extraction du Cr(VI) a été étudié en utilisant trois polymères de nature différente, le PVC, le CTA et le PBAT. Nous avons également utilisé le mélange CTA/PBAT, qui a montré un grand potentiel comme base polymère en incorporant l'Aliquat 336 comme extractant grâce à la bonne compatibilité de l'Aliquat 336 avec ce mélange de polymère [20].

Il faut rappeler que lors de l'utilisation des polymères conventionnels (CTA et PVC), il est nécessaire d'ajouter des plastifiants pour améliorer la flexibilité des membranes et assurer une bonne performance d'extraction [2,3], ou alors utiliser des quantités élevées en extractant (> 40%) qui joue également le rôle de plastifiant [9,12]. Cette étude vise donc à tester le potentiel du PBAT comme polymère de base qui remplacera les bases polymère conventionnelles et remédier à leur problème cité précédemment.

Nous avons donc préparé des membranes à base de différents polymères contenant des concentrations en Aliquat 336 allant de 0 à 30%, et nous les avons utilisés pour extraire le Cr(VI) (10mg/L) en milieu acide pH1. Les résultats obtenus sont montrés dans la figure III.5.

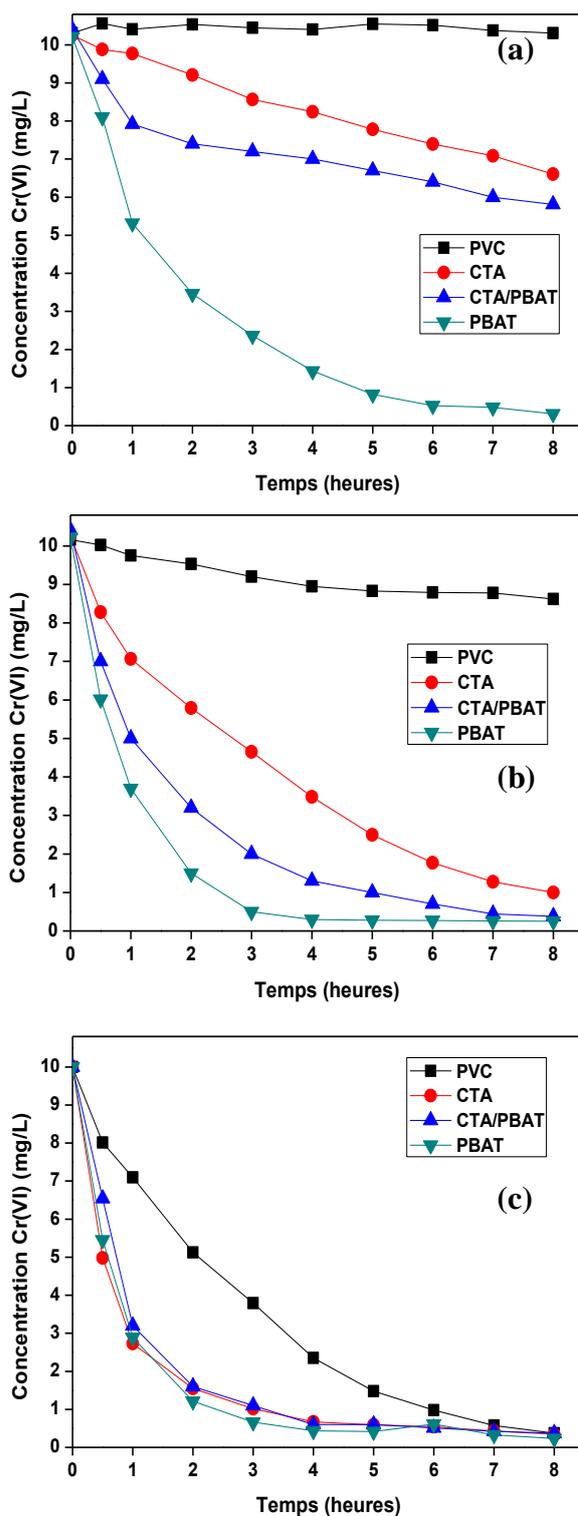


Figure III. 5. Effet de la base polymère sur l'extraction du Cr(VI).

(a) membranes avec 10% d'Aliquat 336, (b) membranes avec 20% d'Aliquat 336, (c) membranes avec 30% d'Aliquat 336.

Conditions expérimentales : masse et épaisseur des membranes : 100 ± 1 mg, $60 \pm 5 \mu\text{m}$; volume et composition de la solution : 100mL, 10mg/L Cr(VI), 0.1M HCl, pH1 ; vitesse d'agitation : 100tr/min ; température $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Tout d'abord, les membranes à base de différent polymère (PVC, CTA, 50CTA/50PBAT et PBAT) sans extractant n'extraient pas le Cr(VI) puisque c'est l'Aliquat 336 qui interagit avec les espèces HCrO_4^- en solution. Avec 10% d'Aliquat 336 (Figure III.5.a), on constate que la membrane à base de PVC est complètement inerte puisque la concentration en Cr(VI) reste constante et égale à la concentration initiale (10mg/L). En fait, à une faible concentration en extractant (10 % d'Aliquat 336), les sites complexants dans la matrice PVC ne sont pas suffisants pour l'extraction des molécules cibles [9]. Cependant avec la matrice CTA, et à 10% d'Aliquat 336, on voit que la concentration du Cr(VI) diminue de 10 mg/L à $t=0$ pour atteindre une concentration de 6,6 mg/L après 8h d'extraction. Cette différence entre le PVC et le CTA peut être attribuée à la nature du polymère de base, en fait, la membrane en CTA possède un caractère plus hydrophile que celle en PVC (Figure III.1), l'angle de contact de la membrane 90CTA/10Aliquat 336 est d'environ 50° nettement moins inférieur à celui de la membrane 90PVC/10Aliquat 336 qui est d'environ 75° , cette grande différence de mouillabilité permet en effet à la membrane en CTA de s'hydrater et aux molécules de Cr(VI) d'atteindre les sites complexants dans la membrane et d'être extraites. Des résultats similaires sont rapportés dans la littérature en comparant les propriétés d'extraction des membranes en CTA et PVC contenant de faibles concentrations en extractant [5,6]. Dans le cas du mélange CTA/PBAT, c'est-à-dire la membrane préparée à partir de quantités égales de polymères et 10% d'Aliquat 336 (45CTA/45PBAT/10Aliquat 336), une amélioration de l'extraction du Cr(VI) est enregistrée, la concentration a été réduite à 5,8 mg/L contre 6,6 mg/L dans la membrane à base de CTA (90CTA/10Aliquat 336) (Figure III.5.a), ce résultat s'explique par l'introduction des chaînes polymères du PBAT flexibles dans la matrice CTA, il en ressort une rigidité membranaire réduite et une mouillabilité de la membrane améliorée (Figure III.1). Sellami et al.[20] ont recherché l'effet de l'addition du PBAT à la membrane à base de CTA sur l'extraction du Cr(VI), il a été constaté que le PBAT joue le rôle de plastifiant en réduisant la cristallinité et la rigidité des membranes en CTA ce qui permet d'améliorer la performance d'extraction.

Dans autre étude, Chen et al. [52] ont élaboré une nouvelle PIM incorporant l'additif hydrophile, le copolymère poly (alcool vinylique-co-éthylène) (EVOH) au PVDF, le Cyanex 272 a été utilisé comme transporteur. Les membranes présentaient des angles de contact avec l'eau beaucoup plus petits que les membranes en PVDF pur, les résultats MEB et AFM (microscopie à force atomique) ont indiqué que l'ajout d'une quantité appropriée d'EVOH

pourrait générer des pores de surface et des canaux internes plus nombreux et plus grands. La séparation des terres rares a été améliorée d'un facteur de 3,78 par rapport aux membranes sans EVOH, ce qui était beaucoup plus élevé que les études précédentes, peu importe l'extraction par solvant ou la séparation par membrane.

La meilleure performance d'extraction, en revanche a été enregistrée avec le PBAT puisque la membrane 90PBAT/10Aliquat 336 réduit considérablement la concentration du Cr(VI) de 10 mg/L à $t=0$ à 0.3 mg/L à $t=8h$ (Figure III.5.a). Cette nouvelle base polymère présente dans ce cas des propriétés d'extraction bien plus supérieures à celles du PVC, CTA et CTA/PBAT. Cette amélioration peut être attribuée à la nature du PBAT, un polymère hautement flexible (Allongement à la rupture 1000%) ayant une température de transition vitreuse très basse ($T_g = \sim -31\text{ }^\circ\text{C}$) [20], ce qui permet d'obtenir des membranes dans un état caoutchouteux à température ambiante, cela donne une grande flexibilité à la membrane améliorant ainsi la mobilité des ions paires transporteur-molécules cibles. De plus, la membrane en PBAT présente la meilleure mouillabilité avec un angle de contact à l'eau d'environ 39° .

L'utilisation d'autres polymères possédant des températures de transition vitreuses basse comme le PVDF ($T_g = -40^\circ$) ou une flexibilité élevée comme le SBS ($\sim 1000\%$) comme bases polymères permet d'obtenir des propriétés de transport et d'extraction améliorées par rapport aux PIMs à base de CTA et de PVC.

Sellami et al. [15] ont expérimenté 3 polymères de base (CTA, PVC et PVDF) dans des PIMs contenant l'Aliquat 336 comme extractant et le 2NPOE comme plastifiant pour le transport du Cr(VI) en milieu aqueux acide. L'étude a révélé que dans le cas de faible concentration en extractant (25%) et en plastifiant (5%), le PVDF s'est avéré le plus performant pour le transport du Cr(VI) comparé au CTA et au PVC en raison de la flexibilité élevée et du caractère hydrophile de la membrane à base de PVDF.

Xiong et al. [51] ont rapporté une nette amélioration de l'extraction des ions Zn(II), Cu(II) et Cr(VI) avec une membrane préparée avec du SBS par rapport aux membranes à base de polymères conventionnels. Ils ont mis en évidence le potentiel du SBS comme nouvelle base polymère qui peut remplacer efficacement les bases conventionnelles comme le CTA et le PVC.

Dans le cas des membranes contenant 20% d'Aliquat 336, les performances d'extraction des bases polymères sont similaires aux membranes avec 10% d'Aliquat 336 (Figure III.5.b).

L'ordre de performance est le suivant : 80PVC/20Aliquat 336 < 80CTA/20Aliquat 336 < 40CTA/40PBAT/20Aliquat 336 < 80PBAT/20Aliquat 336 avec bien sûr une diminution plus importante des concentrations du Cr(VI) en raison de l'augmentation de la concentration en extractant (20%).

A 20% d'extractant, l'effet de la base polymère est nettement observé comme à 10%. En raison de propriétés citées précédemment, le PBAT présente la meilleure performance d'extraction. Cependant, quand la concentration en Aliquat 336 atteint 30%, l'effet de la base polymère a disparu en faveur de l'effet de la concentration en extractant (Figure III.5.c). On découvre que les trois matrices (CTA, CTA/PBAT et PBAT) ont presque la même cinétique d'extraction du Cr(VI), mais avec le PVC une plus lente cinétique a été enregistrée et cela, du fait de la différence de mouillabilité des membranes (Figure III.1). En effet, l'angle de contact à l'eau des membranes à base de CTA, CTA/PBAT et PBAT est d'environ 20°, inférieur à celui de la membrane en PVC (~ 30°).

L'effet de la matrice polymère sur les propriétés de transport du Cr(VI) a été exploré par Kozłowski et Walkowiak [5], Ils ont montré que l'effet de la matrice polymère dépend de la teneur en extractant. Pour une teneur faible, la membrane en CTA est plus efficace que celle à base de PVC en raison du caractère plus hydrophile du CTA. Néanmoins, pour une teneur élevée, les flux de transport étaient comparables pour les deux bases polymères, l'effet du polymère de base a disparu au profit de l'influence de la teneur en transporteur.

