

N° d'ordre : 06/ 2011–D / CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
« HOUARI BOUMEDIENE »
FACULTE DE CHIMIE



Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat

En : CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

Par : BENOSMANE Nadjib

Sujet

**DERIVES POLYHETEROCYCLIQUES, SYNTHÈSE ET
APPLICATION CHELATANTS ET CATALYSEURS
IMMOBILISES SUR MEMBRANE CELLULOSIQUE**

Soutenue publiquement le 17/04/2011, devant le jury composé de :

Mr. MOUZALIM	Professeur à l'U.S.T.H.B	Président
Mme BOUTEMEUR.B	Professeur à l'U.S.T.H.B	Directrice de Thèse
Mr. KERDJOUJ.H	Professeur à l'U.S.T.H.B	Examineur
Mr. MAMERL.N	Professeur à l'ENP/ EL HARRACH	Examineur
Mr. SAHMOUNE.A	Professeur à l'Univ Tizi Ouzou	Examineur
Mme HASSANI.A	Professeur à l'ENS/KOUBA	Examinatrice
Mr. HAMDIS.M	Maître de Conférences à l'Univ Toulouse	Invité

Sommaire

Liste des abréviations
Introduction générale

Chapitre I

Mise au point bibliographique.....	1
Introduction	13
I. Définition d'une membrane.....	13
I.2 Techniques de préparation.....	13
I.2.1 Précipitation par évaporation lente du solvant.....	14
I.2.2 Précipitation thermique.....	14
I.2.4 Précipitation par immersion.....	15
II. Polymères	16
II.1 Cellulose et ses dérivés.....	16
II.1.1 Structure de la cellulose.....	17
II.1.2 Réactivité de la cellulose.....	18
II.1.3 Dérivés de la cellulose	20
III. Nomenclature des membranes polymériques	21
IV. Constituants des membranes polymériques à inclusions (MPIs).....	22
IV.1 Plastifiant.....	24
IV.2 transporteur	25
V. Les procédés membranaires.....	26
V.1 Procédé utilisant un gradient de pression.....	27
V.2 Procédé utilisant une différence de température.....	27
V.3 Les procédé utilisant une différence de potentiel électrique.....	27
V.4 Les procédé utilisant un gradient de concentration	27
VI. Mécanisme du transport.....	28
VI. 1 Description du mécanisme de transport.....	28
VI. 1. 1 Transport simple facilité	29
VI. 1. 2 Transport couplé.....	30
VI. 1. 2. 1 Le co-transport.....	30
VI. 1. 2. 2 Le contre-transport (pompe à pH).....	31
VII. Stabilité des MPIs.....	31

VIII. Description des pollutions.....	34
VIII.1 Généralités	34
VIII.2 Notions de toxicité.....	34
VIII.3 Pollution métallique.....	35
VIII.4 Les rejets industriels.....	36
VIII. 5 Contamination de l'eau.....	36
VIII.6 Types de traitement.....	38
IX. Généralités sur les calix[4]résorcinarènes.....	40
IX.1. Introduction.....	40
IX.2. Historique	40
IX. 3 Nomenclature	42
IX.4. Isomères et formes spatiale du calix[4]résorcinarène.....	42
IX.5. Propriétés de reconnaissance des calixarènes.....	44
IX.5.1. Complexation des cations.....	45
IX.5.2. Complexation des paires d'ions.....	45
IX.6 Synthèse des calix[4]résorcinarènes	45
Conclusion	46
Bibliographie	47
Chapitre II	53
Synthèse des Calix[4]résorcinarènes et du Nitrophényloctanoate (2-NPOT)	
I. Synthèse des calix[4]résorcinarènes.....	54
I.1 Synthèse de calix[4]résorcinarènes dans le mélange éthanol/HCl.....	54
II. Synthèse de 2-Nitrophenyloctanoate(2-NPOT).....	56
II.1 Caractérisation du 2-nitrophenyloctanoate	56
II.1.1 Caractérisation du (2-NPOT) par spectroscopie FTIR.....	56
II.1.2 Caractérisation du (2-NPOT) par spectrométrie de masse	57
II.1.3 Propriétés physico-chimiques du composé NPOT	58
II.2 Étude de l'effet plastifiant de composé 2-NPOT	59
Conclusion	62
Bibliographie.....	63
Chapitre III.....	64
Élaboration et Caractérisation des MPIs à base de mono et de tri acétate de Cellulose	

I. Membranes polymériques à inclusions (MPIs)	65
I.1 Préparation des membranes polymériques à inclusion (MPIs).....	65
I.1.1 Préparation des solutions de polymère et nettoyage des supports	66
I.1.2 Étalement de solutions de polymère.....	66
I.1.3 Évaporation du solvant	66
I.1.4 Le réacteur (cellule de transport)	67
II. Caractérisation des MPIs	68
II.1 Caractérisations des MPIs à base de la monoacétate de la cellulose	68
II.1.1 Étude spectroscopique par FTIR.....	68
II.1.2 Morphologie des MPIs à base du monoacétate de cellulose	71
II.1.3 Étude par diffraction aux rayons X.....	73
II.1.4 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	78
II.1.5 Caractéristiques physico-chimiques des membranes	81
II.2 Caractérisations des MPIs à base de la triacétate de cellulose	82
II.2.1 Étude spectroscopique par FTIR.....	82
II.2.1 Domaine des vibrations du groupement O—H	86
II.2.2 Domaine de vibration du groupement C=O et de la fonction Nitro NO₂.....	88
II.2.3 Morphologie des MPIs à base du triacétate de cellulose	90
II.2.4 Caractérisation par Analyse thermique des MPIs	92
II.2.4.1 Résultats de l'ATG	92
II.2.4.2 Résultats de la DSC	98
II.2.5 Caractérisation par Diffraction aux Rayons X.....	100
II.2.6 Caractérisation par Angle de contact	105
Conclusion	107
Bibliographie	108
Chapitre IV.....	110
Applications des MPIs au transport facilité des ions toxiques Pb(II), Cd(II), Zn(II)	
Méthodes expérimentales.....	111
I. Réactifs et préparation des solutions.....	112
II. Méthodes expérimentales	112
II.1 La cellule de transport	112
II.2 La membrane polymérique	114
II.3 Les solutions	114

II.4 Analyses	114
III. Facteurs affectant le transport du métal à travers les MPIs	114
IV. Applications au transport facilité et à la séparation des ions toxiques Pb (II), Cd(II), Zn(II).....	115
IV.1 Mise en œuvre des expériences de transport	115
IV.2 Expression du flux de transport	116
IV.3 Facteur de séparation	116
Résultats des Expériences de Transport.....	117
V.1 Effet des paramètres influant sur l'efficacité du flux à travers les MPIs	118
V.1.1 Cas de la mono acétate de cellulose.....	118
V.1.1.1 Effet de la concentration de l'électrolyte (NaNO ₃) sur le flux des ions du Pb(II)	119
V.1.1.2 Effet de la vitesse d'agitation des deux phases alim/réc sur le flux du plomb	120
V.1.1.3 Effet de la concentration initiale en métal dans la phase d'alimentation	121
V.1.1.4 Effet du pH	122
V.1.1.5 Effet de la structure des calix[4]résorcinarènes	123
Conclusion	125
V.1.2 Cas de la tri acétate de cellulose.....	126
V.1.2.1 Transport passif	126
V.1.2.2 Étude de l'effet de la concentration du transporteur sur le flux.....	126
V.1.2.3 Effet de la structure chimique de transporteur	128
V.1.2.4 Effet de la structure chimique de plastifiant sur le flux de Pb(II).....	129
V.1.2.5 Effet du pH de la phase de Réception	130
V.1.2.6 Détermination de la quantité du métal retenue par la MPI.....	132
V.1.2.7 Transport compétitif et séparation des ions toxiques	133
Conclusion	135
VI. Étude comparative de transport entre les deux types des MPIs	136
VII. Etude de la stabilité des MPIs.....	137
VII.1 Étude de la stabilité de la MPI à base de la mono acétate de cellulose (MAC)	137
VII.2 Étude de la stabilité de la MPI à base de la tri acétate de cellulose (TAC)	138
VIII. Mécanisme du transport à travers les MPIs.....	148

Bibliographie155

Conclusion générale.....156

Liste des figures

Liste des tableaux

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au laboratoire de chimie organique appliquée à la faculté de chimie (USTHB) Equipe Composé Hétérocyclique. Je tiens tout d'abord à remercier très vivement le Pr. Mâamar Hamdi qui m'a accueilli dans son laboratoire dès mon stage de magister et pour ces années de thèse. Je le remercie pour m'avoir conseillé, guidé et donné le goût de la recherche. Je le remercie surtout, d'avoir tout mis en œuvre pour que je puisse terminer cette thèse confortablement

Je voudrais remercier le Pr. Baya Boutemeur pour m'avoir dirigé tout au long de ma thèse, pour ses conseils, ses aides, ses encouragements et sa disponibilité, pour toute l'aide qu'il m'a apportée au cours des années passées. Toute ma reconnaissance aussi pour la confiance qu'il m'a témoignée, en me laissant une autonomie totale et une liberté d'action inconditionnelle dans la conduite de mes travaux

Je tiens tout particulièrement à remercier le Dr Safouane Hamdi avec qui j'ai eu de fructueuses discussions, qui a apporté de nombreuses idées à ce travail et pour avoir accepté de faire partie du jury.

Monsieur le Professeur Mohammed Mouzali me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Qu'il trouve ici la preuve de ma respectueuse gratitude.

Je remercie très chaleureusement le Pr. Hacene Kerdjoudj de la Faculté de chimie (USTHB) et monsieur le Pr. Amer Sahmoun de l'Université Tizi Ouzou d'avoir accepté de juger ce travail. Leurs conseils et critiques seront sans aucun doute d'un grand apport scientifique.

Je remercie vivement le Pr. Mammeri de l'école polytechnique d'El Harrach et Madame le professeur Hassani de l'école normale supérieur de Kouba pour avoir accepté de juger ce travail et de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie le Dr. Bouzid Guedioura pour son soutien et qui ma permis de réaliser des analyses très utiles à ce travail, ainsi que le Dr. Omar Arous, pour son aide.

Merci à mes, nouveaux et anciens, collègues de laboratoire.

Enfin, je remercie mes parents, ma femme, mes frères et ma sœur pour tout le soutien qu'ils m'ont toujours apporté.

Liste des abréviations

AED	L'Analyse Enthalpique Différentielle
ATG	Analyse Thermogravimétrique
CAB	Cellulose Acétate Butyrate
CAP	Cellulose Acétate Propionate
CCM	Chromatographie sur Couche Mince
DRX	Diffraction aux Rayons X
DSC	Différentiel scanning calorimétrie
FSM	Fixed Site Membrane (membrane à sites fixes)
FTIR	Infra Rouge a Transformée de Fourier
K_p	Constante de partition
MAC	Mono Acétate de Cellulose
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
NPOE	NitroPhényl Octyl Ether
NPOT	NitroPhényl Cctanoate
PIM	Polymer Inclusion Membrane (membrane polymérique à inclusion MPI)
PN	Plastifiant NPOE
PPM	Polymer Plasticized Membrane (membrane polymérique plastifiée MPP)
PS	Plastifiant NPOT
RC4, 5, 9,8,9	Calix[4]résorcinaréne
R_F	Rapport Frontal
RT	Room Temperature
SLM	Supported Liquid Membrane (membrane liquide supportée MLS)
TAC	Tri Acétate de Cellulose
T_g	Température de Transition Vitreuse
T/min	Tour Par Minute (T/min)

Introduction générale

Les rejets industriels de métaux lourds constituent un grave problème d'environnement lié particulièrement à la toxicité de certains d'entre eux. De ce fait, leur élimination représente un enjeu important pour la chimie de l'environnement.

