

EXTRACTION DU Cr(VI) PAR MEMBRANE POLYMERE A INCLUSION

Reçu le 06/02/2008 – Accepté le 15/06/2008

Résumé

Des membranes polymères à inclusion (MPIs) à base de triacétate de cellulose (TAC) et de Chlorure de Polyvinyle (PVC) ont été élaborées pour l'étude de l'extraction du Cr (VI), en milieu aqueux. Ces membranes ont été obtenues par immobilisation physique de l'Aliquat 336 ($C_8H_{17}_3NCH_3Cl$), additionné d'un plastifiant (2-NPOE).

La perméabilité de transport du Cr (VI) se trouvant dans des solutions aqueuses à des pH allant de 1,2 à 8,0, à travers ces membranes a été déterminée.

Ces membranes ont montré une grande efficacité d'extraction atteignant les 90% avec les deux types de polymères étudiés. Des perméabilités de transport de $13.7.10^{-6} m.s^{-1}$ et $11.8.10^{-6} m.s^{-1}$ ont été enregistrées respectivement avec les MPIs à base de PVC et de TAC. Le 2-NPOE s'est avéré être le plastifiant de choix pour l'élaboration des MPIs.

Le pH de la solution aqueuse constituant la phase source est un paramètre clé dans l'opération de transport du Cr(VI) à travers les MPIs étudiées. Un pH de 1,2 est recommandé pour la réalisation de l'extraction dans les conditions optimales déterminées.

Mots clés: Pollution, Chrome (VI), extraction, membranes polymères à inclusion (MPI), Aliquat 336.

Abstract

Polymeric membranes inclusion (PIMs) based on Cellulose triacétate (CTA) and Polyvinyle Chloride (PVC) were prepared to study the extraction of the Cr (VI), in aqueous solutions.

These membranes (PIM) were formed by physical immobilization of an organic anion-exchanger Aliquat-336 ($C_8H_{17}_3NCH_3Cl$) into the matrix of plasticized CTA (or PVC).

The permeability of Cr(VI) across these membranes from aqueous feed having pH from 1.2 to 8.0 was studied.

These membranes showed a high efficiency of extraction attaining 90 % with both types of studied polymers. Permeabilities of transport of $13.7.10^{-6} m.s^{-1}$ and $11.8.10^{-6} m.s^{-1}$ were obtained with PVC and CTA PIMs based, respectively. The 2-NPOE proved to be the best plasticizer used for the elaboration of PIMs. The pH of aqueous feed solution is an important parameter in the transport of the Cr (VI) across the PIMs studied. pH 1,2 is recommended for the realization of extraction.

Keywords: Pollution, Cr (VI), extraction, membranes inclusion (PIMs), Aliquat 336.

O. KEBICHE SENHADJI^{1*}
S. SAHI¹
N. KAHOUL¹
S. TINGRY²
M. BENAMOR¹
P. SETA²

¹Laboratoire de Chimie des matériaux organiques, Faculté de technologie, Université de Béjaia

² Institut Européen des Membranes, UMR CNRS 5635, Montpellier, France.

ملخص

تم تحضير أغشية بوليمرية مدرجة للنقل المسهل ابتداء من ثلاثي أسيتات السيلليوز (CTA) و متعدد كلوررو فينيل (PVC) لدراسة استخراج (IV) بمينام ليلاحم نـمـرـتـ. شكلت هذه الأغشية بتثبيت فزيائي للمبادل الشاردي 336 طسو Aliquat المادة البلاستيكية المشكلة من ATC أو CVP. نتائج هذه الدراسة بينت القدرة العالية للنقل لهذه الأغشية تصل إلى 90%. كما تحصلنا على نفاذية نقل قدرت بـ $11.8.10^{-6} m.s^{-1}$ و $13.7.10^{-6} m.s^{-1}$ المشكلة من PCV و ATC على الترتيب. باستخدام الأغشية

الكلمات المفتاحية: تلوث Cr (VI) أغشية بوليمرية مدرجة استخراج Aliquat 336

I- INTRODUCTION

Le chrome est un polluant très répandu dans les effluents de plusieurs types d'industries, telles que les industries de la galvanoplastie, du textile, du ciment et des tanneries. A la différence d'autres métaux lourds toxiques, les oxyanions de Cr (VI) ou les chromates sont tout à fait solubles en phase aqueuse presque à tout pH, et se trouvent, ainsi, très mobiles dans l'environnement [1].

Plusieurs méthodes de séparation et de pré-concentration ont été développées afin de récupérer et d'éliminer ces ions métalliques. Cependant les effluents obtenus après traitement contiennent encore des taux non négligeables de chrome. Pour répondre aux exigences des rejets liquides chromés (0.5 mg/L) [2], on est appelé à la mise en œuvre de procédés permettant de récupérer le métal à l'état de traces.