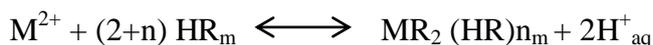
III.2.2.Extraction du Cd(II)

Comme dans le cas du Cr(VI), l'extraction du Cd(II) est réalisée en utilisant des membranes préparées avec différentes bases polymère mais contenant le D2EHPA comme extractant, ce dernier étant un anion, il peut former des complexes avec les métaux divalents comme le Cd²⁺.

III.2.1.1. Effet de la teneur en D2EHPA

L'évolution des concentrations du Cd(II) en fonction du temps avec des membranes à base de CTA contenant différentes teneurs en D2EHPA est présentée dans la figure III.6. On rappelle que comme dans le cas du Cr(VI), les membranes à base de CTA sans D2EHPA sont incapables d'extraire le Cd(II). Cela indique que l'extraction du Cd(II) résulte de la réaction d'échange entre le métal et l'extractant, et non en raison de la diffusion de Cd à travers la

membrane. Le mécanisme de complexation des ions bivalents avec le D2EHPA se fait via la réaction suivante [4] :



avec M^{2+} est le cation divalent et $(2+n) HR_m$ est le D2EHPA.

La membrane contenant 10% de D2EHPA n'extrait pas également le Cd(II) sûrement à cause de la quantité insuffisante en DEHPA. En fait, un seuil de concentration doit être atteint pour obtenir une extraction importante quelle que soit la nature physique de l'extractant. Ce résultat signifie que l'accessibilité des sites de complexation de l'extractant dans la matrice polymère CTA dépend de sa concentration et surtout d'une valeur de concentration minimale. Cette concentration est nécessaire pour créer le chemin rempli par la phase organique utile pour la réaction de complexation metal-extractant. Au-delà de 10%, on observe une diminution progressive de la concentration en Cd(II), elle atteint 8,4 mg/L et 4,19 mg/L avec les membranes 80CTA/20D2EHPA et 70CTA/30D2EHPA respectivement.

Senhadji et al. [4] ont étudié le transport du Cd(II) par des membranes en CTA contenant le D2EHPA comme extractant, un flux de perméation des ions Cd(II) n'est apparu que lorsque la teneur en D2EHPA dans la membrane a atteint 20%, indiquant la nécessité d'atteindre un seuil de percolation en extractant pour extraire le Cd(II).

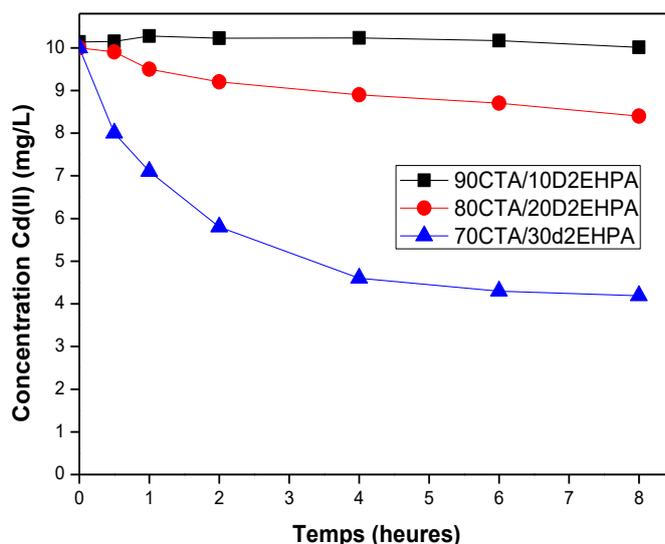


Figure III. 6. Effet de la teneur en D2EHPA sur l'extraction du Cd(II) avec les membrane en CTA.

Conditions expérimentales : masse et épaisseur des membranes : 100 ± 1 mg, $60 \pm 5 \mu\text{m}$; volume et composition de la solution : 100mL, 10mg/L Cd(II), 0.1M NaNO₃ ; vitesse d'agitation : 100tr/min ; température $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

III.2.1.2 Effet de la nature du polymère de base

Nous avons vu que la base polymère influence fortement l'extraction du Cr(VI) où la meilleure performance d'extraction a été obtenue avec le PBAT (Figure II.5). Dans ce qui suit nous allons discuter les résultats de l'effet du polymère de base (PVC, CTA, CTA/PBAT et PBAT) sur l'extraction du Cd(II). La figure III.7 étale la variation des concentrations du Cd(II) lorsque des membranes à base de différents polymères contenant 10, 20 et 30% de D2EHPA sont testées. A 10% en D2EHPA, l'extraction du Cd(II) par les membranes à base de PVC, CTA et PBAT n'a pas lieu en raison de la teneur en D2EHPA insuffisante. Cependant on remarque une faible extraction avec la membrane 45CTA/45PBAT/10D2EHPA (Figure III.7.a), la concentration passe alors de 10,3mg/L à 8,6 mg/L après 8h d'extraction ce qui mit en évidence la capacité de cette membrane à base du mélange CTA/PBAT a extraire le Cd(II) même à une faible teneur en D2EHPA (10%), ce résultat peut être expliqué par la structure poreuse de cette membrane qui offre une plus grande surface d'échange entre la solution à traiter et la membrane [15].

Lorsque la concentration en D2EHPA augmente à 20 et 30%, on voit que la quantité de Cd(II) extraite augmente aussi quelques soit la base polymère due à l'augmentation des sites complexants. Cependant à 20% de D2EHPA, hormis la membrane à base de CTA où une faible extraction est enregistrée par rapport aux autres polymères de base (Figure III.7.b), il est difficile de voir une incontestable tendance de l'influence du polymère de base sur l'extraction du Cd(II), on ne peut à ce stade que voir qu'une petite amélioration est obtenue dans le cas de la membrane à base du mélange CTA/PBAT grâce à sa structure poreuse.

A 30% de D2EHPA, le même constat est à signalé, aucun effet du polymère de base sur l'extraction du Cd(II) n'est nettement enregistré avec une petite amélioration dans le cas de la membrane élaborée à partir du mélange CTA/PBAT. En plus de non évidence de l'effet du polymère de base dans le cas de l'extraction du Cd(II), il est aussi nécessaire de noter que les quantités de Cd(II) extraites sont faibles même avec les membranes contenant 30% de D2EHPA. Ce fait, laisse penser qu'il faut soit augmenter la quantité en extractant (D2EHPA), soit ajouter un plastifiant membranaire pour améliorer l'extraction des ions Cd(II).

Pont et al [21] ont exploré l'extraction et le transport du Cd(II) par des PIMs à base de CTA (polymère de base), NPOE (plastifiant) et Aliquat 336 (transporteur). Il a été rapporté que l'absence de plastifiant inhibait le transport du Cd(II) à travers des membranes à faible teneur en extractant, mais lorsqu'il s'agissait de membranes contenant une quantité élevée de transporteur, le transport de Cd(II) était possible même sans plastifiant.

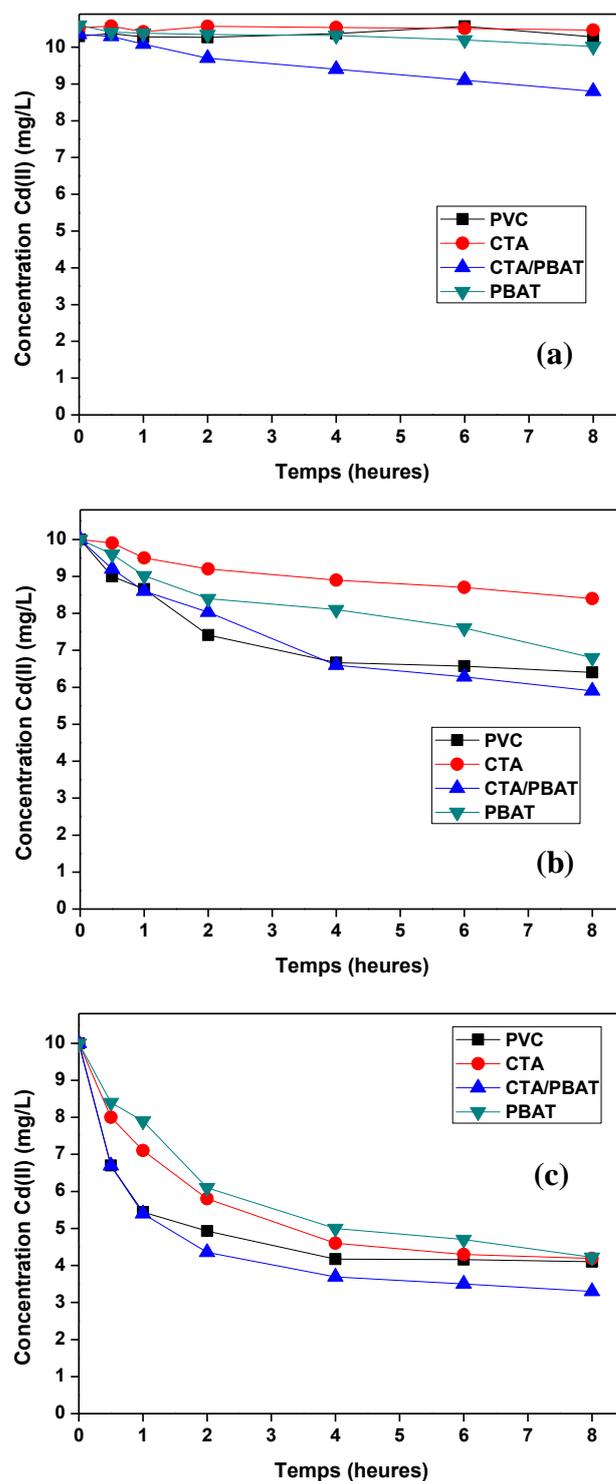


Figure III. 7. Effet de la base polymère sur l'extraction du Cd(II).

(a) membranes avec 10% de D2EHPA, (b) membranes avec 20% de D2EHPA, (c) membranes avec 30% de D2EHPA.

Conditions expérimentales : masse et épaisseur des membranes : 100 ± 1 mg, $60 \pm 5 \mu\text{m}$; volume et composition de la solution : 100mL, 10mg/L Cd(II), 0.1M NaNO₃ ; vitesse d'agitation : 100tr/min ; température $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

III.3. Transport facilité du Cr(VI)

Nous avons exploré dans la section précédente (III.2) l'extraction du Cr(VI) et du Cd(II) par différentes membranes, nous avons enregistré un effet considérable de la base polymère dans le cas de l'extraction du Cr(VI) où la meilleure performance a été obtenue avec le PBAT. Dans le cas du D2EHPA utilisé comme extractant cationique, la base polymère n'a pas d'effet notable sur l'extraction du Cd(II). Il est donc intéressant de pousser plus l'étude de l'effet de la base polymère sur l'élimination du Cr(VI) en réalisant des tests de transport facilité, ce dernier permet, contrairement au cas de l'extraction où la membrane est utilisé comme un absorbant, d'investiguer la perméation de molécules cibles à travers la membrane d'une phase source dans laquelle le Cr(VI) est extrait à une autre phase réceptrice qui permet de ré-extraire le Cr(VI) et de régénérer la membrane. La diffusion des molécules cibles à travers la PIM se fait par un mécanisme de transport facilité sous l'effet d'une force motrice créée par la différence de potentiel chimique entre la phase source et la phase rectrice. Pour optimiser le processus de transport du Cr(VI), nous allons d'abord voir l'effet de la concentration en extractant sur le transport facilité, puis une attention particulière sera donnée à l'étude de l'effet de la base polymère sur le transport facilité, ainsi, l'effet de l'épaisseur des membranes et de la concentration des molécules cibles seront recherchés. On va également s'intéresser à la réutilisation des membranes pour évaluer leurs stabilités.

III.3.1. Effet de la teneur en transporteur (Aliquat 336)

L'effet de l'Aliquat 336 sur le transport du Cr(VI) a été évalué en utilisant la base polymère CTA et différentes concentrations en extractant allant de 0 à 30%. Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.8. On découvre que la membrane sans extractant ne transporte pas le Cr(VI) de la phase source à la phase réceptrice, le CTA est donc une barrière à la diffusion du Cr(VI). En dopant la membrane avec de l'Aliquat 336, le Cr(VI) diffuse de la phase source vers la phase réceptrice et le flux de perméation augmente avec l'augmentation de la teneur en extractant pour atteindre un flux de $2,38 \mu\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$.