L'élimination des métaux toxiques par des méthodes de séparation basées sur l'extraction par solvant utilisent en générale de grandes quantités de solvants. Pour contourner cet inconvénient, des membranes liquides sont apparues avec certains avantages tels qu'une augmentation du flux de transport et une sélectivité élevée dans la séparation des espèces chimiques. Cependant, ces membranes liquides présentent également certains inconvénients tels que le relargage du solvant et celui du transporteur au milieu extérieur qui conduisent à une diminution de leur stabilité et une limite de leur application dans le domaine industriel. Par ailleurs, l'introduction de membranes artificielles ou biologiques peut présenter une bonne alternative aux membranes liquides.

La membrane polymérique à inclusion (MPIs) proposée par Sugiura obtenue par l'incorporation des transporteurs au sein du polymère plastifié a retenu notre attention pour sa sélectivité et sa bonne stabilité. Ces deux points sont importants dans la perspective d'une application membranaire. La fonction du transporteur est de chélater l'élément métallique sous forme de complexe pour permettre son transport sélectif à travers la membrane.

Dans ce travail de recherche, nous nous intéresserons à l'élaboration de membranes polymère à inclusion à base de mono et de tri-acétate de cellulose et à la synthèse d'une nouvelle classe de composés macrocycliques, calixarènes, comme ligands pouvant complexer sélectivement les ions métalliques en milieu aqueux. Les calix[4]résorcinarènes appartenant à la famille des calix[4]arènes et possédant d'excellentes propriétés extractives vis-à-vis des radio-éléments et des métaux de transition, peuvent constituer des hôtes supramoléculaires et des récepteurs sélectifs.

Le manuscrit s'articulera autour de quatre chapitres :

- le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur les membranes, sur les différentes techniques de leur élaboration et sur les calix[4]résorcinarènes.
- Le second chapitre traitera de la synthèse d'une série de calix[4]résorcinarènes et de celle d'un nouveau plastifiant dont les propriétés physico-chimiques seront comparées à celles d'un plastifiant ordinaire nom NPOE. Les propriétés des membranes poreuses étant majoritairement conditionnées par leurs caractéristiques inter-faciales et leur porosité, il sera nécessaire de contrôler le mécanisme de leur formation.
- dans le troisième chapitre, un procédé d'élaboration des membranes polymères à inclusions se basant sur le phénomène de séparation de phases induites par l'évaporation du solvant sera mis au point. Les membranes synthétisées seront caractérisées au moyen des techniques physico-chimiques (MEB, DSC, ATG, DRX et FTIR).
- Le dernier chapitre sera consacré à l'application des membranes élaborées dans le transport facilité des cations toxiques. L'influence de paramètres tels que la concentration en transporteur, le pH, la vitesse d'agitation, sur l'efficacité du flux des ions métalliques (Pb(II), Zn(II), Cd(II)) sera examinée. Une attention particulière portera sur le mécanisme mis en jeu lors du transport facilité à travers les MPIs en s'appuyant sur les résultats des différentes analyses ATG, DSC, FTIR et DRX ainsi que sur les expériences de transport.

Chapitre I

Mise au point bibliographique

Introduction

L'étude bibliographique traite les notions fondamentales concernant les membranes polymères à inclusion. Les techniques, les conditions et l'utilisation des additifs (plastifiant et transporteur) dans la formulation de ce type de membrane ont été développées.

I. Définition d'une membrane

Une membrane est une phase intermédiaire entre deux milieux adjacents. Elle agit comme une barrière sélective régulant le transport des substances. La force motrice du transport est assurée soit par une différence de pression, de concentration ou de température.

La membrane peut être naturelle, synthétique, neutre ou chargée plus ou moins épaisse, présentant une structure homogène ou hétérogène.

I.1 La membrane synthétique

Plusieurs techniques de préparation sont utilisées pour l'élaboration des membranes synthétiques de morphologie désirée à partir d'une grande variété de matériaux.

On distingue deux types de membranes en fonction de leur état:

- Membrane liquide.
- Membrane solide.

Dans notre cas nous nous intéressons aux membranes solides. Ces dernières se subdivisent en deux catégories : membrane symétrique et asymétrique.

- La membrane symétrique peut être non poreuse ou de porosité homogène.
- La membrane asymétrique présente une structure poreuse hétérogène, ou composite.

Un schéma des différents types de membranes est donné dans la Figure-I.1

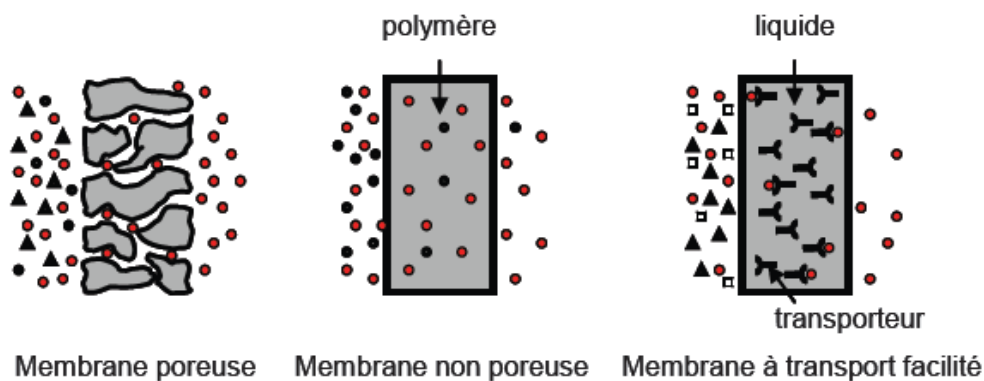


Figure-I.1 : Schéma des trois principaux types de membranes synthétiques [1].

Pour la membrane poreuse, la dimension des pores détermine en majeure partie ses Caractéristiques de séparation alors que le matériau membranaire, lui, est d'une importance cruciale en ce qui concerne sa stabilité chimique, thermique et mécanique du système. La membrane poreuse effectue une séparation par une discrimination en fonction de la taille des particules. Ce type de membrane est utilisé en microfiltration et ultrafiltration, sa sélectivité peut être contrôlée en fonction de la taille des espèces étudiées par rapport à la taille de ses pores.

I.2 Techniques de préparation

Toutes sortes de matériaux synthétiques peuvent être utilisées pour préparer des membranes. Le matériau peut être inorganique comme les céramiques, le verre, ou un métal, ou encore organique ce qui inclut une grande variété de polymères.

L'objectif est de mettre en forme le matériau au moyen de la technique la plus appropriée afin d'obtenir une structure de membrane ayant une morphologie adaptée à une séparation spécifique donnée. Un grand nombre de techniques est utilisé pour élaborer les membranes. Certaines de ces techniques permettent de préparer aussi bien des membranes organiques (polymériques) ou inorganiques. La technique utilisée dans le cas des polymères est "L'inversion de phase".

L'inversion de phase est un procédé par lequel un polymère passe de façon contrôlée d'un état liquide à un état solide. La solidification est souvent initiée par une transition d'un état en solution homogène à un état à deux liquides (démixtion liquide-liquide). A partir d'un certain état d'avancement de la démixtion, une des phases liquides (la phase dont la concentration en polymère est plus élevée) se solidifie de telle sorte qu'une matrice solide soit formée. En contrôlant l'amorçage de la transition de phase, la morphologie de la membrane peut être contrôlée pour obtenir des membranes poreuses ou non poreuses.

Le concept d'inversion de phase couvre une large gamme de différentes techniques comme l'évaporation lente du solvant, la précipitation thermique, la précipitation par évaporation contrôlée, la précipitation à partir d'une phase vapeur et la précipitation par immersion. Il est important de savoir que la majorité des membranes par inversion de phase sont préparées par la technique de précipitation par immersion.

1.2.1 Précipitation par évaporation lente du solvant

La technique la plus simple pour préparer des membranes par inversion de phase est la précipitation par évaporation lente du solvant. Dans cette méthode un polymère est dissous dans un ou plusieurs solvants [2] et la solution de polymère est déposée sur un support approprié poreux ou non poreux (plaque de verre ou textile). Le solvant est évaporé dans une atmosphère inerte, afin d'exclure toute trace d'eau, ce qui conduit à la formation d'une membrane dense homogène. Lorsque la solution polymère est étalée (Figure-I.2), l'évaporation de solvant va entraîner l'augmentation de la concentration en polymère jusqu'à ce que la solidification soit atteinte.

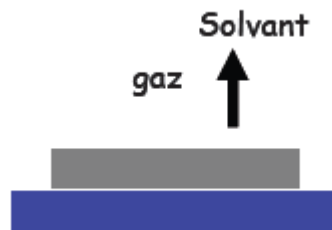


Figure –I.2 : Flux de matière lors d'une précipitation par évaporation du solvant.

1.2.2 Précipitation thermique

Ce procédé permet la préparation des membranes poreuses (fréquemment utilisées pour la microfiltration) à partir d'un système binaire constitué d'un polymère et d'un diluant. La particularité de cette technique repose sur le fait que le diluant a la propriété d'un solvant de polymère à température élevée et d'un non-solvant à basse température. Généralement, le diluant utilisé possède un haut point d'ébullition.

La solution mère est constituée de polymère homogène à température élevée. Cette solution est alors déposée sur un support et ensuite refroidie afin d'induire une séparation de phase et la solidification [3]. Le diluant, emprisonné dans la matrice polymère lors de la séparation de phase et la solidification, peut être éliminé par extraction par un autre solvant et ceci afin d'obtenir des membranes de microfiltration. Ce procédé porte le nom de procédé TIPS (Temperature Induced Phase Separation) (Figure-I.3).



Figure –I.3 : Flux de chaleur Q accompagnant un abaissement de température lors d'une précipitation thermique.

I.2.3 Précipitation par évaporation contrôlée

La précipitation par évaporation contrôlée a été beaucoup utilisée dans les années 90. Dans ce cas le polymère est dissous dans un mélange solvant / non-solvant [4]. Au cours de l'évaporation du solvant, la composition du système augmente en polymère et en non-solvant ce qui entraîne la précipitation du polymère conduisant à la formation d'une membrane asymétrique dense en surface avec une sous couche poreuse.

Pour cette technique, on utilise un solvant possédant une pression de vapeur saturante plus élevée que celle du non-solvant. Ainsi, lorsque la solution de polymère est étalée (Figure-I.4), l'évaporation du solvant conduit la composition du mélange dans une zone biphasique d'un diagramme ternaire. Il y a alors une séparation de phase ce qui permet d'obtenir une phase riche en polymère qui deviendra la matrice de la membrane et une phase pauvre en polymère qui constituera les pores de la membrane.