Les méthodes communes utilisées incluent la précipitation chimique, l'échange ionique, l'adsorption, l'extraction par solvant, et les séparations membranaires [3].

Toutefois la méthode conventionnelle la plus utilisée pour l'extraction du chrome (VI) est la précipitation chimique. Le Cr (VI) est d'abord réduit en Cr (III) puis précipité; mais le processus est très laborieux, vu qu'il nécessite l'utilisation d'une grande quantité de produits chimiques [4].

Les techniques membranaires ont été largement étudiées, ces dernières décennies, pour l'extraction du Cr (VI) [5-9]. La clé de ces processus de séparation efficace et économique est la membrane. Les caractéristiques désirées les plus importantes des membranes sont : la bonne perméabilité, la haute sélectivité et la stabilité. Les membranes liquides supportées (MLS) offrent des avantages qui sont, en plus du faible coût d'exploitation, la sélectivité, la grande efficacité de séparation et l'obtention de flux plus élevés que dans le cas des membranes solides [10]. Cependant, le manque de stabilité de ces membranes limite leurs applications industrielles [11]. Les efforts se sont alors concentrés sur la recherche de membranes stables moyennant toujours le mécanisme du transport facilité. Sugiura et al. [12] ont développé des membranes appelées membranes polymères à inclusion (MPIs). Depuis, les chercheurs se sont intéressés à l'étude et à l'application de ces matériaux pour l'extraction d'ions métalliques et de petites molécules organiques [13]. La procédure de membrane polymère à inclusion est une technique d'extraction émergente, qui résout le problème d'instabilité des membranes liquides supportées et d'autres problèmes (par ex., le temps et l'utilisation de grandes quantités de réactifs) qui caractérisent l'extraction liquide-liquide.

Plusieurs études ont été réalisées sur l'utilisation des membranes polymères à inclusion (MPIs) pour l'extraction et le transport du Cr (VI) [13].

Kozłowski et al. [14] ont proposé une méthode basée sur l'utilisation d'une MPI contenant la trioctylamine (TOA) comme transporteur pour l'extraction du Cr (VI) des solutions d'acide chlorhydrique. Dans un autre travail,

Kozłowski et Walkowiak [15] ont comparé les flux de transport du Cr(VI) obtenus de l'utilisation de MPIs à base de PVC et de TAC contenant la trioctylamine (TOA) comme extractant. Ils ont observé une efficacité plus faible du transport à travers les MPIs à base de Chlorure de Polyvinyle (PVC) pour de faibles concentrations en TOA. La meilleure efficacité de transport qui a été enregistrée pour la membrane à base de triacétate de cellulose (TAC) a été attribuée au caractère plus hydrophile du TAC. Wionczyk *et al.* [16] ont décrit le transport du Cr (VI) en milieu acide sulfurique, avec des MPIs à base de TAC, en utilisant le N-oxyde de 4-(1'-n-tridécyloxy) pyridine (TDPNO) comme transporteur et le nitrophenyl phenyl (NPPE) comme plastifiant. Ils ont trouvé qu'une concentration de 0,3M en H₂SO₄ est optimal pour le transport.

Ce travail a été consacré à l'étude du transport facilité du Cr(VI) à travers les membranes polymères à inclusion. Pour cela et afin d'examiner l'effet de la nature du polymère de base sur l'efficacité du transport, nous avons élaboré des MPIs à base de PVC et de TAC, avec l'Aliquat 336 comme transporteur.

En plus et pour une meilleure compréhension des propriétés du transport, les membranes ont été caractérisées pour obtenir des renseignements concernant la composition et les interactions qui peuvent exister entre les constituants de la membrane.

II- PROCEDURE EXPERIMENTALE

II-1. Réactifs chimiques

Le chlorure de Tricaprylmethylammonium (Aliquat336), le triacétate cellulose (TAC), le polyvinylchlorure (PVC), le 2-nitrophenyloctylether (NPOE) ont été obtenus d'Aldrich et ont été utilisés sans purification.

La 1,5-Diphenylcarbazine (DPC) et le dichromate de potassium (K₂Cr₂O₇) sont des réactifs de Labosi. Tous les autres produits chimiques utilisés sont de qualité analytique

II-2. Elaboration des MPIs

Les membranes étudiées ont été préparées selon la procédure de Hayashita et al [17], déjà décrite dans notre précédent travail [18]. Dans le cas des membranes de polychlorure de vinyle, le chloroforme a été remplacé par le THF. L'épaisseur de membranes a été mesurée par un micromètre numérique (Mitutoyo) avec 0.1 μ d'écart-type. Deux échantillons ont été coupés de la même membrane pour des expériences en duplicata.

II-3. Caractérisation des MPIs

Les spectres IR ont été acquis en utilisant un spectrophomètre FTIR 710 de Nicolet. Les mesures ont été enregistrées dans la gamme de nombre d'onde de 500 à 4000 cm⁻¹.