Le seuil de percolation en extractant (chaîne continue de sites complexants dans la matrice CTA) est de 10% puisque un flux de $0,11 \mu\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$ a été enregistré. Ce résultat laisse comprendre qu'avec la matrice CTA, la percolation en extractant est atteinte avec de faibles concentrations. Kebiche-Senhadji et al. [11] ont recherché l'effet de la teneur en Aliquat 336 sur la perméabilité du Cr(VI) à travers des membranes en CTA, le seuil de percolation était de $0,7 \mu\text{mol}$ d'aliquat 336/cm² de membrane, l'équivalent de 8,2 %.

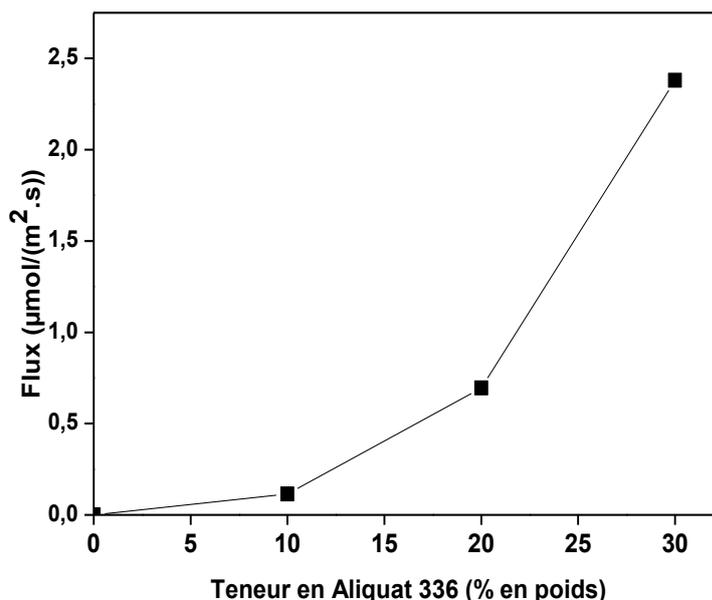


Figure III. 8. Effet de la teneur en Aliquat 336 sur la perméation du Cr(VI) à travers des membranes à base de CTA.

Conditions expérimentales : épaisseur des membranes : $60 \pm 5 \mu\text{m}$; phase source : 10mg/L Cr(VI) dans 0.1M HCl (pH1) ; phase réceptrice : tampon acide acétique/acétate d'ammonium pH5. vitesse d'agitation : 500tr/min ; température $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

III.3.2. Effet du polymère de base

Pour sélectionner la meilleure base polymère pour le transport du Cr(VI), les différents polymères utilisés pour l'extraction du Cr(VI) ont été également testés. On rappelle que, l'effet de la base polymère PVC et CTA pour le transport du Cr(VI) a été largement étudié dans la littérature [6,11,15], nous avons donc dans cette étude fait une comparaison entre ces deux bases polymères avec le PBAT. Pour se faire, les teneurs en Aliquat 336 dans les différentes membranes ont été variées de 10 à 30 %, les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau III.3 et dans la figure III.9.

Tableau III. 3. Flux de perméation du Cr(VI) à travers différentes membranes élaborées.

Membranes	Flux ($\mu\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$)
90PVC/10Aliquat 336	/
90CTA/10Aliquat 336	0,11
45CTA/45PBAT/10Aliquat 336	0,30
90PBAT/10Aliquat 336	0,60
80PVC/20Aliquat 336	0,05
80CTA/20Aliquat 336	0,70
40CTA/40PBAT/20Aliquat 336	1,80
80PBAT/20Aliquat 336	4,50
70PVC/30Aliquat 336	1,28
70CTA/30Aliquat 336	2,38
35CTA/35PBAT/30Aliquat 336	4,46
70PBAT/30Aliquat 336	7,30

Tout d'abord, il faut signaler que sans extractant, aucun transport du Cr(VI) de la phase source à la phase réceptrice n'a été détecté quelque soit la matrice polymère. Ensuite, le seuil de percolation varie selon la matrice polymère, 10% pour le CTA, le CTA/PBAT et le PBAT et 20% pour le PVC (Tableau III.3).

Comme dans le cas de l'extraction du Cr(VI) en système batch (Section III.2.1.2), la base polymère a un effet notable et incontestable sur le transport du Cr(VI), l'ordre de performance est le PBAT > CTA/PBAT > CTA > PVC. Par exemple à 20% d'Aliquat 336, les flux de transport sont 0,05, 0,70, 1,80 et 4,50 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$ pour les membranes 80PVC/20Aliquat 336, 80CTA/20Aliquat 336, 40CTA/40PBAT/20Aliquat 336 et 80PBAT/20Aliquat 336 respectivement, il en ressort, un facteur d'amélioration PBAT/PVC égale à 90, PBAT/CTA égale à 6,50 et PBAT/(CTA/PBAT) égale à 2,50. Ces résultats soulignent le potentiel du mélange CTA/PBAT et du PBAT comme nouvelles bases polymères pour les PIMs. En fait, l'amélioration obtenue dans le cas du PBAT est attribuable comme expliqué précédemment (Section III.2.1.2) aux propriétés intéressantes de ce polymères. Sa grande flexibilité (1000%), sa température de transition vitreuse basse ($\sim -31^\circ\text{C}$), sa faible cristallinité et son caractère hydrophile [20], puisque il permet d'avoir des membranes plus hydrophiles, par exemple l'angle de contact à l'eau de la membrane 80PBAT/20Aliquat 336 est d'environ 20° , alors que celui des membranes 80CTA/20Aliquat 336 et 80PVC/20Aliquat 336 sont respectivement $\sim 40^\circ$ et $\sim 65^\circ$. Le caractère super-hydrophile de la membrane à base de PBAT

peut être le résultat d'une meilleure distribution et saturation de la surface membranaire avec l'Aliquat 336 ce qui permet une meilleure hydratation et un transport amélioré.

L'utilisation de matrice polymère ayant des propriétés physico chimique semblable au PBAT comme le PVDF et ses copolymères [13,15,32], ou le SBS [51] a également permis d'améliorer le transport de plusieurs molécules cibles à travers les PIMs.

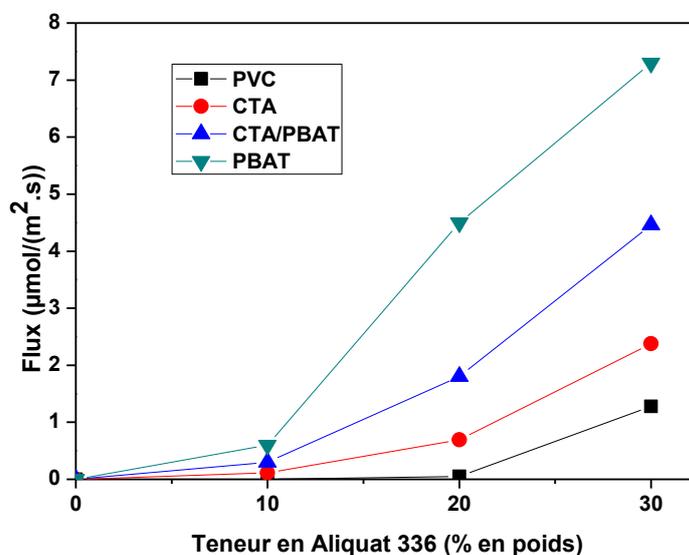


Figure III. 9. Effet du polymère de base sur la perméation du Cr(VI).

Membrane à base de PVC, CTA, CTA/PBAT ou PBAT avec des teneurs allant de 0 à 30% en Aliquat 336.

Conditions expérimentales : épaisseur des membranes : $60 \pm 5 \mu\text{m}$; phase source : 10mg/L Cr(VI) dans 0.1M HCl (pH1) ; phase réceptrice : tampon acide acétique/acétate d'ammonium pH5. vitesse d'agitation : 500tr/min ; température $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

III.3.3. Effet du plastifiant

L'utilisation de bases polymères conventionnelles (CTA et PVC) a permis le transport du Cr(VI) de la phase source à la phase réceptrice, Mais les flux de perméation étaient faibles en raison des quantités insuffisantes du transporteur (30% maximum). En effet, des études ont montrés qu'avec ces deux bases polymères, il est nécessaire d'augmenter la teneur en extractant pour assurer un bon transport. Vázquez et al. [10] ont rapporté que les membranes à base de PVC et de CTA ne sont pas efficaces à moins que la teneur en Aliquat 336 soit égale ou supérieure à 40%. Gherasim et al. [9] ont trouvé que la membrane optimale pour la récupération du Cr(VI) était composée de 40% d'Aliquat 336 et de 60% de PVC. Il est également possible d'obtenir des membranes efficaces pour le transport du Cr(VI) en ajoutant à la composition membranaire un plastifiant [5], ce dernier, améliore la flexibilité des membranes et offre le domaine liquide nécessaire à la diffusion des molécules cibles.

Cette étude vise à identifier une base polymère capable d'assurer un bon transport des espèces cibles en utilisant des quantités réduites en extractant et sans l'utilisation de plastifiant. Nous avons pour cela comparé l'efficacité de transport des membranes en PBAT avec les membranes en CTA et PVC plastifiées mais avant, on a cherché l'effet du plastifiant nitrophenyl octylether (NPOE) sur des membranes contenant 20% d'Aliquat 336 élaborées avec le CTA et le PVC et les résultats obtenus sont montrés dans la figure III.10. Dans le cas du CTA, l'ajout de NPOE améliore progressivement le flux de perméation passant de 0,70 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$ avec la membrane sans plastifiant (80CTA/20Aliquat 336) à 4,66 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$ lorsque la teneur du NPOE atteint 40% (membrane 40CTA/40NPOE/20Aliquat 336), une amélioration considérable du flux a été donc enregistrée du fait que le NPOE augmente la plasticité ou la fluidité des matériaux polymères auxquels il est ajouté car il diminue la température de transition vitreuse de la membrane, améliore la compatibilité des composants de la membrane et augmente la fraction liquide membranaire qui aide la diffusion des molécules cibles [2,3,5,11]. Au-delà de 40% en plastifiant, le flux chute et atteint 4,02 dans la membrane avec 60% de NPOE (membrane 20CTA/60NPOE/20Aliquat 336) à cause de l'augmentation de la viscosité des membranes qui freine la diffusion. Dans le cas du PVC, le même constat a été relevé, en l'occurrence, l'augmentation du flux de transport des ions Cr(VI) lorsque la teneur en NPOE augmente, on atteint alors un flux similaire (4,62 $\mu\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$) à celui obtenu avec la membrane en CTA incorporant 40% de NPOE mais avec seulement 30% de plastifiant (membrane 50PVC/30NPOE/20Aliquat 336) mais quand la teneur en plastifiant dépasse 30% les membranes deviennent molles et difficilement manipulables ce qui a empêché leur utilisation dans le processus de transport. Effectivement, plusieurs études antérieures, ont montré qu'un excès de plastifiant réduit énormément la résistance mécanique des PIMs, les rendant inutilisables dans une situation pratique [1,2].

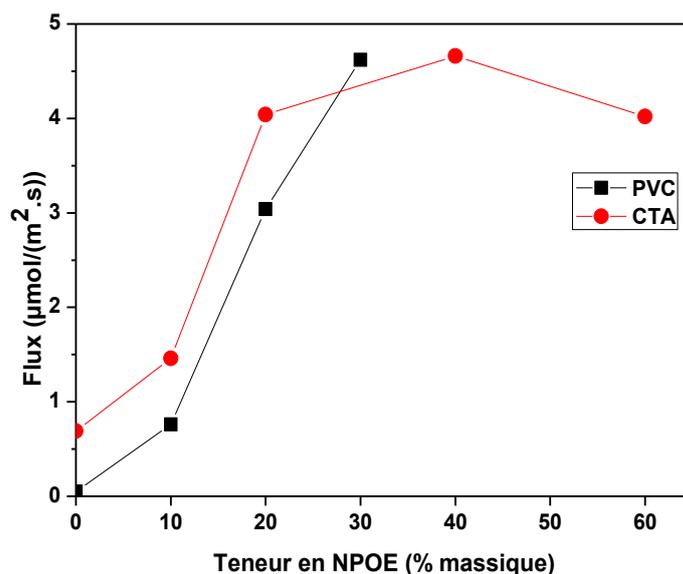


Figure III. 10. Effet du plastifiant NPOE sur le transport du Cr(VI).