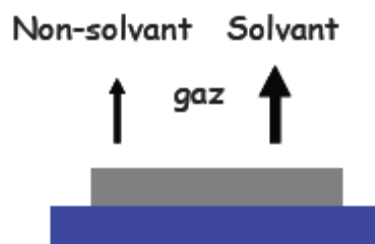


Figure-I.4 : Flux de matière à partir d'une solution polymère (polymère- solvant -non-solvant) lors d'une précipitation par évaporation contrôlée.

1.2.4 Précipitation par immersion

Cette technique a été proposée en 1962 par Loeb et Sourirajan pour l'élaboration de membranes asymétriques destinées à l'osmose inverse [5]. Elle permet d'obtenir des membranes constituées d'une fine couche dense en surface, comportant des macrovides appelés aussi doigts de gant eux même supportés par une sous structure poreuse. La structure de la membrane obtenue résulte de la combinaison d'un transfert de matière et d'une séparation de phase. Ce procédé est dans certain cas appelé procédé LIPS (Liquid Induced Phase Separation). De nos jours, la plupart des membranes commerciales sont préparées par cette technique. La précipitation par immersion consiste à déposer une solution de polymère (polymère-solvant) sur un support approprié puis l'immerger dans un bain de coagulation contenant un non-solvant ainsi le solvant va diffuser dans ce bain par contre le non-solvant diffusera dans le film. Après une période donnée, la solution devient thermodynamiquement instable et la démixtion a lieu d'où la formation d'un film solide avec une structure asymétrique.

Une représentation schématique de l'interface film / bain durant l'immersion est donnée dans la Figure-I.5.

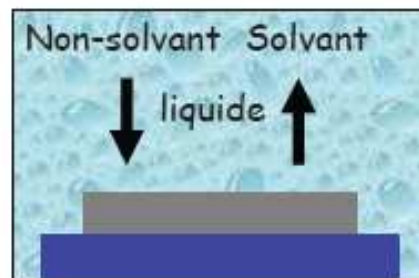


Figure –I.5 : Orientation des flux de matière (solvant et non-solvant) lors d'une immersion précipitation

1.2.5 Précipitation par phase vapeur

Cette méthode a été utilisée pour la première fois en 1922 par Zsigmondy et Bachmann [6]. Ils ont élaboré une membrane par exposition d'une solution d'ester de cellulose à l'air humide, il a été montré que le contrôle combiné de l'humidité relative et de la composition de la solution étalée permet de contrôler la structure finale.

Lors de l'application de cette technique, une solution constituée d'un polymère et d'un solvant est étalée puis placée dans une atmosphère contenant des vapeurs saturées en solvant (le même solvant) et en non-solvant. La concentration en solvant dans la phase vapeur est élevée ce qui empêche son évaporation à partir du film. La formation de la membrane est donc due à la pénétration du non-solvant dans le film déposé. Dans ce cas on obtient une membrane poreuse. Ce procédé est appelé procédé VIPS (Vapor Induced Phase Separation). Au cours de ce type de précipitation, l'échange entre le solvant et le non-solvant permet la précipitation (Figure-I.6). L'augmentation de la composition dans le cas d'une séparation de phases induite par une vapeur de non-solvant sera semblable à celle d'une simple précipitation par immersion avec des cinétiques beaucoup plus lentes [7].

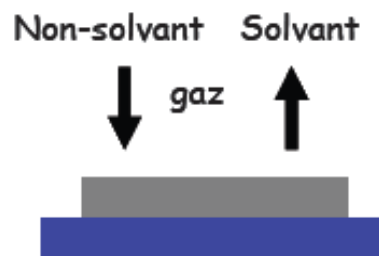


Figure-I.6 : Orientation des flux de matière (solvant et non-solvant) lors d'une précipitation par une phase vapeur de non-solvant.

Certaines équipes [6-8] se sont intéressées à l'effet de l'ajout d'additifs de nature diverse dans la solution polymère sur la structure et les propriétés des membranes. On peut par exemple citer les travaux de Wang et ses collaborateurs [8] où l'addition d'un non-solvant hydrophile approprié à une solution polymère hydrophobe permet le contrôle de la morphologie de la surface des membranes.

II. Polymères

Le choix du polymère joue un rôle important dans l'élaboration d'une membrane de point de vue stabilité mécanique. En effet, Le chlorure de polyvinyl(PVC) et les dérivés de la cellulose (le triacétate de cellulose : TAC, l'acétate proprionate de cellulose : CAP, et le tributyrate de cellulose :TBC) sont largement utilisés. Le PVC et le TAC sont particulièrement employés dans la préparation des membranes appelées membranes à sites fixes (FSM) ou membranes polymériques plastifiées (PPM) ou encore membranes polymériques à inclusions (PIMs) [9-12].

II.1 Cellulose et ses dérivés

II.1.1 Structure de la cellulose

La cellulose est un polymère naturel abondant dans la nature, elle constitue la structure principale de nombreux végétaux avec une teneur variant de 15 à 99% (Tableau-I.1)

Tableau-I.1 : Teneur en cellulose de quelques espèces végétales

Espèce végétale	Teneur en cellulose (en % de matière sèche)
Coton	95-99
Lin	70-75
Bambou, bouleau (bois), blé (paille)	40-50
Maïs	17-20

La cellulose est un polysaccharide de la série des β -D-glucanes (figure-I.7) son motif répétitif est la cellobiose, ce dernier est constituée de deux β -D-glucopyranoses dans leur conformation chaise liée par une liaison glycosidique β (1-4). L'extrémité réductrice du polymère correspond à l'unité glucose dont le carbone anomérique n'est pas lié à une autre unité glucidique. L'unité glucose située à l'autre bout de la chaîne cellulosique est appelée extrémité non-réductrice car le carbone anomérique est engagé dans une liaison glycosidique

$\beta(1-4)$, de ce fait il ne peut pas y avoir d'équilibre entre la forme hémiacétale et la forme aldéhyde.

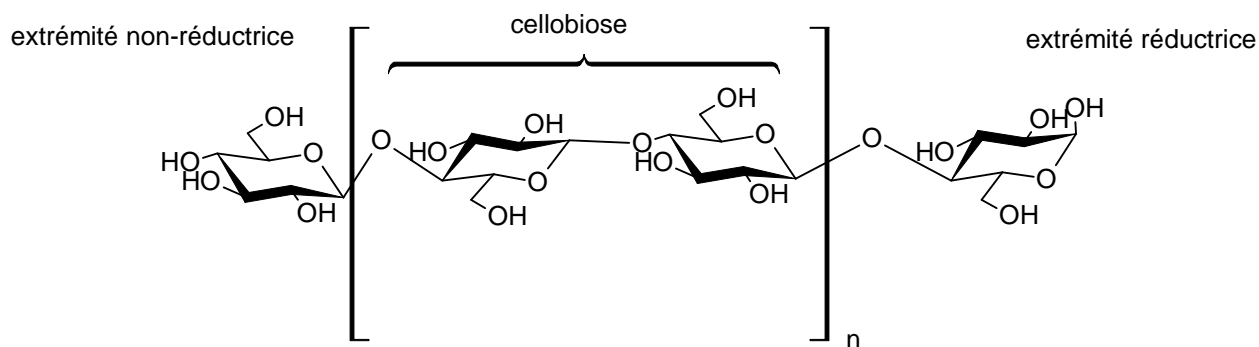


Figure-I.7 : Structure de la cellulose

En raison du grand nombre de groupements hydroxyles sur la chaîne, il existe de multiples possibilités de liaisons hydrogènes intermoléculaires, toutes ces contraintes font de la cellulose une molécule fibrillaire et partiellement cristalline. La cellulose existe sous plusieurs états polymorphiques, la détermination des ces états a été faite à partir des données des spectres de diffractogrammes (DRX), les deux formes les plus importantes de la cellulose sont la cellulose I correspondant à l'état naturel constitué de cristaux à chaînes parallèles, et la cellulose II obtenue par mercerisation de la cellulose native (traitement à la soude à 0.5M).

II.1.2 Réactivité de la cellulose

Les produits de réactions d'un polysaccharide de haut poids moléculaire tels que la cellulose, sont plus complexes que ceux d'un simple sucre comme le D-glucose. Une molécule de cellulose peut contenir 600 à 20.000 groupes hydroxyles, en effet les dérivés cellulosiques sont des produits de réactions partielles, il y aura toujours une certaine proportion d'hydroxyles non substitués et les propriétés de ces dérivés varieront tant avec le degré de

substitution qu'avec la distribution des substituant, cette distribution est orientée par deux facteurs :

- l'accessibilité, en solution toutes les unités de base sont supposées également accessibles et les dérivés cellulosiques préparés en solution seront plus uniformes que ceux obtenus par réaction sur la fibre solide. Dans le cas de la fibre, il est évident que seuls les groupes hydroxyles atteints par le réactif seront substitués, la réaction sera localisée à la surface extérieure de la fibre dans un milieu non mouillant et le nombre de substitution va augmenter si la surface interne est exposée par gonflement.
- Le deuxième facteur réside dans le fait que tous les groupes hydroxyles accessibles ne possèdent pas la même réactivité : en effet les trois groupes de l'unité de base diffèrent dans leur réactivité et les vitesses de réaction relative ne sont pas identiques avec différents réactifs. De même, la substitution d'un groupement hydroxyle influe sur la réactivité d'un hydroxyle voisin, ainsi au cours d'une acétylation à l'anhydride acétique, le groupe hydroxyle primaire réagit le plus rapidement tandis qu'au cours d'une éthérisation, c'est fréquemment l'hydroxyle en C-2 qui réagit en premier.

II.1.3 Dérivés de la cellulose

a- Alkali-celluloses:

L'action de solutions concentrées alcalines sur la cellulose à température ambiante donne des alcali-celluloses. Le procédé est appelé mercerisation. Ces alcali-celluloses servent d'intermédiaires dans la production des xanthates de cellulose, de la rayonne et de la cellophane.

b-Esters :

On retrouve dans la littérature un grand nombre de réaction d'estérisation de la cellulose avec nombreux acides, parmi les plus importants esters:

- les nitrates de cellulose : utilisés comme explosifs, plastiques, laques et adhésifs.
- les acétates de cellulose : la gamme industrielle de ces dérivés est très variée (plastique, films, rayones) de même que des esters mixtes : acétate-propionate, acétate-butyrate etc...

c-éthers :

Les éthers cellulosiques offrent une échelle de propriétés assez étendue suivant la position et la nature des substituants.

- l'éthyle cellulose employée comme films et plastique.
- le carboxy-méthyl cellulose par la présence du groupe carboxyle, il est utilisé essentiellement dans les résines échangeuses d'ions.

III. Nomenclature des membranes polymériques

Plusieurs appellations sont citées dans la littérature

Parmi elles, on retrouve :

- Les membranes polymériques à inclusion (MPIs) : cette nomenclature est basée sur le mécanisme de transport à travers une membrane dans laquelle le transporteur et le plastifiant sont retenus dans la matrice polymérique par des liens physiques (des interactions spécifiques de type de Van der Waals et/ou liaisons hydrogènes) [13-18].
- Les membranes polymériques plastifiées (MPP): cette appellation est donnée dans le cas où l'étude concerne le plastifiant utilisé [19,20].
- Les membranes polymériques à sites fixes (MSF): cette nomenclature est donnée dans le cas où le transporteur est fixé au support par un lien chimique (type liaison covalente) [21-23].