Les images de microscopie électronique à balayage des PIMs ont été obtenues en utilisant un appareil HITACHI S4500 qui peut atteindre une résolution de 1.5 nm. Les analyses thermogravimétriques ont été accomplies avec un appareil de thermogravimétrie de haute résolution, ATG 2350 à une température allant de l'ambiante jusqu'à 1000 °C.

II-4. Mise en œuvre des expériences de transport

La cellule de transport utilisée dans ce travail est composée de deux compartiment en plexiglass (d'un volume de 250 cm³ chacun). Les deux chambres sont séparées par la membrane et serrées ensemble (la surface de la membrane en contact avec les solutions est de 10.74 cm²). La phase source est une solution aqueuse contenant K₂Cr₂O₇ et de l'acide H₂SO₄ à des concentrations bien définies. La phase réceptrice est une solution aqueuse de NaOH 0.1M. Les expériences de transport ont été accomplies à la température ambiante (23-25°C) et les deux phases aqueuses ont été soumises à une agitation continue de 900 tr/min avec deux agitateurs mécaniques (Heidolph RZR 2101).

La concentration en métal a été évaluée en prélevant des aliquotes de 0.2 millilitres à différents intervalles de temps, de chacune des deux solutions aqueuses et par des déterminations spectrophotométriques à la longueur d'onde maximale d'absorption du complexe Cr (VI)-DPC ($\lambda_{max} = 540$ nm). Il est à noter que la 1,5-diphenylcarbazide (DPC) est largement utilisée comme agent de dosage spectrophotométrique pour le chrome (VI) vu sa grande sensibilité et sa sélectivité [19]. Toutes les mesures d'absorbance du complexe coloré, ont été réalisées avec un spectrophotomètre Shimadzu UV-Visible 2102 piloté par ordinateur.

Afin d'exploiter les résultats obtenus, les flux de transport (J) ont été calculés à partir de la relation liant la concentration C des ions métalliques se trouvant dans la phase aqueuse d'alimentation (source) à l'instant t, à son volume V et à la surface S de la membrane utilisée, par :

$$J = - \frac{V}{S} \cdot \frac{dC}{dt} \quad (1)$$

L'intégration de cette équation donne :

$$\ln \frac{C_0}{C} = \frac{S}{V} \cdot P \cdot t \quad (2)$$

Avec : C₀, la concentration initiale des ions métalliques dans la phase source et P le coefficient de perméabilité. La pente de la droite Ln (C₀/C) = f (t), permet d'accéder à la valeur de P.

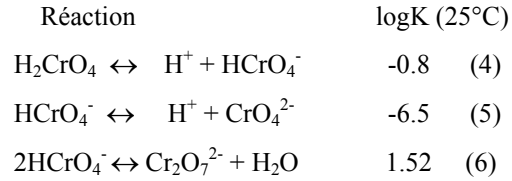
Le pourcentage de métal transporté (efficacité) a été déterminé par la relation :

$$E(\%) = Cr(VI)_{transporté}(\%) = \frac{Cr(VI)_{réceptrice(t)}}{Cr(VI)_{source(0)}} \times 100 \quad (3)$$

Où $Cr(VI)_{source(0)}$ est la concentration initiale du métal dans la phase source, et $Cr(VI)_{réceptrice(t)}$ est la concentration du métal dans la phase réceptrice au temps t.

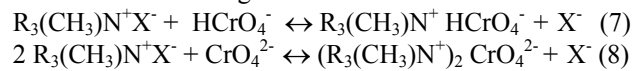
III- MECANISME DE COMPLEXATION

Le mécanisme de fixation des chromates sur différents matériaux adsorbants ou échangeurs d'ions dépend de la distribution des espèces Cr(VI) en solution, comme décrit par les équilibres réactionnels suivants [1]:



La distribution des espèces Cr(VI) dépend de la concentration totale du Cr(VI) ainsi que du pH d'équilibre de la solution [20]. $HCrO_4^-$ est l'espèce prédominante pour les pH < 6,5 et CrO_4^{2-} est l'espèce prédominante à pH > 6,5.

L'extraction du Cr(VI) par l'ammonium quaternaire (R₃(CH₃)N⁺Cl⁻) dépend de la spéciation des chromates en solution, les réactions de formation des complexes suivantes sont envisageables:



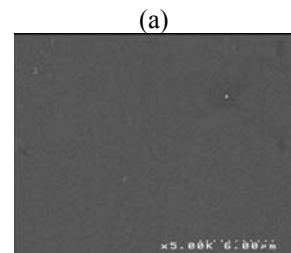
IV- RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV-1. Caractérisation des MPIs

Les résultats de caractérisation des MPIs par les trois techniques FTIR, MEB et ATG peuvent être résumés comme suit:

Les images de surface MEB ainsi obtenues (figure 1) montrent que les MPIs (à base de PVC et de CTA) ont une surface uniforme et paraissent denses et sans porosité apparente, contrairement à la membrane en polypropylène, généralement, utilisée comme support pour la préparation des membranes liquides supportés (MLSS).