Membrane à base de PVC ou CTA, avec des teneurs allant de 0 à 60% en NPOE et une teneur de 20% d'Aliquat 336.

Conditions expérimentales : épaisseur des membranes : $60 \pm 5 \mu\text{m}$; phase source : 10mg/L Cr(VI) dans 0.1M HCl (pH1) ; phase réceptrice : tampon acide acétique/acétate d'ammonium pH5. vitesse d'agitation : 500tr/min ; température $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

On a également testé et cherché l'effet du PBAT comme plastifiant et l'ont comparé avec le NPOE, la teneur en Aliquat 336 a été maintenue à 20%. La figure III.11, montre que le PBAT peut être considéré comme plastifiant du CTA parce que son addition à la membrane CTA/Aliquat 336 améliore les flux de perméation du Cr(VI), le flux de transport passe de $0,70 \mu\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$ dans la membrane 80CTA/20Aliquat 336 à 1,81 en ajoutant 40% de PBAT. Ce résultat s'explique par le fait que le PBAT améliore la flexibilité de la membrane en CTA et réduit sa cristallinité et augmente les zones amorphes de diffusion, ce qui offre une mobilité améliorée au complexe Cr(VI)-Aliquat 336 [20]. Chen et al. [52] ont rapporté que l'ajout de l'EVOH, un additif hydrophile au PVDF améliore les propriétés d'extraction des terres rares en modifiant la structure et mouillabilité de la membrane en PVDF.

Le PBAT a des propriétés plastifiantes pour le CTA mais sa comparaison avec le NPOE (Figure III.11) montre qu'il est moins efficace que ce dernier, en fait avec 40 % de PBAT le flux est augmenté à $1,81 \mu\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$ mais avec la même quantité en NPOE le flux atteint $4,66 \mu\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$, le NPOE est donc plus efficace que le PBAT sûrement car le NPOE offre des domaines liquides de diffusion contrairement au PBAT.

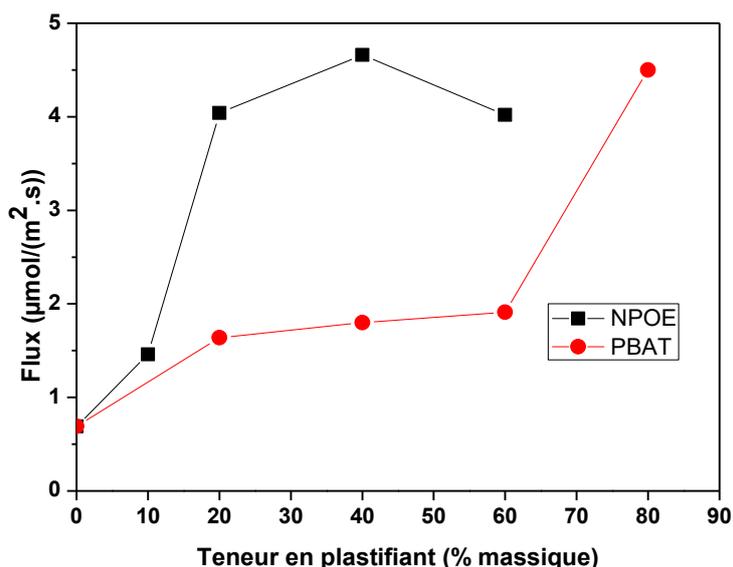


Figure III. 11. Effet du plastifiant PBAT sur le transport du Cr(VI).

Membrane à base de CTA, avec des teneurs allant de 0 à 80% en PBAT et une teneur de 20% d'Aliquat 336.

Conditions expérimentales : épaisseur des membranes : $60 \pm 5 \mu\text{m}$; phase source : 10mg/L Cr(VI) dans 0.1M HCl (pH1) ; phase réceptrice : tampon acide acétique/acétate d'ammonium pH5. vitesse d'agitation : 500tr/min ; température $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Comme on a mentionné précédemment, on cherche dans cette étude à élaborer des membranes avec une base polymère qui est capable d'obtenir les mêmes performances de transport que les PIMs conventionnelles plastifiées, et effectivement la membrane à base de PBAT présente les mêmes performances que celles en CTA et PVC plastifiées comme on peut voir sur figure III.12 montrant l'évolution des concentrations du Cr(VI) dans les phases sources et réceptrices, et aussi le flux enregistré avec la membrane 80PBAT/20Aliquat ($4,50 \mu\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$) est comparables à ceux obtenus avec les membranes contenant la même quantité d'Aliquat 336 (20%) et incorporant des plastifiants ($4,66 \mu\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$ pour 40CTA/40NPOE/20Aliquat 336 et $4,62 \mu\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$ pour 50PVC/30NPOE/20Aliquat 336). Ces résultats illustrent non seulement les bonnes performances de la membrane composée de 20% d'Aliquat 336 et de 80% de PBAT en comparaison avec les membranes plastifiées à base de polymères classiques (CTA et PVC), mais soulignent également le fait que puisqu'il n'y a pas besoin d'utiliser le plastifiant coûteux (NPOE), une amélioration significative de la rentabilité de l'extraction du Cr(VI) peut être obtenue en utilisant le PBAT pas cher comme polymère de base. Le coût estimé de production de la membrane à base de PBAT contenant de l'Aliquat 336 ayant une épaisseur d'environ $30 \mu\text{m}$, sur la base des prix de Sigma Aldrich

et de BASF, est d'environ 40 euro/ m², soit 4 à 7 fois inférieur aux coûts des PIMs contenant d'autres polymères de base (PVC et CTA) et du NPOE.

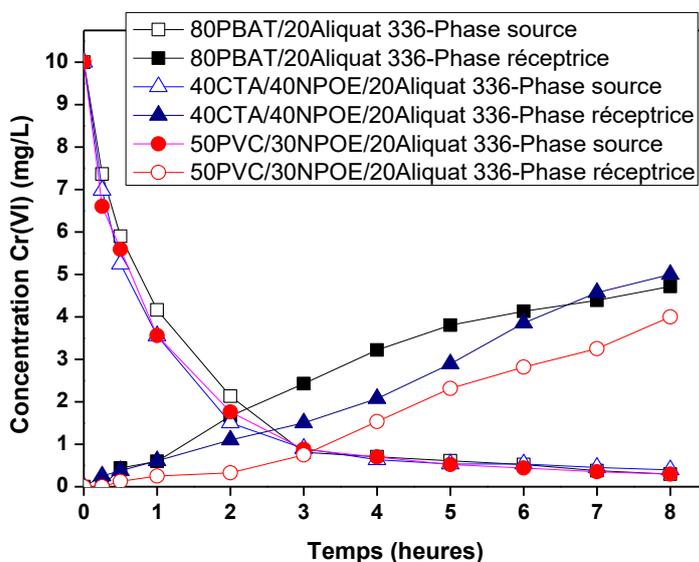


Figure III. 12. Evolution des concentrations du Cr(VI) dans les phases sources et réceptrices. Membranes à base de PBAT, de CTA et de PVC.

Conditions expérimentales : épaisseur des membranes : $60 \pm 5 \mu\text{m}$; phase source : 10mg/L Cr(VI) dans 0.1M HCl (pH1) ; phase réceptrice : tampon acétique/acétate d'ammonium pH5. vitesse d'agitation : 500tr/min ; température $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

III.3.4. Effet de la composition de la phase réceptrice

Les ions Cr(VI) sont transportés de la phase source à la phase réceptrice par diffusion dans la membrane sous l'effet d'une force motrice créée par le gradient de potentiel chimique entre les deux phases [1,9,15]. En général, la phase source est une solution aqueuse contenant des ions Cr(VI) en milieu acide chlorhydrique ou acide sulfurique, la phase réceptrice est une solution aqueuse alcaline qui permet la réextraction des ions Cr(VI) par échange d'ions et la régénération de la membrane [12,15,20]. On a vu précédemment que le Cr(VI) peut être ré-extrait dans la phase réceptrice composé du tampon de l'acide acétique et de l'acétate d'ammonium à pH5, Cependant, la réextraction est faible et est aux environs de 50% en 8h quelques soit la membrane. Pour améliorer la réextraction dans la phase réceptrice, on a testé d'autres milieux comme le NaNO_3 à 1M et le $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ à 1M. Les résultats obtenus sont montrés dans la figure III.13 et le tableau III.4.

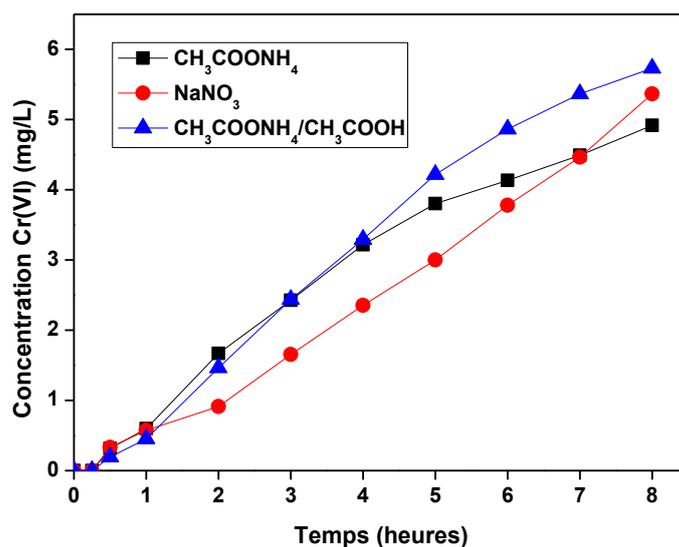


Figure III. 13. Effet de la composition de la phase réceptrice sur la récupération du Cr(VI).
Membrane 80PBAT/20Aliquat 336.

Conditions expérimentales : épaisseur des membranes : $60 \pm 5 \mu\text{m}$; phase source : 10 mg/L Cr(VI) dans 0.1 M HCl ($\text{pH}1$) ; vitesse d'agitation : 500 tr/min ; température $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

A partir de la figure III.13 qui représente la variation des concentrations du Cr(VI) dans les différentes phases réceptrices en fonction du temps en utilisant la membrane 80PBAT/20Aliquat 336, on peut clairement voir qu'il n'existe pas d'effet significatif du milieu récepteur sur la récupération du Cr(VI) puisque la concentration évolue d'une manière similaire dans les 3 milieux testés. En fait les 3 milieux ont déjà été utilisés et ont prouvés leur efficacité pour la réextraction du Cr(VI) [1,7,15], seulement, il y'a lieu de constater que la cinétique d'élimination du Cr(VI) dans la phase source est plus élevée que la cinétique de sa décharge dans la phase réceptrice (Figure III.12), ce qui, momentanément provoque l'accumulation du Cr(VI) dans la phase membranaire [20]. Le facteur d'élimination (Eq II. 7), de récupération (Eq II. 8) et d'accumulation (Eq II. 8) du Cr(VI) sont mentionnés dans le tableau III.4. Ces facteurs indiquent une élimination du Cr(VI) dans la phase réceptrice d'environ 99%, mais la récupération est environ seulement 50% quel que soit le milieu récepteur puisque la moitié du Cr(VI) éliminé s'accumule sur la membrane. Pour pallier à ce problème, il faut varier l'épaisseur des membranes pour améliorer l'extraction des molécules du Cr(VI) dans la phase réceptrice.

Tableau III. 4. Variation des facteurs d'élimination, d'accumulation et de récupération avec différents milieux.