La technique de préparation est basée sur le processus de Sugiura et al [2], il consiste à dissoudre le polymère, le plastifiant ainsi que le transporteur dans un solvant organique donné, le mélange est ensuite porté à l'évaporation lente.

IV. Constituants des membranes polymériques à inclusions (MPIs)

IV.1 Plastifiant

Les chaînes moléculaires dans les membranes polymériques à inclusions (MPIs) sont maintenues entre elles par une combinaison de plusieurs types de forces d'attraction, telles que la force de Van der Waals, et des interaction polaires fortes localisées dans les sites polaires du polymère, ces chaînes rendent la membrane rigide et non-flexible avec une microstructure bien définie [24].

Le plastifiant a pour but de diminuer la température de transition vitreuse (Tg) du polymère, ce qui rend la membrane flexible et moins fragile. Le rôle du plastifiant est de pénétrer entre les chaînes du polymère en neutralisant les groupements polaires existant dans le polymère, il augmente la distance entre les chaînes polymériques ce qui diminue les forces

D'interactions spécifiques [25,26]. Il sert également de solvant pour le transporteur à l'intérieur de la membrane constituant ainsi le milieu de mobilité de ce dernier.

Il existe plusieurs types de plastifiants commerciaux (Figure-I.8) tels que le 2-nitrophenol octyl éther (2-NPOE), 2-nitrophenyl pentyl éther (2-NPPE), benzoate d'éthyle (EB), l'acide 2-ethoxy éthyle ester benzoïque (EEB), le dibutyl phtalate (DBPT), le tris (2-butoxy éthyl) phosphate (TBEP), l'éthyl phtalyl éthyl glycolate (EPEG), le dioctylphtalate (DOP), le dioctyl adipate (DOA), le polyoxy éthylène n-alkyl éther (POEs) ($R=C_nH_{2n+1}$), Tri (2-éthyl hexyl)phosphate (T2EHP)[27].

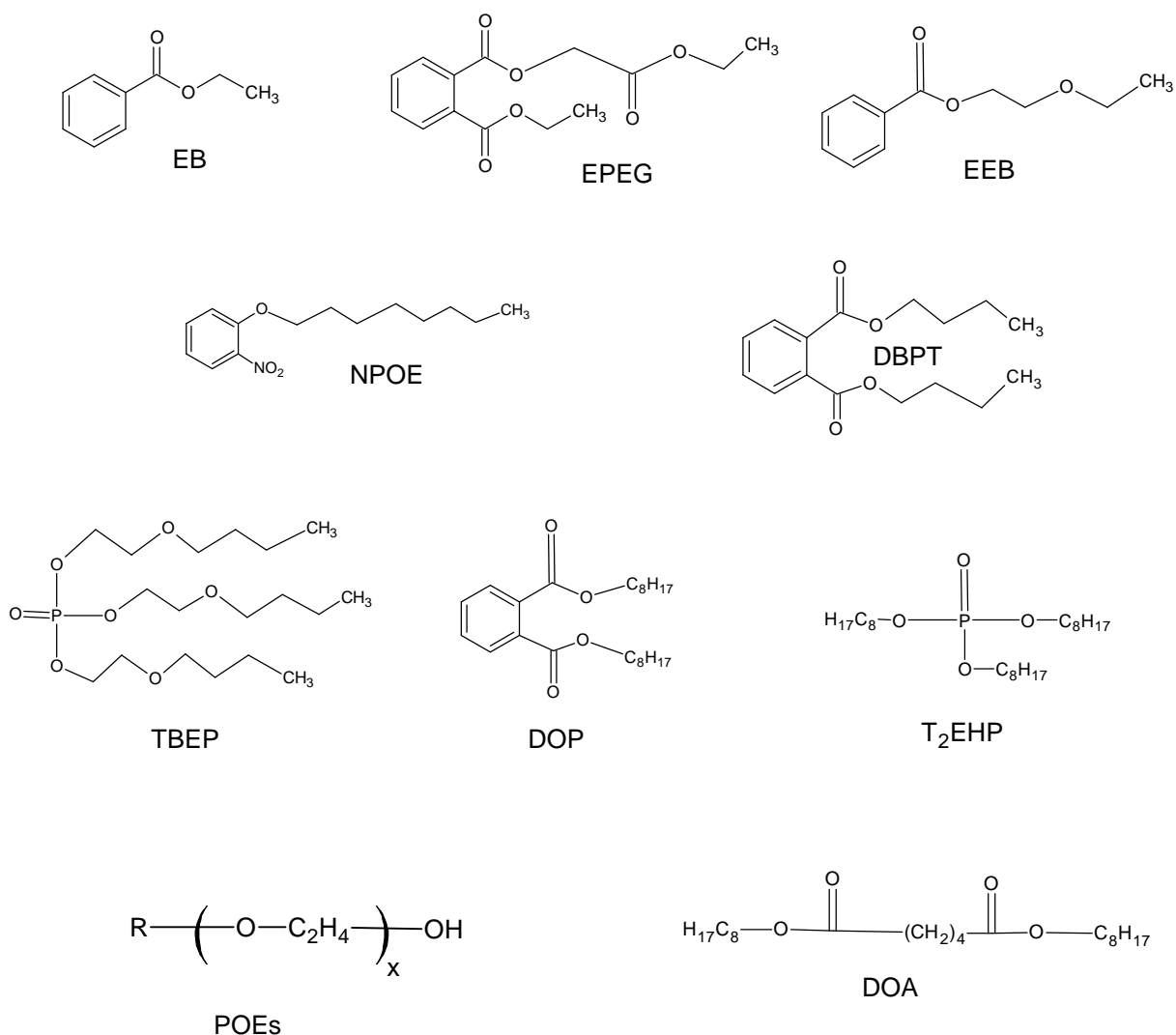


Figure-I.8 : Structure chimique des plastifiants

D'après les structures chimiques, nous constatons que la majorité des plastifiants présente des chaînes alkyles longues avec un groupement polaire qui lui permet de jouer le rôle de solvant comme le cas de 2-NPOE. La présence de groupement polaire et d'une chaîne alkyle rend le plastifiant compatible avec le support, en effet les chaînes polymériques du support interagissent avec le plastifiant. Il existe une balance entre le groupement polaire et non polaire au sein du plastifiant, en effet la longueur de la chaîne alkyle augmente l'hydrophobie du plastifiant, et en revanche l'augmentation de groupements polaires diminue sa viscosité et son hydrophobie [27].

Certaines propriétés physico-chimiques sont essentielles pour un plastifiant telles que:

- la bonne compatibilité avec le polymère de base (support).
- Volatilité faible (avoir un point d'ébullition élevé de l'ordre de 190°C en général).
- Viscosité faible.
- Constante diélectrique élevée.
- Solubiliser le transporteur.
- Insoluble dans l'eau.
- Liquide.
- Non toxique.
- Bonne résistance à la migration de la membrane.

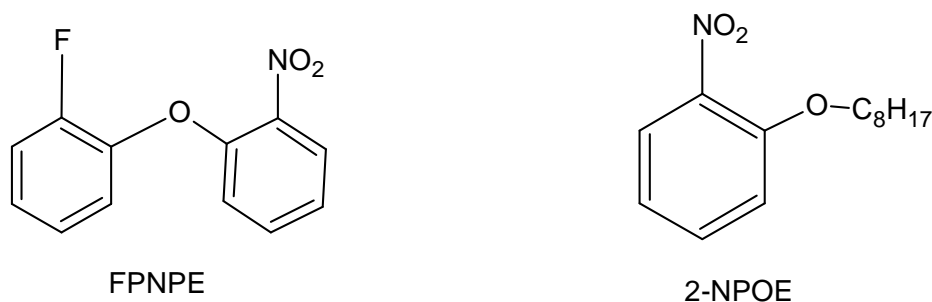
IV.1.1 Concentration du plastifiant

De nombreux auteurs rapportent que le flux du métal augmente avec l'augmentation de la concentration du plastifiant à l'intérieur de la membrane pour une concentration fixe en transporteur[27,28], seulement si cette concentration est très élevée le plastifiant va migrer à l'interface membrane/phase aqueuse, ce qui va créer une barrière vis-à-vis du transport des ions métalliques au sein de la membrane, de plus l'excès du plastifiant peut réduire significativement les forces mécaniques du film [29-30].

D'après Sugiura [26] et Fontas [31], il existe un seuil de concentration pour le plastifiant pour lequel le flux du transport des ions métalliques est maximum. Si la concentration dépasse le seuil la viscosité du système augmente ce qui défavorise le transport des ions.

IV.1.2 Nature chimique du plastifiant

De nombreux chercheurs se sont intéressés aux effets de la nature chimique du plastifiant sur le flux d'ions métalliques à travers les membranes polymériques à inclusions. Le 2-NPOE a été considéré comme l'un des meilleurs plastifiants pour ces performances. Une étude comparative entre le 2-fluoro phenyl 2-nitrophenyl ether (FPNPE) et le 2-nitrophenyloctyl ether (NPOE) réalisée par Tayeb et al [33] sur le transport du cadmium a montré que le flux est huit fois plus élevé dans le cas du 2-NPOE.



De même l'équipe de Scindia [34] a étudié l'effet de la nature chimique sur le flux des ions métalliques en utilisant plusieurs plastifiants (2-nitrophenyloctyl éther (2-NPOE), dioctyl phtalate (DOP), tris (2-éthyl hexyl) phosphate (T2EHP), dioctyl sebacate (DOS), bis (2-ethyl hexyl) terephthalate (DOTP)). Les résultats de cette étude ont montré que le flux le plus élevé a été obtenu avec le NPOE. Dans le cas de NPOE et de T2EHP, cette différence de flux peut être expliquée par la constante diélectrique qui est de l'ordre de 24 et de 4.8 respectivement malgré leur viscosité qui est comparable (11.1 et 13.1 cp). Des résultats similaires ont été obtenus par Huang et ses collaborateurs [35,36] où l'augmentation du constant diélectrique influe la polarité de la phase liquide de la membrane, ce qui réduit la résistance de la masse transférée de l'ion de la phase aqueuse vers la phase membranaire [36].

D'autres travaux [13] ont été réalisés sur la perméabilité et la sélectivité de transport des anions (SO_4 , SeO_4 , NO_3 , ReO_4) à travers les MPIs avec une série de plastifiant, il a été montré que plus la polarité du plastifiant diminue plus la perméabilité des anions diminue à l'exception du EPEG (Ethyl phtalyl éthyl glycolate). L'ordre de viscosité pour les plastifiants testés est de: EPEG>>>DBPT >NPOE>TBEP>EEB>EB.

La constante diélectrique et la viscosité du plastifiant influent sur la complexation (la balance association/dissociation) de l'ion métallique et son relargage à l'interface de la phase de réception, l'ordre du flux à travers les PPM est $\text{flux}_{\text{NPOE}} \gg \text{flux}_{\text{TEHP}} > \dots$ etc. Ces deux paramètres affectent la stabilité du complexe formé entre le transporteur et l'ion métallique à l'intérieur de la membrane.