Le transport dans ce type de membranes ne peut donc être attribué à la diffusion à travers les pores remplis de solution organique comme dans le cas des MLSS.



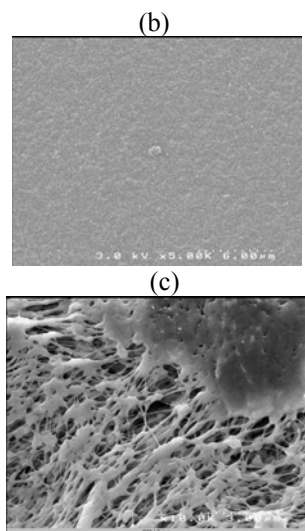


Figure 1. Micrographies MEB des membranes (a) MPI (PVC + NPOE + Aliquat 336) (b) MPI (CTA + NPOE + Aliquat 336) (c) polypropylène

Le transport des espèces ioniques est donc le résultat de formation de domaines liquides du solvant et du transporteur dans la matrice membranaire comme il a été démontré dans les travaux publiés récemment par C. Fontàs et al. [21].

Les spectres IR acquis montrent que les principales bandes observées sont celles qui caractérisent les constituants individuels de la membrane (table 1). Cela suggère l'existence d'interactions faibles entre les différents constituants des MPIs. Ces interactions sont du type Van Der Waals ou des liaisons hydrogènes.

Ces résultats sont semblables à ceux déjà trouvés dans la littérature pour les MPIs avec d'autres transporteurs [22, 23].

Table 1 : Bandes principales d'absorption observées sur les spectres IR des échantillons de membranes examinées.

Membrane	Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Groupements chimiques
CTA	3500 1735 1210 à 1035 2960 à 2850 1370	O-H C=O C-O-C C-H (methyl) C-H
PVC	2924 à 2854 1607 1425 et 1466 697 à 745	C-H (methyl) -CH=CH ₂ (vinyl) -CH ₂ (methylene) C-Cl
2NPOE	1525 1127 1232 1351 770	NO ₂ C-O-C R-O-CH ₂ C-N C-H (aromatique) (o-disubstitué)

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées afin de mieux élucider les interactions entre les différents composants des MPIs.

On a constaté que la membrane en TAC seul est thermiquement dégradée en deux étapes : la première, située vers 290°C correspond à la détérioration thermique de la chaîne principale de TAC et la deuxième étape qui commence à partir de 350°C représente le début de la carbonisation du composé. Dans le cas de la membrane composée de TAC et de NPOE, la première dégradation se situant vers 190°C et correspond à la volatilisation du 2NPOE ($T_{eb} = 198^\circ\text{C}$). Les deuxièmes et troisièmes dégradations à 200°C et 350°C, représentent respectivement la dégradation de la chaîne principale et la carbonisation du TAC. Quand au thermogramme obtenu avec la membrane contenant l'Aliquat 336 en plus du CTA et du NPOE, il a fait apparaître aussi, trois étapes de dégradation : la première est située dans l'intervalle de température de 190 à 220°C et correspond à la volatilisation du 2NPOE et de l'Aliquat 336, du fait qu'ils ont des températures d'ébullition assez proches [$T_{eb}(2\text{NPOE}) = 198^\circ\text{C}$ et $T_{eb}(\text{Aliquat } 336) = 225^\circ\text{C}$]. La deuxième apparaît dans l'intervalle de 300°C à 350°C, et correspond à la dégradation de la chaîne principale du CTA et la dernière se trouve à environ 500°C, et qui est due à la carbonisation de la matière organique.

Les mêmes constatations ont été enregistrées pour les MPIs à base de PVC ; Le thermogramme de la membrane en PVC seul a montré une dégradation en deux étapes, l'une se situant à 310°C et correspond à la destruction de la chaîne principale du PVC et la deuxième positionnée à environ 450°C et est le résultat du début de la carbonisation du composé.

Le thermogramme de la membrane contenant les trois constituants (PVC + NPOE + Aliquat 336), a fait apparaître une dégradation en trois étapes, la première a été localisée à environ 220°C coïncidant avec la volatilisation du 2NPOE et de l'Aliquat 336, la deuxième et la troisième se retrouvent aux alentours de 320°C et 460°C et sont celles déjà enregistrées dans le thermogramme du PVC seul.

Les résultats obtenus de l'analyse thermique (ATG) nous conduisent à conclure que les interactions entre les différents constituants des MPIs sont faibles (le plastifiant et le transporteur se volatilisent à des températures proches de celles de leurs températures d'ébullition).