Milieux	Facteur d'élimination (%)	Facteur de récupération (%)	Facteur d'accumulation(%)
CH ₃ COONH ₄	97,01	49,10	49,9
NaNO ₃ 1M	98,5	53,65	44,84
CH ₃ COONH ₄ /CH ₃ COOH pH5	98,1	57,31	40,69

III.3.5. Effet de l'épaisseur de la membrane

Pour optimiser le processus de transport du Cr(VI) et améliorer la cinétique de son extraction dans la phase réceptrice, l'épaisseur des membranes a été variée en gardant la même composition membranaire c'est-à-dire 80% de PBAT et 20% d'Aliquat 336 et en variant la masse totale de la membrane (250 mg, 500mg et 1000mg). La variation de la concentration du Cr(VI) dans la phase réceptrice en fonction du temps et en fonction de l'épaisseur des membranes est présentée dans la figure III.14.

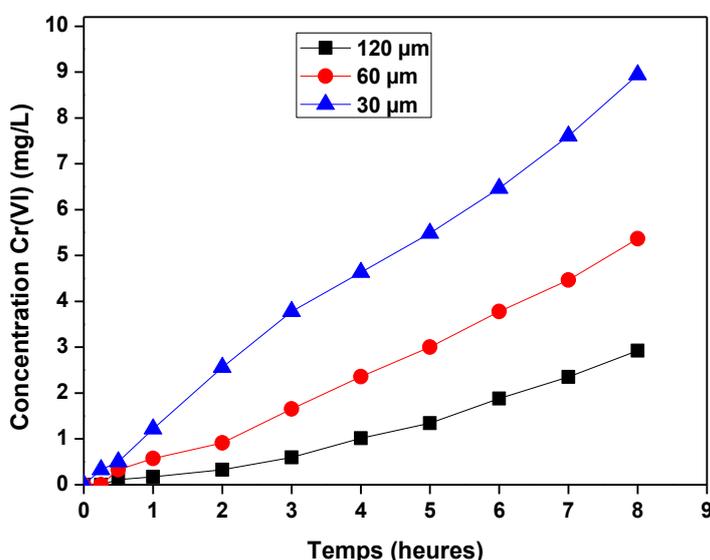


Figure III. 14. Evolution de la concentration du Cr(VI) dans la phase réceptrice en fonction de l'épaisseur de la membrane.

Membrane 80PBAT/20Aliquat 336

Conditions expérimentales : phase source : 10mg/L Cr(VI) dans 0.1M HCl (pH1) ; phase réceptrice : 1M NaNO₃. vitesse d'agitation : 500tr/min ; température 25±1°C.

On peut voir que lorsque l'épaisseur diminue de 120µm à 30µm l'enrichissement en Cr(VI) de la phase réceptrice est amélioré, après 8h d'expérience, la concentration atteint 9,01 mg/L, 5,36 mg/L et 2,92 mg/L dans les membranes ayant des épaisseurs de 30 µm, 60 µm et 120 µm respectivement.

Pour mieux comprendre l'effet de l'épaisseur de la membrane sur le transport du Cr(VI), les flux de la phase réceptrice calculés selon l'équation II. 6 (Eq II. 6) en fonction de l'épaisseur de des membranes sont montrés dans le tableau III.5.

Tableau III. 5. Flux de perméation de Cr(VI) en fonction de l'épaisseur de la membrane.

Epaisseur (μm)	Flux ($\mu\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$)	Inverse du Flux ($1/(\mu\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s}))$)
30 ± 2	0,54	1,83
60 ± 4	0,23	4,34
120 ± 6	0,12	8,33

On voit que les valeurs réciproques des flux initiaux de transport sont directement proportionnelles aux épaisseurs des membranes (Figure III.15), le flux initial décroît en augmentant l'épaisseur des membranes, conformément au processus de diffusion à travers une membrane qui est un mécanisme de transport à diffusion limitée, et qui peut être exprimé par la première loi de Fick [1] :

$$J = D \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (\text{Eq III.2. 1})$$

En admettant que la composition de la membrane est la même pour toutes les épaisseurs, D est une constante, Δx est l'épaisseur de la membrane, ΔC est la différence de concentration de Cr(VI) des deux côtés de la membrane ($\Delta C = C_{i, t=0}$) et J et Δx sont inversement lié.

Des résultats similaires indiquant l'augmentation de la perméabilité de plusieurs espèces à travers les PIMs en diminuant l'épaisseur de la membrane sont rapportés dans la littérature [1,74].

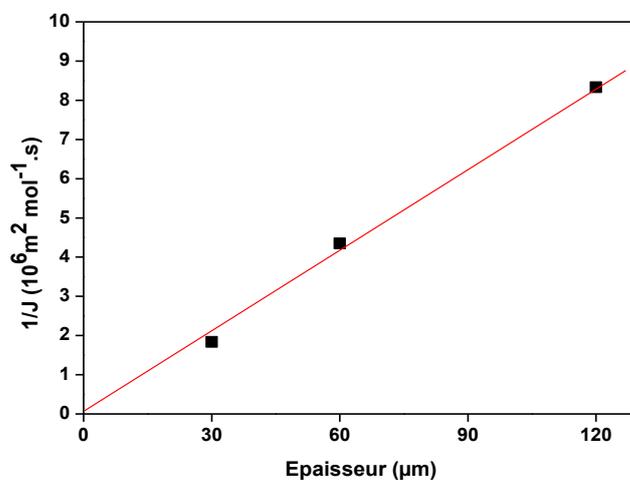


Figure III. 15. Variation de la perméabilité du Cr(VI) en fonction de l'épaisseur de la membrane.

Membrane 80PBAT/20Aliquat 336

Conditions expérimentales : phase source : 10mg/L Cr(VI) dans 0.1M HCl (pH1) ; phase réceptrice : 1M NaNO₃. vitesse d'agitation : 500tr/min ; température 25±1°C.

III.3.6. Effet de de la concentration initiale en Cr(VI)

Pour estimer la capacité de la membrane 80PBAT/20Aliquat 336 à extraire du Cr(VI) dans des solutions plus ou moins concentrées, nous avons fait varier la concentration du Cr(VI) et réaliser des tests de transport dans les conditions optimales déterminées précédemment. Le suivi du flux de Cr(VI) en fonction de sa concentration est montré dans la figure III.16. On observe deux variations de la perméation du Cr(VI), une augmentation du flux de perméation jusqu'à 20mg/L suivi d'un palier lorsque la concentration devient 40mg/L. La première variation est due à l'augmentation des molécules de Cr(VI) selon la relation reliant le flux initial à la concentration initiale en espèces cibles (Eq II. 5). Une augmentation linéaire des flux de transport avec l'accroissement de la concentration est ainsi enregistrée comme dans le cas des PIMs à base de CTA/Aliquat 336/NPOE [11] ou encore à base de PVDF/Aliquat 336/NPOE [15]. Dans la deuxième variation, le flux de transport tends vers une valeur limite. des résultats similaires ont été observés ailleurs [1,9,15,70] et peuvent être attribués à la saturation des sites porteurs à l'interface phase d'alimentation/ membrane [11,15].

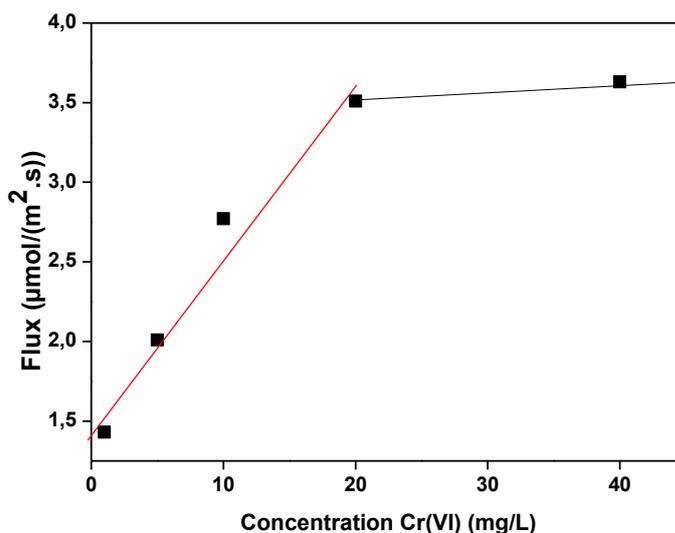


Figure III. 16. Variation de flux de transport en fonction de la concentration du Cr(VI).

Membrane 80PBAT/20Aliquat 336

Conditions expérimentales : épaisseur de la membrane : 30±2µm ; phase source : Cr(VI) dans 0.1M HCl (pH1) ; phase réceptrice : 1M NaNO₃. vitesse d'agitation : 500tr/min ; température 25±1°C.

Les procédés conventionnels comme l'extraction liquide-liquide, l'adsorption et la précipitation chimique ont été largement utilisés pour l'élimination du Cr(VI) des rejets industriels, mais présentent des limitations et inconvénients majeurs comme l'utilisation de solvant toxique, génération de boues toxiques, faible sélectivité, coût élevé et notamment traitement incomplet. Autrement dit, ces procédés dit conventionnels sont incapables d'éliminer complètement la pollution [1]. En revanche, Les membranes polymères à inclusion présentent un grand potentiel pour l'élimination des contaminants dans l'eau même à l'état de traces [25]. Ainsi, nous avons utilisé la membrane 80PBAT/20Aliquat 336 pour traiter une solution contenant 1mg/L de Cr(VI) et l'évolution de la concentration du Cr(VI) dans la phase source, membranaire et réceptrice en fonction du temps est présentée dans la figure III.17. On peut voir que la solution est traitée avec succès puisque plus de 95% de Cr(VI) a été transporté à travers la PIM de la phase source à la phase réceptrice en 8 h en utilisant 1M NaNO_3 comme phase de décapage. Dans ces conditions, la concentration de chrome(VI) dans la phase aqueuse source a été réduite de 1 mg/L à 0,03 mg/L (30 $\mu\text{g/L}$). La limite d'émission du chrome industriel est inférieure ou égale à 1 mg/L, alors que la limite maximale admissible de Cr(VI) dans les eaux souterraines et dans l'eau potable est de 0,1 et 0,05 mg/L, respectivement selon l'agence américaine de la protection de l'environnement (United States Environmental Protection Agency). [15]. La membrane à base de PBAT/Aliquat 336 peut être alors utilisée pour l'élimination des métaux lourds à l'état de trace et la production de l'eau potable.

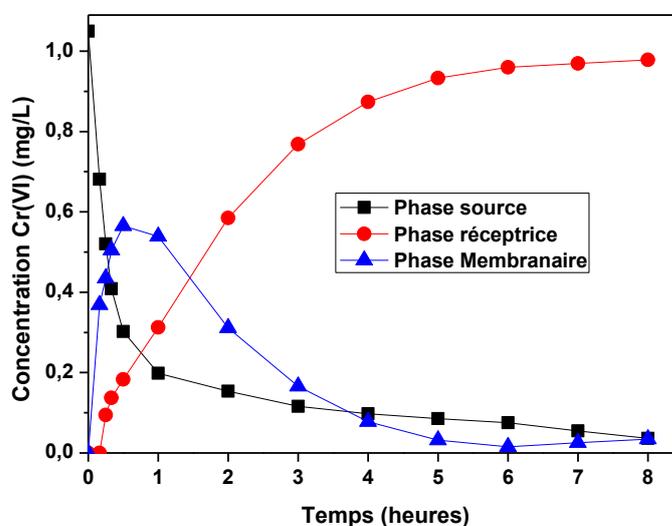


Figure III. 17. Évolution des concentrations de Cr(VI) (1 mg/L) dans les phases sources et réceptrice.

Membrane 80PBAT/20Aliquat 336.