Par ailleurs, l'effet de la viscosité sur le flux a été étudié par Fontas [31] avec des plastifiants: le O-NPOE, le O-NPPE (ortho nitro phényl penthyl éther), le bis (2-ethylhexyl)adipate(DOA) dont les valeurs de flux et de la viscosité sont données dans le Tableau-I.2 suivant [31]:

Tableau-I.2 : Valeurs de flux et de viscosité à travers des MPIs à base des plastifiants: O-NPOE, O-NPPE, DOA

	O-NPPE	O-NPOE	DOA
Flux ($\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$)	0.742	0.452	0.303
Viscosité (cp)	7.58	12.35	13.7

Visser [36] confirme les résultats décrits par Duffey [37] en déclarant que si la viscosité du plastifiant augmente, le flux du transport diminue par inhibition de diffusion.

IV.2 Transporteurs :

La recherche actuelle est orientée vers l'obtention des MPIs beaucoup plus performantes en augmentant le flux et en améliorant la sélectivité par l'introduction de nouveaux transporteurs dans leur élaboration. En effet, le rôle du transporteur est d'extraire l'espèce étudiée par complexation et assure ensuite son transport.

Plusieurs transporteurs ont été employés à l'échelle industrielle particulièrement dans l'hydrométallurgie [38,39]. Ces derniers peuvent être; basiques, acides, chélatants, neutres, macrocycles.

Le Tableau-I.3 ci-dessous regroupe les différentes familles des transporteurs employées lors de la préparation des MPIs :

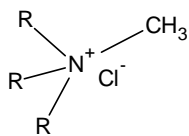
Tableau-I.3 : Différentes familles des transporteurs employés lors de la préparation des MPIs

Nature du transporteur	Exemple	Références
Basiques		
Amines quaternaires	Aliquate 336	[31,34,40-44]
Amines tertiaires	TOA, trialkyl amines,	[42,49-53]
Pyridine et ses dérivées	TOPNO (4-(1-n-tridiyl) pyridine N-oxyle)	[54-56]
Acides et chelatants		
Hydroxy-oximes	Lix 84-1	[32]
Hydroxy quinoline	Kelex 100	[57]
β -diketons	Benzoylacetone, dibenzoylacétone, benzoyl trifluoroacétate	[2]
Alkyl d'acides phosphoriques	D2EHPA, D2EADTPA	[58,60]
Acides carboxyliques	L'acide laurique, lasalocide A	[33,61,62]
Neutres		
Esters d'acides phosphoriques	TBP, DBBP	[63-65]
Macrocycliques	Ether couronnes et calixarènes DC18CB, BuOC18C6	[66-69, 72,73]

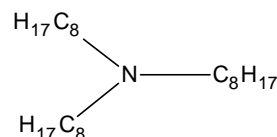
IV.2.1 Cas de transporteurs basiques

Les amines sont employées comme transporteurs telles que: tri-n-octyl amine (TOA) et 4-(1-n-tridiyl) pyridine N-oxyle (TOPNO) [55, 74,75]. Elles sont utilisées dans l'extraction des minéraux, des acides aminés et des sucres [76-79].

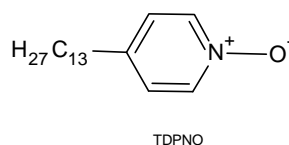
Dans le cas des amines quaternaires substitués, le transporteur agit comme échangeur d'ions à l'interface phase aqueuse/membrane.



Chlorure d'ammonium quaternaire (Aliquat)

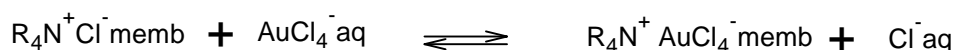


Tri-n -octyl Amine (TOA)

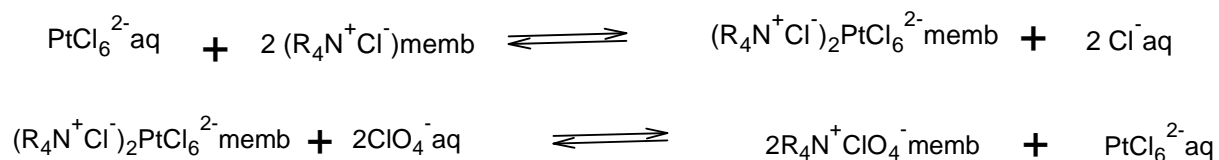


TDPNO

Dans de nombreux travaux, on retrouve l'Aliquat 336 ($R_4N^+Cl^-$) qui est une amine quaternaire utilisée comme transporteur. Argir poulos et al [41] ont étudié l'extraction de Au(III) en utilisant le PVC comme support et le chlorure de l'Aliquat 336 ($R_4N^+Cl^-$) comme transporteur (50% (w/w) d'aliquat 336). L'équation de transport proposée est:



Fantas et son équipe [31] ont décrit le transport du platine (IV) utilisant une membrane à base de TAC, l'Aliquat 336 comme transporteur et le NPOE comme plastifiant. L'équation de transport proposée est :



Dans le cas d'un transporteur faiblement basique la sélectivité des MPIs est faible alors que le rendement du transport est élevé [31].

IV. 2. 2 Cas de transporteur acides et chélatants

Parmi ces transporteurs, on retrouve les acides carboxyliques, les acides sulfoniques, les acides phosphoriques, les thio phosphoriques, les acides phosphoniques et phosphiniques :

Tels que : l'acide di(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinique (cyanex 282) (D2EHPA), l'acide versatique et naphthénique. Il existe aussi des transporteurs ayant des propriétés chélatantes tels que le (α -hydroxy oxime et le (β -hydroxyaryl oxime) (Lix), quinolines (Kelex 100) et β -dikétones (Figure-I.9).

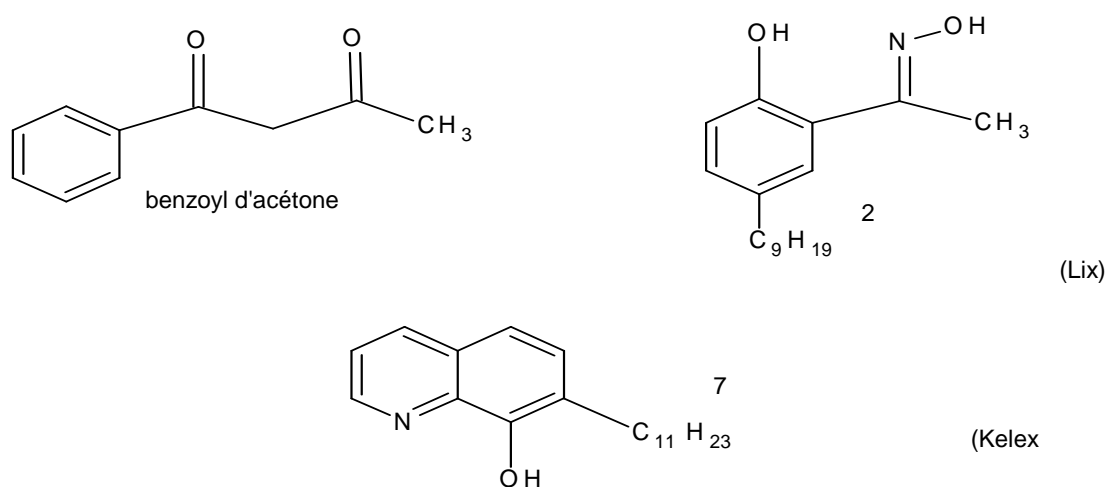


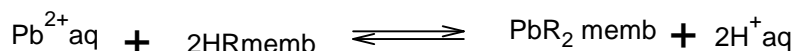
Figure-I.9 : Structure chimique des transporteurs

L'extraction et le transport des ions métalliques par un transporteur acide sont assurés par l'échange de l'ion métallique avec le proton du transporteur. En effet, le proton crée une force dérivante obtenue par la variation du pH entre les deux phases, se qui influe sur la sélectivité.

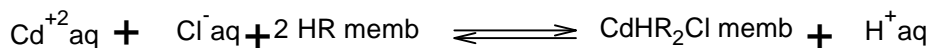
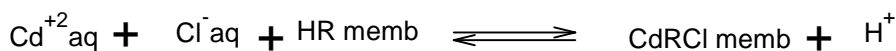
Le D2EHPA a été utilisé dans le transport des ions Pb(II) avec un ordre de flux de $3.5 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ où le pH est compris entre 2.95 et 3.85 dans la phase de réception [14].

Une grande sélectivité a été observée dans le transport du Pb(II) en présence de Cd(II) avec le Kelex (100) comme transporteur [57].

L'équation de transport du Pb(II) proposé est :

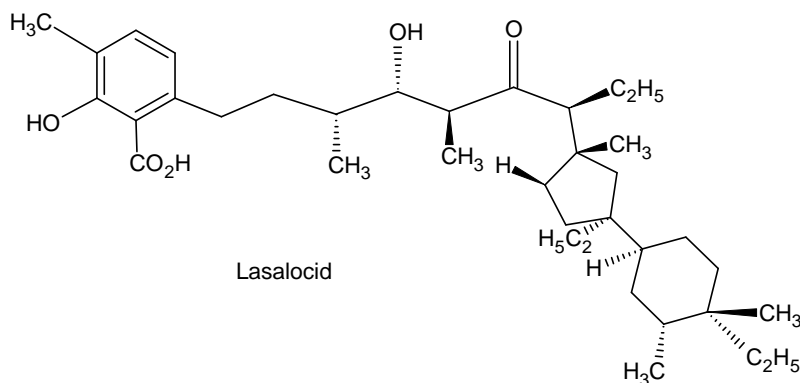


L'équation de transport du Cd(II) proposé est : dans ce cas deux complexes ont été envisagés :



Une autre étude de transport des ions métalliques (Pb(II), Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II)) a été rapporté [61] utilisant des transporteurs synthétisés tels que : l'acide lipophile de polyéther acyclique. Le pH de la phase d'alimentation est maintenu entre 4.5-5.5, le transport est pratiquement total pour le Pb(II).

Une étude comparative du transport du Cd(II) à travers une MPI et une MLS avec le lasalocid comme transporteur a été décrit dans la littérature par Tayeb et al [33].

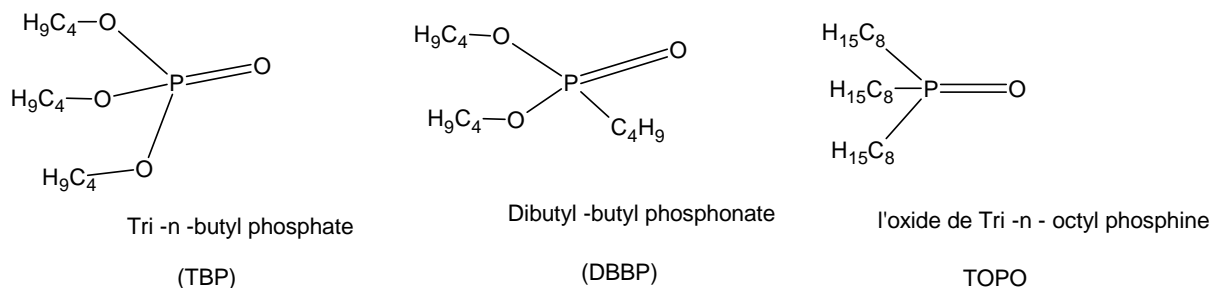


Le transport du Cd(II) augmente avec l'augmentation de la concentration en transporteur dans le cas de la MPI.