Ces résultats sont comparables à ceux déjà obtenus pour les MPIs élaborées à base de TAC avec le même transporteur et le même plastifiant, utilisées pour le transport facilité des ions métalliques Cd(II), Pb(II) et Zn(II) [18].

Les principales conclusions qu'on peut tirer de l'ensemble des résultats recueillis de la caractérisation des MPIs élaborées, sont :

le caractère dense de ces membranes et l'absence de porosité détectable ;

les différents composants de MPIs sont liés par des interactions assez faibles, cela est conforme aux résultats trouvés en littérature pour d'autres MPIs [13].

IV-2. Résultats des expériences de transport

IV-2-1. Transport passif :

Le transport passif ne fait intervenir que les propriétés physiques de la membrane, et dans cette dernière le transport est régi par le gradient de concentration du métal entre les deux compartiments. Cette étude a été réalisée avec une MPI ne contenant que le polymère de base et le plastifiant (NPOE).

Les résultats obtenus ont montré que le transport des chromates à travers la membrane est nul, sa concentration initiale dans la phase source est restée presque constante, et le pourcentage d'extraction est de 0 %.

Cela nous mène à conclure que la membrane sans le transporteur constitue une vraie barrière pour le transport des ions métalliques. L'addition d'un transporteur est donc nécessaire pour la réalisation de l'extraction.

IV-2-2. Transport actif

Afin d'obtenir les meilleures performances des MPIs, nous avons étudié l'influence de la nature du polymère de base, de la nature du plastifiant et du pH de la phase source sur l'efficacité du transport.

IV-2-2-a. Effet de la concentration du transporteur dans la membrane

Des Membranes avec des quantités d'Aliquat 336 variant entre $0.35 \mu\text{mol cm}^{-2}$ et $11.8 \mu\text{mol cm}^{-2}$ ont été préparées à base de PVC et de TAC. La figure 2 montre les variations de la perméabilité de transport du Cr(VI), en fonction de la concentration en Aliquat 336.

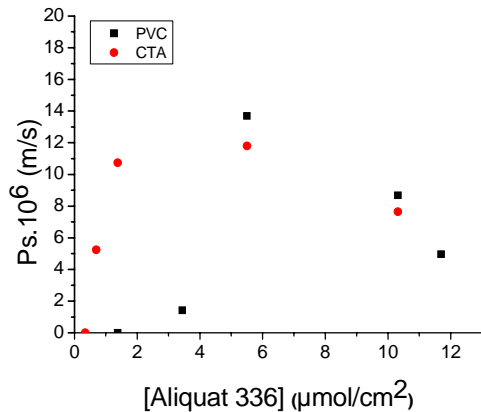


Figure 2. Variations des perméabilités des MPIs pour le transport de Cr(VI) en fonction de la concentration en Aliquat 336

Membrane est constituée de: 2-NPOE, Aliquat 336 et de PVC (■) ou de TAC (●).

Phase source: solution aqueuse de Cr(VI) : 12 mg/L dans H_2SO_4 0.15M.

Phase réceptrice: solution aqueuse: NaOH 0.1M.

Les perméabilités sont obtenus pour des expériences de transport d'une durée de 8 heures

Une augmentation de la perméabilité en fonction de la concentration en transporteur a été enregistrée jusqu'à

une valeur de concentration optimale ($C_{\text{Aliquat 336}} = 5.5 \mu\text{mol cm}^{-2}$). Des perméabilités de $13,7 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ et $11,8 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ ont été obtenues, pour les MPIs à base de PVC et de TAC respectivement.

La perméabilité diminue par la suite. Ceci est probablement dû à l'augmentation de la viscosité de la membrane ce qui limite la diffusivité du complexe ion-transporteur dans la membrane.

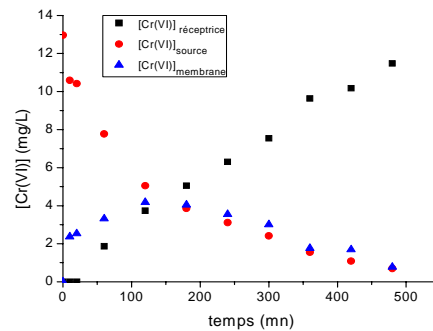
Ceci peut être aussi expliqué par une augmentation de la quantité de complexes métal-transporteur, formés et qui peut causer un ralentissement du transport qui est limité par l'étape de la diffusion du complexe à travers la membrane.

IV-2-2-b. Profils des concentration en fonction du temps

Les profils de concentration sont montrés sur les figures 3. Nous remarquons que la diminution de la concentration en métal dans la phase source n'est pas compensée par une augmentation de cette dernière dans la phase réceptrice. Ce qui implique une certaine accumulation du métal dans la phase membranaire.