Conditions expérimentales : épaisseur de la membrane : $30 \pm 2 \mu\text{m}$; phase source : Cr(VI) dans 0.1M HCl (pH1) ; phase réceptrice : 1M NaNO₃. vitesse d'agitation : 500tr/min ; température $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

III.4. Réutilisation et stabilité des PIMs

Nous avons mis en évidence précédemment (section III.3) le potentiel du PBAT comme nouvelle base polymère pour l'extraction et le transport du Cr(VI) en utilisant l'Aliquat 336 comme transporteur. Effectivement, la membrane à base de PBAT ne contenant que 20% d'Aliquat 336 et sans plastifiant peut imiter les performances de transport des PIMs plastifiées à base de polymères conventionnels (CTA et PVC). Cependant, la stabilité de la membrane à base de PBAT reste à tester parce que cette dernière est un facteur clés déterminant l'efficacité et la viabilité des PIMs dans la séparation analytique, environnementale et industrielle [3,71].

Ainsi, dans le présent travail, la stabilité de la membrane 80PBAT/20Aliquat est analysée sur la base de la réutilisation de la membrane et est comparée à la stabilité des PIMs à base de CTA et de PVC plastifiées. Des expériences de transport répétées ont été réalisées avec la même membrane en remplaçant les solutions d'alimentation et de récupération à la fin de chaque cycle. L'évolution des concentrations du Cr(VI) dans la phase source et réceptrice pour chaque expérience d'extraction pendant cinq cycles pour les membranes 80PBAT/20Aliquat 336, 60CTA/20Aliquat/20NPOE et 50PVC/20Aliquat 336/30NPOE est illustrée à la figure III.18.

On peut voir que les 3 membranes perdent dans leur efficacité, Cependant, la membrane 50PVC/20Aliquat 336/30NPOE est la moins efficace étant donné qu'au cinquième cycle la concentration du Cr(VI) n'est réduite qu'à environ 4,5 mg/L contre environ 1mg/L dans le cas des membranes 80PBAT/20Aliquat 336 et 60CTA/20Aliquat/20NPOE. L'évolution des flux transport pour les différentes membranes en fonction du nombre de cycle est illustrée dans la figure III.19. Le flux diminue en augmentant le nombre de cycle quel que soit la membrane utilisée par exemple dans le cas de la membrane 60CTA/20Aliquat/20NPOE, le flux initial de $4,01 \mu\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$ est réduit à son tour et à mesure que le nombre de cycle augmente pour atteindre $1,39 \mu\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$ au cinquième cycle. Kebiche-Senhadj et al. [11] ont examiné la stabilité de la membrane à base de CTA/Aliquat 336/NPOE, il a été observé que le flux initial au premier cycle de $3,91 \mu\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$ est réduit à $0,93 \mu\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$ après 7 cycle de transport, les auteurs ont conclu que la membrane présentait une bonne stabilité de réutilisation, le même constat a été relevé par Kozłowski Walkowiak en examinant aussi la stabilité de la membrane

CTA/Aliquat 336/NPOE [5]. La membrane 80PBAT/20Aliquat 336 présente lors de l'utilisation prolongée le même comportement que celle en CTA/Aliquat 336/NPOE à savoir que le flux initial du premier cycle, $4,50 \mu\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$ est réduit à $1,51 \mu\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$ après 5 cycle, on peut de ce fait, constater que la membrane à base de PBAT présente une stabilité acceptable durant 5 cycle d'utilisation. En plus, on peut dans ce cas, affirmer que, non seulement la membrane à base de PBAT développée dans cette étude est capable d'imiter les performances de transport des membranes à base de polymères conventionnels plastifiés, mais aussi présente la même capacité d'être réutilisée ou mieux étant donné que dans le cas de la membrane 50PVC/20Aliquat 336/30NPOE, le flux chute drastiquement lors de la réutilisation et est de $0,48 \mu\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$ au cinquième cycle, soit un tiers du flux enregistré avec la membrane 80PBAT/20Aliquat 336 au même cycle. Cette différence de stabilité peut être attribuée à la perte de l'extractant au contact des phases aqueuses lors de la réutilisation [16,18,20]. Nous avons alors fait des pesées pour toutes les membranes avant et après utilisation pour évaluer la quantité de l'extractant lessivé, les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau III.6.

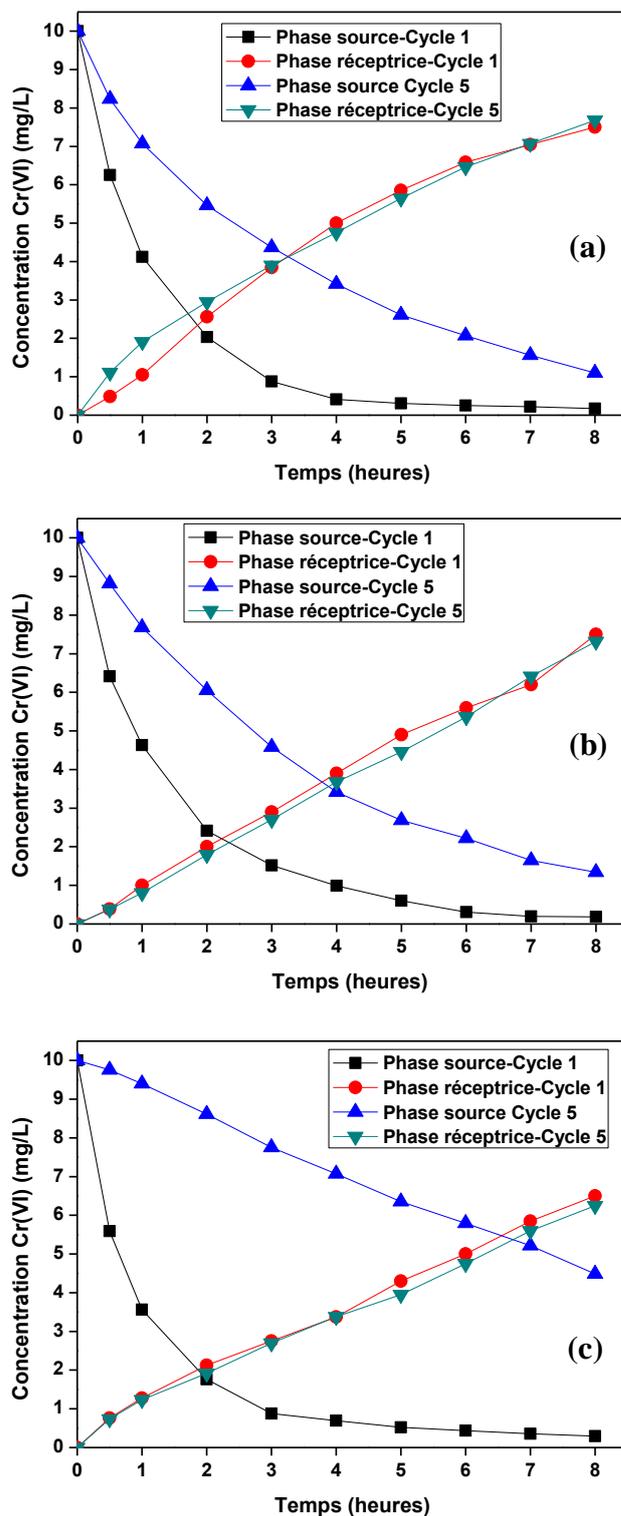


Figure III. 18. Stabilité des membranes étudiées.

Concentrations transitoire du Cr(VI) dans les solutions d'alimentation et de réception dans cinq expériences impliquant les membranes (a) 80PBAT/20Aliquat 336, (b) 60CTA/20Aliquat 336/20NPOE et (c) 50PVC/20Aliquat 336/30NPOE.

Conditions expérimentales : épaisseur de la membrane : $60 \pm 4 \mu\text{m}$; phase source : 10 mg/L Cr(VI) dans 0.1 M HCl (pH1) ; phase réceptrice : 1 M NaNO_3 , vitesse d'agitation : 500 tr/min ; température $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

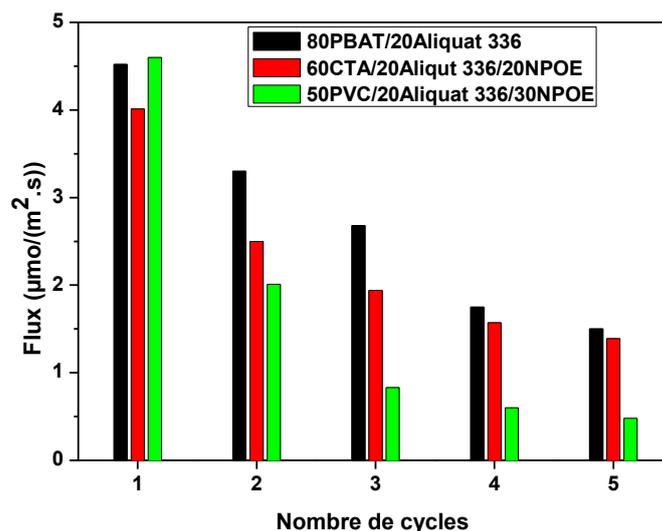


Figure III. 19. Variations des flux de transport du Cr(VI) en fonction du nombre d'utilisation.

Conditions expérimentales : épaisseur de la membrane : $60 \pm 4 \mu\text{m}$; phase source : 10mg/L Cr(VI) dans 0.1M HCl (pH1) ; phase réceptrice : 1M NaNO_3 , vitesse d'agitation : 500tr/min ; température $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

On peut voir que toutes les membranes perdent une quantité de leur phase liquide (extractant) au cinquième cycle d'utilisation, cette perte diffère d'une membrane à une autre, elle atteint $\sim 3,5\%$, 25% et 32% dans les membranes 80PBAT/20Aliquat 336, 60CTA/20Aliquat/20NPOE et 50PVC/20Aliquat 336/30NPOE respectivement. Ces pertes d'extractant expliquent en conséquence la diminution de la performance du transport lors de la réutilisation des membranes et pointent la bonne rétention de l'Aliquat 336 dans la matrice PBAT où la quantité lessivée est $< 5\%$ pendant cinq cycles, mais dans les cas des membranes plastifiées, la quantité de la phase liquide organique (plastifiant et extractant) lessivée est considérable, elle représente plus de 50% de la quantité incorporée initialement dans les membranes. La meilleure performance de réutilisation obtenue dans le cas de la membrane en PBAT et CTA par rapport au PVC peut être attribuée à la limite de percolation en extractant dans ces 3 bases polymères [1], alors que 10% d'Aliquat 336 suffit pour achever un transport dans le cas du PBAT et du CTA, dans le cas du PVC une quantité de 20% d'Aliquat 336 doit être incorporée. Une perte de l'extractant affecte donc considérablement le transport notamment si cette perte réduit le contenu en transport au-delà de la limite de percolation.

Tableau III. 6. Variation de la masse des membranes durant le transport du Cr(VI) pendant 5 cycles.

Membrane	Masse initiale (%)	Masse après 5 cycles d'utilisation (%)	Taux de la phase liquide lessivée après 5 cycles d'utilisation (%)
80PBAT/20Aliquat 336	100	96,50	3,50
60CTA/20Aliquat 336/20NPOE	100	75,00	25,00
50PVC/20Aliquat 336/30NPOE	100	68,00	32,00

Conclusion

L'objectif de ce travail était de préparer des membranes d'affinité appelées membranes polymères à inclusion contenant des composants spécifiques (extractant et plastifiant) qui permettent la complexation et la récupération d'espèces toxiques en milieu aqueux. Les membranes polymères à inclusion (PIMs) sont un type de membrane liquide qui ont l'avantage de présenter une stabilité élevée par rapport aux autres types de membranes liquides, l'utilisation de quantités réduites d'extractants et de réactifs organiques minimisant ainsi l'impact sur l'environnement tout en garantissant une sélectivité et une séparation élevées par rapport à l'extraction par solvant.

Les PIMs sont préparées en immobilisant un agent d'extraction dans une matrice polymère, le CTA et le PVC sont les polymères les plus couramment utilisés en raison de leurs disponibilité et compatibilité avec un grand nombre d'agents d'extraction, mais la dernière décennie a vu l'émergence du PVDF et ses copolymères comme base polymère assurant une meilleure performance de transport et de stabilité par rapport aux CTA et PVC. Cependant, le PVDF est relativement cher, le CTA et le PVC nécessitent l'ajout de plastifiants qui sont eux aussi chers ce qui représente un inconvénient pour la fabrication de membrane à grande échelle.