Walkowiak et al [42] ont étudié le transport des métaux alcalins à travers les MPIs contenant comme transporteurs les acides syn (alkyl)-dibenzo-16-crown-5-oxy acétique, le flux le plus élevé a été observé dans le cas d'une chaîne alkyle à neuf carbones [42].

IV.2.3 Transporteurs neutres

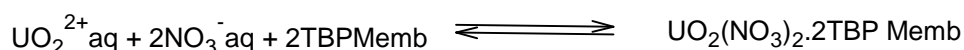
Plusieurs composés organiques neutres commerciaux sont employés comme transporteurs dans l'élaboration des membranes polymériques (PIM, PPM, FSM.....), parmi ces composés on retrouve le tri-n-butyl phosphate (TBP), l'oxyde de tri-n-octyl phosphine (TOPO), et le di butyl butyl phosphonate (TBBP).



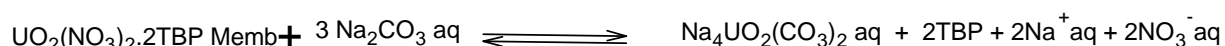
Le TBP et le TOPO sont largement utilisés dans l'extraction des actinides comme l'uranium, les lanthanides et le cérium [80]. Parmi ces transporteurs neutres, Nous pouvons citer le transport du nitrate d'uranyle utilisant les membranes à base de la TAC contenant de TBP comme transporteur [81,82].

Le mécanisme de transport proposé est le suivant :

Phase d'alimentation :



Phase de réception :



IV.2.4 Transporteurs macrocycliques

Les composés macrocycliques ont un intérêt particulier dans les applications des MPIs pour des séparations sélectives [83]. En effet la structure et les propriétés physico-chimiques des transporteurs influent sur le transport du soluté à travers les membranes.

Les transporteurs peuvent être des macrocycles tels que les éthers couronnes, calixarènes, cyclodextrines. Certains macrocycles présentent des cavités ou cages avec des sites de coordination d'où leurs propriétés extractantes ou complexantes.

De nombreux travaux de recherche rapportent l'utilisation des transporteurs macrocycliques dans les MPIs pour leur grande sélectivité à la complexation des ions métalliques et leur faible

solubilité dans l'eau. Les éthers couronnes et d'autres macrocycles semblables sont utilisés dans la complexation des alcalins, et des alcalino terreux.

On retrouve les MPIs contenant les macrocycles et les macromolécules dans l'étude du transport des éléments radioactifs et des métaux de transitions contenus dans les eaux usées.

Le transport de Ag(I) en présence d'autres métaux à travers une membrane polymérique à base de la TAC/NPOE avec une série de pyridino et bipyridino a été étudié [84]. Ces macrocycles présentent de fortes interactions et une grande sélectivité aux ions Ag(I).

La sélectivité sur le transport de Ag(I) comparée au transport d'autres ions a été observée par Kim et son équipe [82], utilisant des dérivés de l'éther calix[4] azacouronne et des polyéthers acycliques ayant des groupement terminaux (diamide et diamine)(C. Tableau-I.4).

La série des N-benzyle macrocycles sur la complexation des ions (Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I), Pb(II)) a été utilisée dans l'extraction par un système membranaire, ces macrocycles (D, Tableau-I.4) montrent une haute sélectivité pour le Ag (I) à travers la MPI à base de la TAC.

Une étude comparative du transport de Ag(I) et de Cu(II) a été décrite par Arous et ses collaborateurs [66] utilisant une série de macrocycles polyéthers de cryptants (E, Tableau-I.4) à travers une MPI à base de la TAC-NPOE. L'expérience du transport a montré que le flux est sextuple dans la MPI comparé au SLM. Ces auteurs ont étudié la structure de leur membrane par FTIR, DRX, DSC, ME à Balayage, nous signalons que ces membranes polymériques ont été nommées par ces auteurs membranes polymériques à sites fixes « Fixed Sites Membranes » (FSMs) actuellement nommées MPIs.

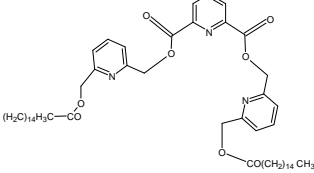
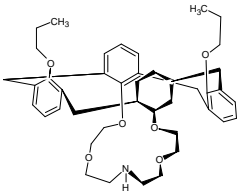
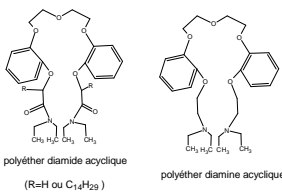
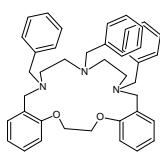
Une étude similaire [67,68] a été décrite dans la littérature utilisant des dérivées des éther couronne-6 (F et G, Tableau-I.4) pour le transport facilité de Ag(II), Cu(I) et Au(III) cette étude vise à comprendre les facteurs qui contrôlent les propriétés des MPIs.

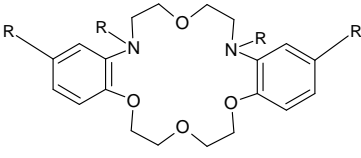
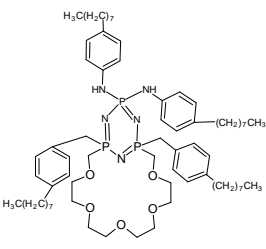
Aguilar et al [20] ont synthétisé une série des éthers diazadibenzocouronne (H, Tableau-I.4) utilisée dans le transport de Pb(II), de Cd(II) et de Zn(II), il a été montré que la membrane à base de TAC/2-NPOE avec les proportions (w/w) 22 % TAC, 71.6% NPOE et 6.4% en éthers diazadibenzocouronne est plus sélective dans le transport du Pb(II).

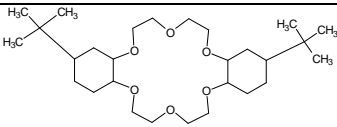
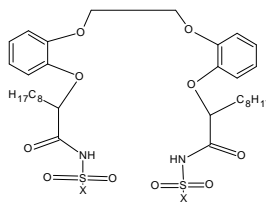
Ulewicz et al [72] ont étudié le transport des ions Cd(II), Zn(II), Cu(II), utilisant une membrane à base de la TAC et les dérivés de diphosphaaza-16-couronne-6 comme

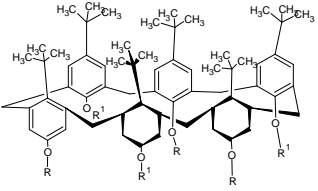
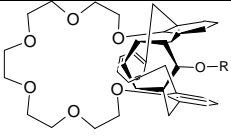
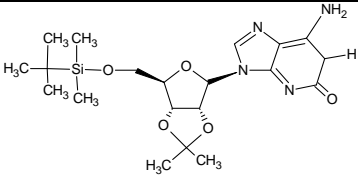
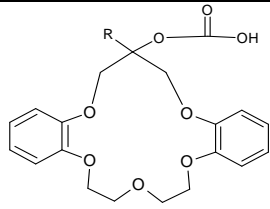
transporteur (I, Tableau-I.4), dans ce travail l'effet de l'acidité de la phase d'alimentation sur la sélectivité du transporteur a été étudié.

Tableau-I.4 : Les macromolécules et les macrocycles utilisés dans les MPIs comme transporteurs

Transporteur macrocyclique	Entité a transporté	Support Polymère/plastifiant	Références
 <p>A : pyridino et bipyridino-podands</p>	Ag(I)	TAC/2-NPOE	[56]
 <p>B : calix[4]arène</p>	Ag(I)	TAC/2-NPOE-TBEP	[82]
 <p>C</p> <p>polyéther diamine acyclique (R=H ou C₁H₂₅)</p> <p>polyéther diamine acyclique</p>  <p>macrocyle N -Benzylé</p> <p>D</p>	Ag(I)	TAC/-2NPOE-TBEP TAC/2-NPOE	[83]
E : dibenzo 18-couronne-6 (DC18C6)	Ag(I), Cu(II)	TAC/2-NPOE	[69]

F : dibenzo 18-couronne-6 (DC18C6)	Cu(II)	TAC/2-NPOE	[67]
G : dibenzo 18-couronne-6 (DC18C6), hexatiol-18-couronne-6 (HT18C6), dianza-18-couronne-6 (DA18C6), hexaza-18-couronne-6 (HA18C6).	Ag(I), Cu(II) Au(III)	TAC/2-NPOE	[68]
 <p>éthers diazabenzocouronne</p> <p>H</p>	Pb(II)	TAC/2-NPOE	[72]
 <p>I</p>	Zn(II), Cd (II), Cu (II)	TAC/2-NPOE	[85]
J : cyclodextrines (β -CD) polymères	Cu(II), Co, Ni, Zn	TAC/2-NPPE	[69,86]
K	Zn(II), Cu(II), picrate	TAC/ plastifiants	plusieurs [30,49]

 <p>di tert butylcyclohexano -18 -couronne -6</p> <p>L</p>	<p>Sr(II)</p>	<p>TAC/2-NPOE</p>	<p>[87]</p>
 <p>M</p>	<p>Ba(II)</p>	<p>TAC/PVC/2-NPOE</p>	<p>[88]</p>

 <p>1,3,5-triméthyl-2,4,6-tricarboxamide - p-tert butyl -calix[6]arène</p> <p>R = CH₂CO₂H et R¹ = CH₂CONEt₂</p> <p>N</p>			
 <p>1,3-bis (dodecyloxy) calix[4]arène -couronne -16</p> <p>O</p>	Cs(I)	TAC/2-NPOE	[12]
 <p>5-(tert-butyl diméthylsilyl) -2',3' -O-isopropylidène isoguanosine</p> <p>P</p>	Cs(I), Pb(II)	TAC/2-NPOE	[89]
 <p>R = C₃ - C₁₆ chaînes alkyles</p> <p>sym(alkyl) dibenzo -16 -couronne - 5 -oxyacide acétique</p> <p>Q</p>	Na(I)	TAC/2-NPOE ou 2-NPPE	[42]

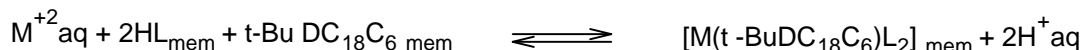
Un nouveau type de transporteur macrocyclique a été rapporté par Kozłowski et ses collaborateurs [85], ce macrocycle résulte de la polymérisation de la β -cyclodextrine avec les dérivés de l'anhydride d'alkenyl (nonyl et dodeceny) succinique (J, Tableau-I.4) ces oligomères cycliques synthétisés sont appliqués dans l'élaboration des membranes polymériques à base de la TAC/2-NPPE pour le transport de Cu(II), Co(II), Ni(II) et Zn(II). Ces auteurs suggèrent que le transport est dû à la formation de paire d'ions entre les groupements hydroxyles du Polymère et l'ion métallique.