En plus, il est important de noter que les MPIs à base de PVC, sont devenues plus au moins colorées (jaune-orange). Ce même phénomène a été déjà observé par Kolev et al. [24] lors de l'étude du transport du palladium (II) contenu dans des solutions aqueuses renfermant de l'acide chlorhydrique, avec membranes Aliquat 336/PVC. Ils ont attribué cet effet à la saturation de la membrane par les complexes métal-Aliquat 336.

(A)



(B)

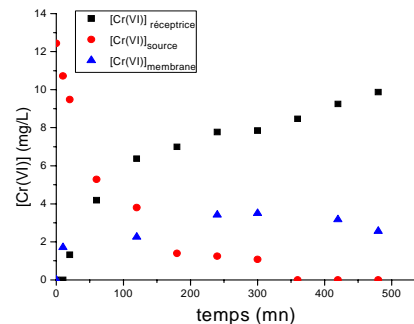


Figure 3. Profils des Concentrations en fonction du temps (A) MPI à base de PVC (B) MPI. A base de CTA.

Phase source: solution aqueuse de Cr(VI) : 13 mg/L dans H₂SO₄ 0.15M .

Phase réceptrice: solution aqueuse: NaOH 0.1M .

IV-2-2-c. Effet de la nature du plastifiant

L'effet de la nature chimique du plastifiant sur le transport du Cr(VI) a été étudié en testant trois plastifiants de différente viscosité et constante diélectrique (données de la table 2).

Les expériences ont été accomplies avec une solution source de 12 mg.L⁻¹ en Cr(VI) contenant l'acide H₂SO₄ à 0.15 M pour une durée de 8 heures de transport. Les valeurs des perméabilités (P) obtenues sont consignées dans la table 2.

Ces résultats, montrent que l'effet du plastifiant dépend d'un compromis entre sa viscosité (η) et sa constante diélectrique (ϵ). Ce dernier paramètre a un effet de balance entre l'efficacité d'association de l'ion métallique avec le transport et sa libération du complexe à l'interface de la phase réceptrice. La meilleure efficacité de transport du Cr (VI) a été obtenue avec le NPOE, qui possède une viscosité assez faible et une constante diélectrique moyenne.

La polarité et la viscosité ont l'air d'être les caractéristiques principales du plastifiant, qui affectent le transport par les MPIs.

Kozlowski et Walkowiak [15] ont constaté le même comportement lors de l'étude du transport du Cr (VI) par des MPI renfermant des amines comme transporteurs d'ions.

Ces auteurs suggèrent que seuls les plastifiants avec une grande polarité peuvent être appliqués comme solvant (plastifiant) pour les MPIs. C. Fontas et al.[25] ont aussi expérimenté des plastifiants de différente nature chimique pour élucider leur rôle dans le transport du Pt(IV) par des MPIs à base de TAC contenant l'Aliquat 336.

Parmi les plastifiants expérimentés, le 2-NPOE a donné le plus grand flux de transport alors que FPNPE a inhibé le transport du métal (flux nul).

Ils ont ainsi déduit que l'efficacité de transport dans les MPIs est relié aux interactions entre le transporteur, le plastifiant et le polymère de base, à l'intérieur de la matrice membranaire.

Table 2. Viscosités (η), constantes diélectriques (ϵ) des plastifiants expérimentés, efficacité (E%) du transport et perméabilités (P) des MPIs étudiés

Phase source; solution aqueuse contenant [Cr(VI)] =12 mg L⁻¹ et [H₂SO₄] = 0.15 M

Phase réceptrice ; solution aqueuse contenant: [NaOH] = 0.1 M.

Plastifiant	viscosité η (Cps)	Constante diélectrique ϵ	E(%)	Ps.10 ⁶ (m.s ⁻¹)
2-Nitrophenyl octyl ether (2-NPOE)	13,6	24	88	13.70
2-Fluorophenyl 2-nitrophenyl ether (2-FP2-NPE)	13,0	50	32	5.35
Dibutyl phthalate (DBP)	130	4	50	3.47

IV-2-2-d. Effet du pH de la phase source

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

La figure 4 montre les variations de la concentration du Cr(VI) en fonction du temps pour les pH 1,2; 2,0; 4,0 et 8,0 (les variations sont données en relation linéarisée :ln C/C₀ = f(t)). L'efficacité de l'extraction diminue avec l'augmentation du pH pour les valeurs allant de 1,2 à 4,0. Cela peut être expliqué par la diminution de la fraction des espèces HCrO₄⁻ en solution lors de l'augmentation pH, cette espèce se trouve être prédominante dans ce domaine de pH (comme il a été déjà mentionné dans le paragraphe III).

A pH = 8,0, l'efficacité d'extraction obtenue est très proche de celle acquise à pH = 1,2. Cela peut être expliqué par des affinités d'association proches, de l'Aliquat 336 avec les espèces HCrO₄⁻ et Cr₂O₇²⁻ qui sont les espèces prédominantes aux pH 1,2 et 8,0 respectivement.