Le PBAT possède des propriétés intéressantes le rendant prometteur comme matrice polymère des PIMs comme la grande flexibilité et la bonne hydrophilicité. Dans ce travail de fin de cycle, nous avons alors évalué le potentiel du PBAT comme nouvelle base polymère dans les PIMs en utilisant deux extractants largement utilisés pour l'extraction et transport des anions et cations en l'occurrence l'Aliquat 336 et le D2EHPA.

Le résultat obtenu montre que le PBAT est compatible avec les deux extractants où des PIMs ont été préparées avec succès. Les membranes élaborées ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge qui a montré que les extractants sont immobilisés physiquement dans le PBAT sans liaisons chimiques évidentes. D'autres parts, les mesures de l'angle de contact à l'eau ont révélé que dans le cas des PIMs incorporant l'Aliquat 336, la mouillabilité des membranes augmente en augmentant la quantité de l'Aliquat 336 mais aussi les PIMs à base de PBAT sont plus hydrophiles par rapport aux PIMs à base de PVC, CTA et du mélange CTA/PBAT. Cependant, dans le cas du D2EHPA, seulement, une légère variation de l'angle de contact à l'eau a été mesurée indépendamment de la concentration en extractant. Les

membranes à base de CTA, PVC, CTA/PBAT et PBAT ont été appliquées pour l'extraction du Cr(VI) et du Cd(II), l'Aliquat 336 et le D2EHPA ont été utilisés comme extractants respectivement. Nous avons constaté, un effet considérable de la base polymère dans le cas de l'extraction du Cr(VI), la performance d'extraction suit l'ordre PVC <CTA <CTA/PBAT <PBAT lorsque la teneur en Aliquat 336 était de 10% et 20%, en raison de la grande flexibilité de la membrane à base de PBAT et de sa forte mouillabilité mais à 30% d'Aliquat 336, l'effet de la matrice polymère a disparu en faveur de l'effet de la teneur en extractant. Encore, dans le cas des membranes contenant le D2EHPA, la base polymère n'a pas d'effet remarquable sur l'extraction du Cd(II) vu qu'un plastifiant supplémentaire doit être ajouté à la composition membranaire.

D'autres parts, une comparaison des différentes membranes incorporants l'Aliquat 336 pour le transport du Cr(VI) a été faite et il a été constaté que la membrane à base de PBAT présentait des propriétés de transport améliorées par rapport aux bases conventionnelles (CTA et PVC), grâce à la flexibilité élevée de cette membrane où un facteur d'amélioration PBAT/PVC égale à 90 et PBAT/CTA égale à 6,50 a été enregistré. En outre, pour augmenter la perméabilité des PIMs à base de CTA et de PVC, un plastifiant (NPOE) a été ajouté et il a été observé que la performance de transport de la membrane à base de PBAT est similaire à celle des membranes à base de CTA et de PVC plastifiées ce qui permet d'avoir des membranes efficaces avec l'utilisation de PBAT sans l'ajout de plastifiants coûteux. Nous avons finalement comparé la stabilité de la membrane à base de PBAT avec les membranes plastifiées en CTA et PVC et il a été observé que la membrane en PBAT présente une stabilité acceptable dans 5 cycles de transport.

Le PBAT s'est avéré être une alternative intéressante aux polymères de base commun tels que le CTA et le PVC en raison de son faible coût et sa capacité à former des PIMs avec certains extractants fréquemment utilisés tels que le D2EHPA et l'Aliquat 336. Les PIMs à base de PBAT montrent des performances d'extraction supérieures à celles des PIMs intégrant des polymères conventionnels. De plus, le PBAT est un élastomère thermoplastique et l'ajout de plastifiants est inutile, ce qui réduit encore le coût des PIMs à base de PBAT.

En perspective, il est intéressant de tester la compatibilité du PBAT avec d'autres extractants de nature différentes comme les liquides ioniques ou les extractants macromoléculaires.

Aussi, l'amélioration de la stabilité de la membrane à base de PBAT peut impliquer l'incorporation soit d'un polymère réticulant au squelette de la membrane afin de créer un

réseau polymère semi-interpénétré capable de réduire la perte d'extractant, soit l'incorporation d'un modificateur à longue chaîne alkyle, comme le 1-tétradécanol, connu pour avoir une très faible solubilité dans l'eau.

Références bibliographiques

- [1] Ferhat Sellami, Elaboration et caractérisation de nouvelles membranes réactives destinées à la récupération et à la séparation d'ions métalliques toxiques –cas du Cr(VI), These de doctorat, Université de Bejaia, (2019).
- [2] L.D. Nghiem, P. Mornane, I.D. Potter, J.M. Perera, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs), *Journal of Membrane Science*. 281 (2006) 7–41.
- [3] M.I.G.S. Almeida, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs), *Journal of Membrane Science*. 415–416 (2012) 9–23.
- [4] O. Kebiche-Senhadji, L. Mansouri, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor, Facilitated Cd(II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (D2EHPA) metal carriers, *Journal of Membrane Science*. 310 (2008) 438–445.
- [5] C.A. Kozłowski, W. Walkowiak, Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with amines as ion carriers, *Journal of Membrane Science*. 266 (2005) 143–150.
- [6] I. Iben Nasser, F. Ibn El Haj Amor, L. Donato, C. Algieri, A. Garofalo, E. Drioli, C. Ahmed, Removal and recovery of Ag(CN)₂⁻ from synthetic electroplating baths by polymer inclusion membrane containing Aliquat 336 as a carrier, *Chemical Engineering Journal*. 295 (2016) 207–217.
- [7] A. Kaya, C. Onac, H.K. Alpoguz, A. Yilmaz, N. Atar, Removal of Cr(VI) through calixarene based polymer inclusion membrane from chrome plating bath water, *Chemical Engineering Journal*. 283 (2016) 141–149.
- [8] A. Kaya, C. Onac, H.K. Alpoğuz, S. Agarwal, V.K. Gupta, N. Atar, A. Yilmaz, Reduced graphene oxide based a novel polymer inclusion membrane: Transport studies of Cr(VI), *Journal of Molecular Liquids*. 219 (2016) 1124–1130.
- [9] C.-V. Gherasim, G. Bourceanu, R.-I. Olariu, C. Arsene, A novel polymer inclusion membrane applied in chromium (VI) separation from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*. 197 (2011) 244–253.
- [10] 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*. 455 (2014) 312–319.

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

[12] C.-V.I. Gherasim, G. Bourceanu, R.-I. Olariu, C. Arsene, Removal of lead(II) from aqueous solutions by a polyvinyl-chloride inclusion membrane without added plasticizer, *Journal of Membrane Science*. 377 (2011) 167–174.

[13] D. Wang, R.W. Cattrall, J. Li, M.I.G.S. Almeida, G.W. Stevens, S.D. Kolev, A poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP)-based polymer inclusion membrane (PIM) containing LIX84I for the extraction and transport of Cu(II) from its ammonium sulfate/ammonia solutions, *Journal of Membrane Science*. 542 (2017) 272–279.

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

[15] F. Sellami, O. Kebiche-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.

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

[17] L. Chen, J. Chen, Asymmetric Membrane Containing Ionic Liquid [A336][P507] for the Preconcentration and Separation of Heavy Rare Earth Lutetium, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 4 (2016) 2644–2650.

[18] 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.

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

- [20] F. Sellami, O. Kebiche-Senhadj, 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.
- [21] N. Pont, V. Salvadó, C. Fontàs, Selective transport and removal of Cd from chloride solutions by polymer inclusion membranes, *Journal of Membrane Science*. 318 (2008) 340–345.
- [22] Kahina Annane, Extraction et transport des ions de Cadmium (II) par membranes d'affinité dans des dispositifs microfluidiques, Thèse de doctorat, Université de Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, (2015).
- [23] Dihia Ben belkacem, Transport facilité des cations Zn^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} par le tri-n-butylphosphate à travers une membrane polymère plastifiée, Mémoire de master, Université de Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, (2016).
- [24] R.A. Bartsch, J.D. Way, Chemical Separations with Liquid Membranes: An Overview, in: *Chemical Separations with Liquid Membranes*, American Chemical Society, 1996: pp. 1–10.
- [25] M.I.G.S. Almeida, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Polymer inclusion membranes (PIMs) in chemical analysis - A review, *Analytica Chimica Acta*. 987 (2017) 1–14.
- [26] Web of Science: www.webofknowledge.com, (n.d.).
- [27] Saad saoud Fairouz, Nouvelles membranes polymères a inclusion ; application au transport facilité de l'uranium et du molybdene, Mémoire de magister, Université d'alger, 2009., (n.d.).
- [28] R. Jha, M.D. Rao, A. Meshram, H.R. Verma, K.K. Singh, Potential of polymer inclusion membrane process for selective recovery of metal values from waste printed circuit boards: A review, *Journal of Cleaner Production*. 265 (2020) 121621.
- [29] B. Keskin, B. Zeytuncu-Gökoğlu, I. Koyuncu, Polymer inclusion membrane applications for transport of metal ions: A critical review, *Chemosphere*. 279 (2021) 130604.
- [30] L. Guo, J. Zhang, D. Zhang, Y. Liu, Y. Deng, J. Chen, Preparation of Poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene)-Based Polymer Inclusion Membrane Using Bifunctional Ionic Liquid Extractant for Cr(VI) Transport, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 2714–2722.
- [31] D. Zioui, O. Arous, N. Mameri, H. Kerdjoudj, M.S. Sebastian, J.L. Vilas, J. Nunes-Pereira, S. Lanceros-Méndez, Membranes based on polymer miscibility for selective transport and separation of metallic ions, *Journal of Hazardous Materials*. 336 (2017) 188–194.

- [32] Y. O'Bryan, Y.B. Truong, R.W. Cattrall, I.L. Kyratzis, S.D. Kolev, A new generation of highly stable and permeable polymer inclusion membranes (PIMs) with their carrier immobilized in a crosslinked semi-interpenetrating polymer network. Application to the transport of thiocyanate, *Journal of Membrane Science*. 529 (2017) 55–62.
- [33] B. Hoque, S.D. Kolev, R.W. Cattrall, T.G. Gopakumar, M.I.G.S. Almeida, A cross-linked polymer inclusion membrane for enhanced gold recovery from electronic waste, *Waste Management*. 124 (2021) 54–62.
- [34] B. Hoque, M.I.G.S. Almeida, R.W. Cattrall, T.G. Gopakumar, S.D. Kolev, Improving the extraction performance of polymer inclusion membranes by cross-linking their polymeric backbone, *Reactive and Functional Polymers*. 160 (2021) 104813.
- [35] S.D. Kolev, Y. Baba, R.W. Cattrall, T. Tasaki, N. Pereira, J.M. Perera, G.W. Stevens, Solid phase extraction of zinc(II) using a PVC-based polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) as the carrier, *Talanta*. 78 (2009) 795–799.
- [36] A. Olasupo, F.B.M. Suah, Recent advances in the removal of pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds in the aquatic system: A case of polymer inclusion membranes, *Journal of Hazardous Materials*. 406 (2021) 124317.
- [37] A. Salima, K.-S. Ounissa, M. Lynda, B. Mohamed, Cationic dye (MB) removal using polymer inclusion membrane (PIMs), *Procedia Engineering*. 33 (2012) 38–46.
- [38] M. Matsumoto, Y. Murakami, K. Kondo, Separation of 1-butanol by pervaporation using polymer inclusion membranes containing ionic liquids, *Solvent Extr. Res. Dev.-Jpn* 18 (2011) 75–83, (n.d.).
- [39] A.J. Mwakalesi, I.D. Potter, Targeting of cationic organic pesticide residues using polymer inclusion membranes containing anacardic acid from cashew nut shell liquid as a green carrier, *Journal of Water Process Engineering*. 43 (2021) 102222.
- [40] A.J. Mwakalesi, I.D. Potter, Removal of picloram herbicide from an aqueous environment using polymer inclusion membranes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8 (2020) 103936.
- [41] N.A. Mamat, H.H. See, Simultaneous electromembrane extraction of cationic and anionic herbicides across hollow polymer inclusion membranes with a bubbleless electrode, *Journal of Chromatography A*. 1504 (2017) 9–16.
- [42] A. Garcia-Rodríguez, V. Matamoros, S.D. Kolev, C. Fontàs, Development of a polymer inclusion membrane (PIM) for the preconcentration of antibiotics in environmental water samples, *Journal of Membrane Science*. 492 (2015) 32–39.