Sugiura [69] a étudié le transport de Zn(II), et de Cu (II) utilisant une membrane à base de la TAC plastifiée par le 2-Nitrophényl-n-heptyl éther (2-NPHE) et contenant le transporteur bathophénon throline pour les ions zinc et le batho caproïne pour les ions cuivre (K,Tableau-I.4), le transport de zinc contre son gradient de concentration a été observé pour les solutions à base de nitrates et de chlorures.

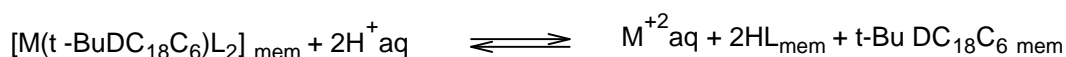
Le transport de Sr(II) utilisant des dérivés du cyclo hexa-18-couronne-6(t-BuDC18C6) comme transporteurs dans les MPIs à base de TAC/2-NPOE) a été décrit dans la littérature par Mohapatra et ses collaborateurs [30], le transporteur t-BuDC18C6 (L,Tableau-I.4) montre une forte sélectivité vis à vis du Sr(II) à partir d'une solution contenant 1M et 2 M d'acide nitrique alors qu'à partir de 3M d'acide nitrique le TAC s'hydrolyse .

Nazarenko et ses collaborateurs [49] ont étudié le transport de Sr(II) et de Pb(II) à partir d'une solution utilisant le DC18C6 dans le système TAC/2-NPOE. Les performances de ce type de membranes diminuent à cause du relargage du transporteur dans la phase aqueuse. Le problème de relargage a été résolu par l'utilisation d'un transporteur hydrophobe tel que le t-BuDC18C6, le mécanisme proposé est le suivant :

Phase d'alimentation :



Phase de réception :



HL : DNNS

Elshani et son équipe [87] ont synthétisé le di-(N-(X) sulfonyl carbamoyl) polyethers (M, Tableau-I.4), utilisé dans l'élaboration des membranes (TAC /PVC/2-NPOE), le transport compétitif à travers ces MPIs montre que le transport de Ba(II) par rapport aux autres ions alcalino-terreux est élevé.

Kim et al [88] ont décrit un nouveau transporteur appartenant à la famille des calix[6]arenes avec des fonctions acides (carboxylique et carboxamide) (N,Tableau-I.4), ce type de composés présente une haute sélectivité au transport de Ba(II) .

Aguilar et al [20] ont montré que la sélectivité de la membrane et le rendement du flux peuvent être optimisés en utilisant des macrocycles sélectionnés en fonction de la taille du cycle et des substituants.

Levitskaia et ses collaborateurs [12] ont synthétisé les calix[6]arenes-couronne-6 utilisé comme transporteur (O, Tableau-I.4) dans les membranes (TAC/2-NPOE) qui présentent une bonne sélectivité vis-à-vis du transport du Cs(I) parmi d'autres ions métalliques contenus dans une solution fortement acide (acide nitrique). Une étude comparative sur le transport du Cs(I) à travers les MPIs a été réalisée par Kim et ses collaborateurs [70] utilisant une série de calix[4]arenes-couronnes (calix[4]arene-couronne-6, calix[4]arene-couronne-7, calix[4]arène-couronne-8) comme transporteurs dans les MPI(TAC/2-NPOE /TBEP), il a été observé que le transporteur calix[4]arène-couronne-6 donne une bonne sélectivité au transport du Cs(I).

Cette sélectivité peut être expliquée par la complémentarité entre la cavité du transporteur et le rayon ionique de Cs(I).

Walkowiak et ses collaborateurs [42] ont étudié une série d'alkenyle dibenzo-6-couronne-5-oxy-acide acétique comme transporteur (Q, Tableau-I.4) dans le transport des métaux alcalins à travers des MPIs (TAC/2-NPOE/ 2-NPPE). Du fait de la présence de la fonction acide dans la structure du transporteur, le mécanisme de transport est régi par un transport couplé entre le proton et l'ion métallique. Le flux dépend de la longueur de la chaîne alkyle, le maximum a été observé avec le C9, la sélectivité vis-à-vis de Na⁺ s'avère meilleure comparée à celles des autres métaux alcalins pour ce type de transporteurs.

L'extraction des ions picrates a été décrite [69], la membrane utilisée est à base de PVC/NPHE et le DC18C6 comme transporteur, le gradient de concentration des ions de potassium à travers la MPI est la force motrice pour le transport de l'ion picrate contre son gradient de concentration avec un flux qui est de l'ordre de $5,7 \cdot 10^{-2} \mu \text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Le transport est maximum lorsque les deux phases alimentation/réception contiennent 10^{-4} M de picrate de potassium dans un milieu tampon à pH= 8.3, ces deux phases contiennent également du sulfate de potassium et de lithium à 0.5 M respectivement, pour cela il a été proposé le transport de paire d'ions avec le potassium comme contre des ions picrates à travers la MPI [69].

V. Les procédés membranaires [90]

Le processus intervenant lors d'une séparation par membrane se déroule à l'échelle moléculaire, ce qui le différencie des autres techniques telles que la décantation, la filtration, ou la centrifugation. Les procédés membranaires se distinguent par le type de membranes utilisées et la nature de la force motrice qui assure le transfert des espèces.

La force motrice peut être provoquée par un gradient de pression, de température, de potentiel chimique ou de potentiel électrique, l'expression générale du flux de transfert des espèces est donnée par la relation :

$$j = -L \frac{dF}{dX}$$

Où : F peut être soit : concentration, température, pression, champ électrique

L : constante.

Le Tableau-I.5 ci-dessous donne les expressions de flux de transfert en fonction de la nature de la force motrice.

Le Tableau-I.5 : Expressions de flux de transfert en fonction de la nature de la force motrice

Type de flux	Equation correspondante	Phénomène
Masse	$J_m = -D \frac{dC}{dX}$ (loi de Fick)	Diffusion
Volume	$J_v = -L_p \frac{dC}{dX}$ (loi de Darcy)	Perméabilité
Température	$J_t = -K \frac{dT}{dt}$ (loi de Fourier)	Conductivité thermique
Champ électrique	$J_e = -\frac{dE}{RdX}$ (loi d'Ohm)	Conductivité électrique

V.1 Procédés utilisant un gradient de pression

Ces procédés permettent de séparer les particules qui traversent la membrane. Le passage des particules (la taille de la particule est inférieure à celle des pores de la membrane) est provoqué par une pression supérieure à la pression osmotique, selon la porosité de la membrane et la pression appliquée, on peut distinguer :

- la microfiltration

- l'ultra filtration
- l'osmose inverse

V.2 Procédés utilisant une différence de température

La plupart des procédés membranaires sont iso thermiques. Quand une membrane est utilisée pour séparer deux phases ayant des températures différentes, il se produit alors un transfert de chaleur de la phase à haute température vers la phase à basse température, accompagné d'un transfert de matière.

V.3 Les procédés utilisant une différence de potentiel électrique

La force motrice prédominante est la différence de potentiel électrique appliquée entre deux électrodes séparées par une membrane. En combinant le caractère permsélectif des membranes échangeuses d'ions et la différence de potentiel électrique, les cations d'une solution ionique migrent vers la cathode et les anions vers l'anode.

V.4 Les procédés utilisant un gradient de concentration

Sous l'effet d'un gradient de concentration les solutés traversent la membrane en passant d'une solution concentrée vers une solution diluée jusqu'à égalité des potentiels chimiques entre les deux phases. La vitesse de passage est en fonction de la taille des molécules et du gradient de concentration, parmi ces procédés on cite:

- la séparation de gaz
- la pervaporation
- la dialyse

VI. Mécanisme du transport

VI. 1 Description du mécanisme de transport

En général, le transfert d'un soluté à travers une membrane polymérique à inclusion est le résultat d'une diffusion simple et d'un transport facilité. La diffusion simple est considérée

par la suite comme un phénomène négligeable par rapport au transport facilité. Ceci permet de proposer un mécanisme inspiré du modèle du double film [90] comprenant les étapes suivantes (Figure-I.10) :

- 1- diffusion du soluté dans la couche non agitée de la phase d'alimentation.
- 2- réaction entre le soluté et le transporteur à la première interface (formation du complexe : extraction).
- 3- diffusion du complexe (soluté-transporteur) dans la couche non agitée (stagnante) de la phase membranaire à la première interface.
- 4- diffusion du complexe (soluté-transporteur) à travers la couche non agitée de la membrane à la deuxième interface.
- 5- décomplexation du complexe (désextraction) et régénération du transporteur à la deuxième interface.
- 6- diffusion du soluté dans la couche non agitée de la phase réceptrice.

Plusieurs suppositions peuvent être envisagées :

- A une interface donnée les espèces chimiques sont liées par des relations d'équilibres.

Cette hypothèse est appliquée aux étapes 2 et 5.

- Du fait de la faible épaisseur des couches non agitées adjacentes à l'interface, la diffusion est régie par la 1^{ère} loi de Fick.

- La zone agitée de chaque phase fonctionne comme un réacteur parfaitement agité (homogénéité des concentrations à chaque instant).

Suivant le nombre d'espèces présentes dans le système, deux types de transport facilité sont à distinguer :

- le transport simple facilité
- le transport couplé

VI. 1. 1 Transport simple facilité

Dans le cas d'un transport simple facilité, la membrane est constituée d'un support organique qui contient un extractant-transporteur et la phase d'alimentation contient une seule espèce chimique. Le complexe (soluté-transporteur) formé à la première interface diffuse à travers la membrane jusqu'à la deuxième interface où l'espèce chimique est libérée dans la phase de réception. La présence d'un extractant-transporteur augmente la solubilité de l'espèce chimique dans la membrane polymérique favorisant la vitesse de transfert. Le transporteur

joue le rôle d'un catalyseur. Lorsque les concentrations dans les phases d'alimentation et réceptrice sont égales, le transfert s'arrête.

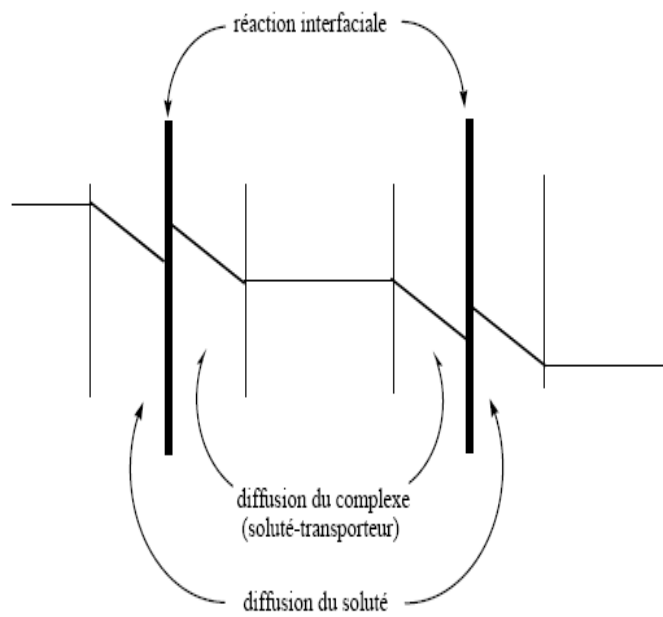
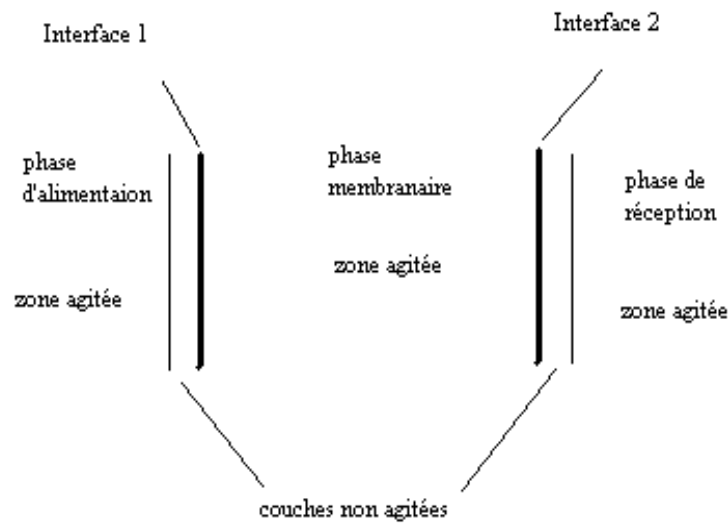


Figure-I.10: Description schématique du transport facilité à travers une membrane polymérique à inclusion

VI. 1. 2 Transport couplé

Dans un transport couplé, la phase d'alimentation contient deux solutés qui sont capables de former un complexe dans la phase membranaire. Deux cas sont à distinguer : le co-transport et le contre-transport.