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

Dans une autre étude Kabay et al. [27] ont constaté que l'efficacité d'extraction du Cr (VI) par des résines imprégnées d'une solution contenant l'Aliquat 336 est resté presque constante pour des valeurs de pH allant de 3,2 à 8,1

Aguilar et al [6] ont obtenu une perméabilité de transport du Cr (VI) maximale par une MLS contenant le Cyanex 923 comme extractant, à pH 1,0 et la perméabilité du Cr (VI) enregistre une diminution avec l'augmentation du pH dans l'intervalle de 1,0 à 5,0.

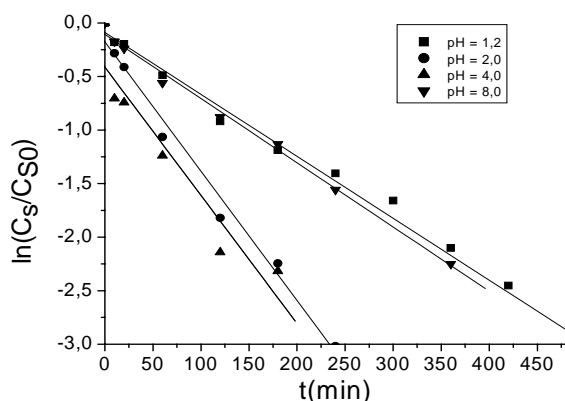


Figure 4. Variation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps pour différent pH.
Phase source: solution aqueuse de Cr(VI) : 13 mg/L dans H_2SO_4 .
Phase réceptrice: solution aqueuse: NaOH 0.1M .

CONCLUSION

Des MPIs à base de TAC et de PVC contenant l'ammonium quaternaire (l'Aliquat 336) comme transporteur et le 2-NPOE comme plastifiant, ont été élaborées pour l'étude du transport du Cr(VI) dans un milieu acide contenant des ions sulfates. Les perméabilités de transport du Cr(VI), maximales obtenues sont de $13,7 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ et $11,8 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ pour les MPIs à base de PVC et de TAC respectivement, définies pour une concentration optimale de $5,5 \mu\text{mol cm}^{-2}$ en Aliquat 336, et un durée d'extraction de 8 heures.

La différence entre les deux valeurs de perméabilités n'est pas très notable, cependant le PVC semble donner des MPIs légèrement plus efficaces pour le transport du Cr(VI).

Il a aussi été noté que les MPIs à base de PVC, sont devenues plus ou moins colorées (jaune-orange), cette coloration est vraisemblablement due à une accumulation du complexe métal-transporteur à l'intérieur de la membrane. Cela a pour effet la limitation de la réutilisation de ces membranes pour d'autres cycles d'extraction.

La caractérisation des MPIs nous laisse supposer que les constituants de ces dernières sont maintenus ensemble à l'intérieur de la membrane par des interactions assez faibles.

Le 2-NPOE paraît être le plastifiant de choix pour l'élaboration des MPIs. Les caractéristiques physiques (constante diélectrique et viscosité) de ce composé semblent influencer le mécanisme d'association et de dissociation des espèces métalliques avec le complexant, ainsi que la diffusion des complexes formés dans la membrane.

Le pH de la phase source est un paramètre déterminant de l'extraction du Cr(VI) par les MPIs. Cela est directement relié au mécanisme d'association du Cr(VI) avec le complexant (Aliquat 336) qui dépend de la distribution des espèces Cr(VI) en solution.

Remerciements : Nous sommes très redevables à la DEF et au CNRS respectivement pour le soutien financier et leur assistance dans le cadre de l'accord programme n°18429.