- [43] H.H. See, P.C. Hauser, Electric Field-Driven Extraction of Lipophilic Anions across a Carrier-Mediated Polymer Inclusion Membrane, *Anal. Chem.* 83 (2011) 7507–7513.
- [44] B. Kuswandi, F. Nitti, M.I.G.S. Almeida, S.D. Kolev, Water monitoring using polymer inclusion membranes: a review, *Environ Chem Lett.* 18 (2020) 129–150.
- [45] M.I.G.S. Almeida, C. Chan, V.J. Pettigrove, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Development of a passive sampler for Zinc(II) in urban pond waters using a polymer inclusion membrane, *Environmental Pollution.* 193 (2014) 233–239.
- [46] B.M. Jayawardane, L. dI.C. Coe, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, The use of a polymer inclusion membrane in a paper-based sensor for the selective determination of Cu(II), *Analytica Chimica Acta.* 803 (2013) 106–112.
- [47] I. Pérez-Silva, J.A. Rodríguez, Ma.T. Ramírez-Silva, Ma.E. Páez-Hernández, Determination of oxytetracycline in milk samples by polymer inclusion membrane separation coupled to high performance liquid chromatography, *Analytica Chimica Acta.* 718 (2012) 42–46.
- [48] N. Benosmane, A. Benkhelfa, Transport facilité d'une molécule organique à travers une membrane polymérique à inclusion (PIMs), Mémoire de Master, Université de Boumerdes (Algerie), 2016., (n.d.).
- [49] O. Senhadji, Benatsi, K. Ferdji, Extraction du Chrome (VI) par membranes polymère à inclusion., Mémoire de Master, université A/Mira Bejaia, 2020.
- [50] I. Ait Khaldoun, Optimisation du transport des cations Cu(II), Zn(II) et Cd(II) par le Tri-n-Butyle phosphate (TBP) à travers les membranes d'affinité , Mémoire de magister, Université de Tizi-Ouzou, 2011., (n.d.).
- [51] X. Xiong, M.I.G.S. Almeida, S. Simeonova, T.G. Spassov, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, The potential of polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene triblock copolymer as a base-polymer of polymer inclusion membranes (PIMs), *Separation and Purification Technology.* 229 (2019) 115800.
- [52] L. Chen, H. Dong, W. Pan, J. Dai, X. Dai, J. Pan, Poly (vinyl alcohol-co-ethylene) (EVOH) modified polymer inclusion membrane in heavy rare earths separation with advanced hydrophilicity and separation property, *Chemical Engineering Journal.* 426 (2021) 131305.
- [53] A. Kaya, C. Onac, A. Surucu, E. Karapinar, H.K. Alpoguz, B. Tabakci, Preparation of CTA-based polymer inclusion membrane using calix [4] arene derivative as a carrier for Cr (VI) transport, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry.* 79 (2014) 103–111.

- [54] K.Hanat, D .Belaid, Adsorption du chrome VI par les microsphères à base de Polyéther sulfone modifiées par l'Aliqua-336, mémoire master Université de Bejaia 2017., (n.d.).
- [55] Jean-Baptiste Sirven, Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS), Thèse de doctorat, université BORDEAUX 1, 2006., (n.d.).
- [56] R.Moulfi, L.Ziane, Etude de l'élimination des ions de plomb par utilisation de la cellulose microcristalline modifiée, mémoire master Université de Bejaia 2016., (n.d.).
- [57] M. Pettine, S. Capri, Digestion treatments and risks of Cr(III)–Cr(VI) interconversions during Cr(VI) determination in soils and sediments—a review, *Analytica Chimica Acta*. 540 (2005) 231–238.
- [58] B.J. Alloway, Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils, in: B.J. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and Their Bioavailability*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2013: pp. 11–50.
- [59] J. Barnhart, Chromium chemistry and implications for environmental fate and toxicity, *Journal of Soil Contamination*. 6 (1997) 561–568.
- [60] K.Cheballah, Récupération du chrome hexavalent par de nouveaux procédés chimiques, thèse de doctorat, université de Tizi ouzou,2017, (n.d.).
- [61] A. Desauay, Etude et modélisation de la biosorption des métaux par les bactéries. Application au transfert du cadmium et du zinc, seuls ou en mélange, par *Escherichia coli* et *Cupriavidus metallidurans* en colonnes de sable d'Hostun. Thèse de doctorat Université de Grenoble. 2011., (n.d.).
- [62] Romain GRUNBERG, Métallurgie extractive du cadmium : Dossier complet | Techniques de l'Ingénieur, 1976, (n.d.).
- [63] Jean-Claude Amiard, Les risques chimiques environnementaux, méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes, édition Lavoisier, p: 96-97., (2016).
- [64] N. Babakhouya, Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, mémoire de magister, université de Boumerdes, 2010., (n.d.).
- [65] J.M. Stellman, Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, Bureau international du travail, Genève, 3ème édition française, 2000., International Labour Organization, 2000.
- [66] A. Grid, caractérisation des membranes D'électrodialyse Au contact de solutions de métaux lourds, mémoire master Université de Annaba 2005., (n.d.).
- [67] M.M.S. Aranguren, Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers
Approches

géochimique, minéralogique et hydrochimique., thèse de doctorat, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2008.

[68] H.C.H. Hahne, W. Kroontje, Significance of pH and Chloride Concentration on Behavior of Heavy Metal Pollutants: Mercury(II), Cadmium(II), Zinc(II), and Lead(II), *Journal of Environmental Quality*. 2 (1973) 444–450.

[69] N. Akou, adsorption des métaux lourds par la poudre de coquillages de la côte de Bejaia, mémoire de Magister, Université A. Mira de Bejaia, (2010)., (n.d.).

[70] O. Senhadji-Kebiche, Transport des métaux par membranes d'affinité. Étude et Application, thèse de doctorat, université de Bejaia, 2008., (n.d.).

[71] Y.Y.N. Bonggotgetsakul, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Recovery of gold from aqua regia digested electronic scrap using a poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene) (PVDF-HFP) based polymer inclusion membrane (PIM) containing Cyphos® IL 104, *Journal of Membrane Science*. 514 (2016) 274–281.

[72] Bassidi Diawara, Propriétés barrières de films de polycarbonate modifiés par plasma froid, par dispersion de charges et par mélanges de polymères, thèse de doctorat, université de Rouen Normandie , 2019.,.

[73] K. Maiphethlo, N. Shumbula, N. Motsoane, L. Chimuka, H. Richards, Evaluation of silver nanocomposite polymer inclusion membranes (PIMs) for trace metal transports: Selectivity and stability studies, *Journal of Water Process Engineering*. 37 (2020) 101527.

[74] W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, Selective transport of scandium(III) across polymer inclusion membranes with improved stability which contain an amic acid carrier, *Journal of Membrane Science*. 572 (2019) 291–299.

Résumé

Ce travail s'inscrit dans l'objectif d'étudier l'élaboration et la caractérisation de membranes réactives dites membranes polymères à inclusion (PIMs) pour l'extraction des ions métalliques toxiques en milieu aqueux. Nous avons à travers cette étude testé le potentiel du poly (butylène adipate-co-tèrephthalate) (PBAT) comme nouvelle base polymère pour les PIMs. Des membranes à base de PBAT contenant le D2EHPA et l'Aliquat 336 ont été élaborées avec succès et ont été appliquées pour le transport et l'extraction des ions Cd(II) et Cr(VI). Nous avons trouvé que la PIM à base de PBAT présente de meilleures performances d'extraction de Cr(VI) par rapport aux membranes à base de PVC et de CTA, cependant dans le cas de l'extraction du Cd(II), la base polymère n'a pas d'effet considérable. La performance de transport de Cr(VI) de la PIM à base de PBAT est également améliorée par rapport aux PIMs à base de PVC, CTA et du mélange CTA/PBAT. De plus la membrane élaborée avec la nouvelle base polymère PBAT, sans plastifiant et avec une quantité réduite en extractant (seulement 20%) possède le même flux de transport que celles plastifiées à base de PVC et de CTA, ce qui réduit considérablement le coût de production des membranes polymères à inclusion. Encore mieux, la stabilité de la membrane développée dans cette étude s'est avérée être acceptable pendant 5 cycles de transport répétés.

Mots clés : membrane polymère à inclusion, poly (chlorure de vinyle), cellulose triacétate, poly (butylène adipate tèrephthalate), D2EHPA, Aliquat 336, Cr(VI), Cd(II), extraction, transport facilité.

Abstract

This work focuses on the development and characterization of reactive membranes named polymer inclusion membranes (PIMs) for the extraction of toxic metal ions in aqueous media. Through this study, we tested the potential of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) as a new polymer base for PIMs. PBAT-based membranes containing D2EHPA and Aliquat 336 have been successfully developed and have been applied for the transport and extraction of Cd (II) and Cr (VI) ions. It is found that PBAT-based PIM exhibits better Cr (VI) extraction performance compared to PVC and CTA-based membranes, however in the case of Cd (II) extraction, no significant effect of polymer base. The Cr (VI) transport performance of PBAT-based PIM is also improved compared to PIMs based on PVC, CTA and the CTA / PBAT blend. In addition, the elaborated membrane with the new PBAT polymer base, without plasticizer and with a reduced amount of carrier (only 20%) shows similar transport performance as those plasticized based on PVC and CTA, which considerably reduces the PIMs production, cost. Also, the stability of the membrane developed in this study was found to be satisfactory for 5 repeated transport cycles.

Key words: polymer inclusion membrane, poly (vinyl chloride), cellulose triacetate, poly (butylene adipate terephthalate), D2EHPA, Aliquat 336, Cr(VI), Cd(II), extraction, facilitated transport.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة تحضير وتوصيف الأغشية التفاعلية المسماة أغشية البوليمر المتضمنة (PIMs) لاستخراج أيونات المعادن السامة في الوسط المائي. من خلال هذه الدراسة، اختبرنا إمكانات البولي (بوتيلين أديبات كوتريفتالات) (PBAT) كقاعدة بوليمر جديدة لـ PIMs. تم تطويرها الأغشية القائمة على PBAT التي تحتوي على D2EHPA و Aliquat 336 كناقلات بنجاح وتطبيقها لنقل واستخراج أيونات Cd(II) و Cr (VI). لقد وجدنا أن PIM المحضر باستخدام PBAT يُظهر أداءً أفضل لاستخراج Cr (VI) مقارنة بالأغشية القائمة على PVC و CTA، ولكن في حالة استخراج Cd (II)، فإن البوليمر الأساسي ليس له تأثير كبير. تم أيضًا تحسين أداء نقل Cr (VI) لـ PIM المحضر باستخدام PBAT مقارنة بـ PIMs على أساس PVC، CTA، وخليط CTA / PBAT. بالإضافة إلى ذلك، فإن الغشاء بقاعدة بوليمر PBAT الجديدة، بدون مادة ملدنة وكمية مخفضة للحامل (20% فقط) له نفس تدفقات النقل مثل تلك الأغشية الملدنة على أساس PVC و CTA مما يقلل بشكل كبير من تكلفة إنتاج أغشية البوليمر المتضمنة. بالإضافة إلى ذلك، وجد أن ثبات الغشاء الذي تم تطويره في هذه الدراسة مقبول لخمس دورات نقل متكررة.

الكلمات الأساسية: غشاء بوليمر متضمن، بولي (كلوريد الفينيل)، ثلاثي أسيتات السليلوز، بولي (بوتيلين أديبات تيريفتالات)، D2EHPA، Aliquat 336، Cr (VI)، Cd (II)، استخراج، النقل الميسر.