REFERENCES

- [1]: D.Zhao, A. K. S. Gupta, L. Stewart, Selective Removal of Cr(VI) Oxyanions with a New Anion Exchanger. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 4383-4387
- [2]: W. Fresenius et W. Schneider, *Technologie des eaux résiduaires*, Springer-Verlag, France, Paris (1990)
- [3]: B. Galán, D. Castañeda, I. Ortiz, Integration of ion exchange and non-dispersive solvent extraction processes for the separation and concentration of Cr(VI) from ground waters. *J. Hazard. Materials*, 152 (2008) 795-804
- [4]: P. Venkateswaran, K. Palanivelu, Studies on recovery of hexavalent chromium from plating wastewater by supported liquid membrane using tri-n-butyl phosphate as carrier. *Hydrometallurgy* 78 (2005) 107–115
- [5]: Y.Wang, Y. S. Thio, F.M. Doyle, Formation of semi-permeable polyamide skin layers on the surface of supported liquid membranes. *J. Memb. Sci.* 147 (1998) 109-116
- [6]: F.J. Alguacil, A.G. Coedo, M.T. Dorado, Transport of chromium VI through a Cyanex 923–xylene flat-sheet supported liquid membrane. *Hydrometallurgy* 57 (2000) 51–56
- [7]: M. A. Chaudry, S. Ahmad, M. T. Malik, Supported liquid membrane technique applicability for removal of chromium from tannery wastes. *Waste Management* 17 (1997) 211- 218
- [8]: N-K Djane, K. Ndung’u, C. Johnsson, H. Sartz, T. Tornstrom, L. Mathiasson, Chromium speciation in natural waters using serially connected supported liquid membranes. *Talanta* 48 (1999) 1121–1132
- [9]: L. Soko, E. Cukrowska, L. Chimuka, Extraction and preconcentration of Cr(VI) from urine using supported liquid membrane. *Anal. Chim. Acta* 474 (2002) 59–68
- [10]: P. Danesi, Separation of metal species by supported liquid membranes, *Sep. Sci. Technol.*, 19 (1984-1985) 857.
- [11]: A.J.B. Kemperman, D. Bargeman, Th. Van Den Boomgaard, H. Strathmann, Stability of supported liquid membranes: State of art. *Sep. Sci. Technol.*, 31 (20) (1996) 2733-2762
- [12]: M. Sugiura, M. Masayoh-Kikkawa, S. Urita, Effect of plasticizer on carrier-mediated transport of zinc ion through cellulose triacetate membranes. *Sep. Sci. Technol.*, 22 (1987) 2263.
- [13]: 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. *J. Membr. Sci.*, 281 (2006) 7- 41
- [14]: C. Kozłowski, W. Apostoluk, W. Walkowiak, A. Kita, removal of Cr(VI), Zn(II) and Cd(II) ions by transport across polymer inclusion membranes with basic ion carriers. *Phys. Prob. Min. Process.*, 36 (2002) 115-122
- [15]: C. Kozłowski and W. Walkowiak, Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with amines as ion carrier. *J. Memb. Sci* 266 (2005) 143–150
- [16]: B. Wionczyk, W. Apostoluk, K. Prochaska, C. Kozłowski, Properties of 4-(10-n-tridecyl)pyridine N-oxide in the extraction and polymer inclusion membrane transport of Cr(VI). *Anal. Chim. Acta* 428 (2001) 89–101
- [17]: T. Hayashita, M. Kumazawa, J.C. Lee, R.A. Bartsch, Sodium Ion Sensing by Cellulose Triacetate Plasticizer Membrane Containing Dibenzo-16-crown-5 Chromoionophore. *Chem. Lett.*, 24 (1995) 711-712.
- [18]: O.Kebiche-Senhadj, L. Mansouri, S. Tingry, P. Seta and M. Benamor, Facilitated Cd(II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (D2EHPA)metal carriers. *J. Membr. Sci.*, 310 (2008) 438-445
- [19]: Y.M. Scindia, A.K. Pandey, A.V.R. Reddy, S.B. Manohar, Chemically selective membrane optode for Cr(VI) determination in aqueous samples. *Anal. Chim. Acta* 515 (2004) 311–321
- [20]: M. Ottens, L.A.M. van der Wielen, Potential of Biosorption for the Recovery of Chromate in Industrial Wastewaters. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 2302-2309
- [21]: C. Fontàs, R. Tayeb, M. Dahbi, E. Gaudichet, F. ThomINETTE, P.Roy, K. Steenkeste, M.P. Fontaine-Aupart, S. Tingry, E. Tronel-Peyroz, P. Seta, Polymer inclusion membranes: The concept of fixed sites membrane revised. *J. Membr. Sci.*, 290 (2007) 62-72
- [22]: A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta and E. Drioli, Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver(I), copper(II) and gold(III) ions transport. *J. Membr. Sci.*, 228 ((2004) 149-157
- [23]: O. Arous, H. Kerdjoudj, P. Seta, Comparison of carrier-facilitated silver(I) and copper(II) ions transport mechanism in supported liquid membrane and in plasticized cellulose triacetate membrane. *J. Membr. Sci.*, 241 (2004) 177-185
- [24]: S. D. Kolev, Y. Sakai, R. W. Cattrall, R. Paimin, I D. Potter, Theoretical and experimental study of palladium(II) extraction from hydrochloric acid solutions into Aliquat 336/PVC membranes. *Anal. Chim. Acta*, 413 (2000) 241-246
- [25]: C. Fontàs, R. Tayeb, S. Tingry, M. Hidalgo, P. Seta, Transport of platinum(IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM). *J. Membr. Sci.*, 263 (2005) 96-102
- [26]: T. Vincent, E. Guibal, Cr(VI) Extraction Using Aliquat 336 in a Hollow Fiber Module Made of Chitosan. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 1406 -1411
- [27]: N. Kabay, M. Arda, B. Saha, M. Streat, Removal of Cr(VI) by solvent impregnated resins (SIR) containing aliquat 336. *Reactive & functional polymers* 54 (2003) 103-115.