VI. 1. 2. 1 Le co-transport

Le co-transport est observé lors du transfert d'une paire d'ion de type $(M^{m+}; mX^-)$. La paire d'ions est complexée et extraite réversiblement par un extractant-transporteur L (Figure-I.11). Dans chaque interface, l'équilibre s'écrit :



Ce type de transport s'applique aux ligands neutres, le cation est accompagné par un anion (contre ion). Le co-transport couplé est particulièrement intéressant lorsque la phase d'alimentation contient l'anion X^- provenant d'un sel MX. La force motrice du transport est la différence de concentration en X^- entre les deux compartiments. Dans ce type de transport, le cation et l'anion migrent dans la même direction. Dans ces conditions, le transport de l'ion métallique sous forme de MX peut devenir quantitatif.

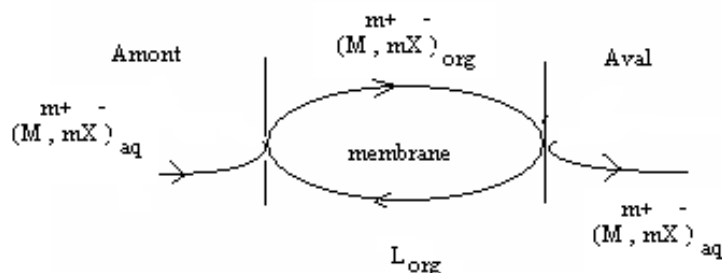
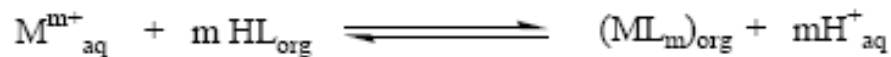


Figure-I.11 : Représentation schématique du principe du co-transport.

VI. 1. 2. 2 Le contre-transport

Lorsque la membrane contient un transporteur acide, le transport du cation se fait par échange cation-proton. Les directions du flux du cation et du proton sont inversées (Figure-I.12).

L'échange cation-proton a lieu aux deux interfaces suivant l'équilibre :



Le transport couplé est utilisé pour récupérer des métaux qui se trouvent dans des effluents industriels ou dans des eaux usées. La force motrice du transfert est ici le gradient de pH entre la phase alimentation (pH élevé) et la phase de réception (pH faible)

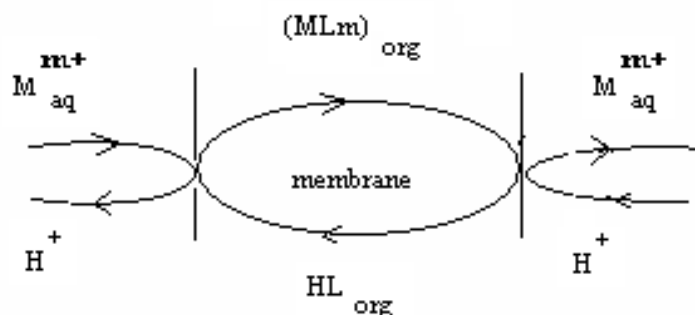


Figure-I.12 : Représentation schématique du principe du contre-transport

VII. Stabilité des MPIs

La raison majeure qui limite l'utilisation des membranes liquides supportées (MLSs) à l'échelle industrielle est leur instabilité liée à leur durée de vie généralement courte [91-95], d'où la motivation de développer de nouvelles membranes polymériques plus stables (MPIs). Dans les MLSs la force capillaire ou tension superficielle est le facteur qui assure l'interaction entre la phase liquide de la membrane (phase organique) et les pores du support [93, 94], cette force capillaire dite d'adhésion est relativement faible se qui peut impliquer la destruction de la membrane. Parmi les agents déstabilisants, nous pouvons citer les forces latérales, la

formation d'émulsion et le relargage de la phase liquide membranaire dû au flux osmotique [66-68].

Dans les MPIs, le transporteur, le plastifiant et le support sont maintenus ensemble constituant ainsi un film homogène (membrane). En effet, plusieurs études par FTIR [33,34, 70, 83] démontrent l'absence de liens covalents entre plastifiant, transporteur et le support (polymère), il a été montré que l'attraction se fait par des interactions secondaires de types liaisons hydrogènes, Van der Waals ou interactions hydrophobes, ces interactions s'avèrent plus fortes que celles des forces de capillarités ou tension superficielle, par conséquent les MPIs sont beaucoup plus stables que les SLMs. Ces dernières années, plusieurs chercheurs se sont penchés sur l'étude de la stabilité des MPIs par rapport aux MLSs, nous citons Kim et son équipe [70,83] qui ont étudié la stabilité des MPIs et les MLSs sous des conditions identiques. Dans le cas des MPIs, Le flux de transport reste constant durant 15 jours sans perte de constituants, avec les MLSs un relargage de ses constituants est observé après 2 jours de transport. Une autre étude de stabilité entre les MPIs et les MLSs a été réalisée sur une membrane utilisant l'aliquat 336 [34] comme transporteur, la MPI reste intacte pendant presque un mois d'utilisation alors qu'avec une MLS le même transporteur est relargué après 7 jours d'utilisation. Le Tableau-I.6 ci-dessous regroupe les résultats d'une étude de stabilité avec plusieurs types de MPIs. Rappelons que la stabilité des MLSs est évaluée par la perte de la phase organique (plastifiant, transporteur), et par les valeurs de flux dans le cas des MPIs.

Tableau-I.6 : La durée de vie dans les MPIs

MPIs (support/transporteur/plastifiant)	Durée de vie et performance de la MPI	Référence
TAC/Calix[6]arène/2-NPOE	- Diminution du flux après 30 Jours.	[88]
TAC/Calix[4]arène/2-NPOE	- Diminution du flux après 5 Jours	[98,99]
TAC/Lasalocid A/2-NPOE	- Pas de signe de détérioration ou perte de transporteur /plastifiant après 10 J, membrane stable après 10 mois de stockage à l'air	
TAC/Polyèther acyclique/2-NPOE-TBEP	Une légère diminution de flux après 15 J, mais pas de perte.	[83]
TAC/Calix[4]arène/2-NPOE	Une légère diminution de flux après 20 J,	[70]

	mais pas de perte	
TAC/Calix[4]arène/2-NPOE	Flux stable après 1 mois	[12]
TAC/DC18C6/2-NPOE	Diminution de flux après 100 J, mais pas de perte.	[96]
TAC/Aliquat 336/2-NPOE	Diminution de flux et perte de plastifiant et de transporteur après 30 J	[34]
TAC/Aliquat 336/T2EHP	Diminution de flux après 18 J	[34]
TAC/tBu-DC18C6/2-NPOE	Stable pour plusieurs semaines	[49]

Ces différentes études réalisées sur la stabilité confirment la résistance des MPIs au relargage du transporteur et du plastifiant d'une façon générale.

Plusieurs travaux récents s'intéressent à l'étude de la stabilité des membranes sous des conditions sévères. En effet, Gardner et ses collaborateurs [97] ont étudié la stabilité des MPIs pour une série de supports celluloses tels que : la triacétate de cellulose (TAC), la cellulose acétate Propionate (CAP), la cellulose acétate Butyrate (CAB), et le Cellulose Tri Butyrate (CTB). Cette étude a montré que la durée de vie de la membrane augmente avec la chaîne alkyle des dérivés celluloses, cependant sa perméabilité diminue. Celle-ci se dégrade par hydrolyse en milieu fortement basique après trois jours de fonctionnement (3M, KOH) par contre elle est beaucoup plus stable en milieu acide (3M, HNO₃), son hydrolyse ne commence qu'après 12 jours, les résultats similaires ont été obtenus par Levitskaia [12].

Les MPIs se présentent sous la forme d'un film solide où le transporteur reste à l'état quasi-liquide à l'intérieur, ce transporteur se trouve ainsi en contact avec la phase aqueuse (alimentation/réception). On peut considérer que l'hydrophobie et la mouillabilité à l'eau sont probablement les facteurs responsables du relargage du transporteur dans les deux phases [12, 41, 57]. Nazarenko et Lamb [49] ont enregistré une perte de transporteur DC18C6 d'une MPI à base de la TAC/2-NPOE.DNNS (l'acide de dinonylnaphtalenesulfurique), ce problème a pu être résolu en remplaçant le DC18C6 par un transporteur plus hydrophobe comme le t-Bu DC18C6 [49]. De même une membrane à base de la TAC/2-NPOE et le 1,3 bis-calix[4]arène couronne-6 comme transporteur est instable, elle se détériore après quelques cycles d'utilisation, alors que sa durée de vie peut dépasser un mois en remplaçant le 1,3 bis calix[4]arène couronne-6 par le 1,3 bis (dodecyloxy)-calix[4]arène-couronne-6 qui est beaucoup plus hydrophobe par la présence de chaîne dodecyle [12].

L'hydrophobie d'un transporteur et sa solubilité dans l'eau dépend fortement du pH des solutions des deux phases. On cite dans la littérature que la β -dicétone est relarguée dans une solution aqueuse à pH basique [2], en effet elle est soluble en milieu basique.

D'après Argiropoulos et al [41], le transporteur Aliquat 336 est relargué de la MPI à base de PVC après 10 jours sous le contact de l'eau, ce relargage diminue en présence de l'acide chlorhydrique (2,5 M), ce comportement du transporteur sous l'influence du pH s'explique par l'insolubilité de l'Aliquat 336 en milieu acide. Il est clair que la stabilité de la membrane est contrôlée par l'optimisation des conditions opératoires du transport [98,99].

VIII. Description des pollutions

VIII.1 Généralités

L'industrie a souvent privilégié les sites situés à proximité de cours d'eau (fleuves, rivières, torrents), d'un canal ou de la mer pour des raisons diverses : commodités de transport des matières premières et des produits finis, possibilité de faire accomplir à l'eau des tâches industrielles multiples et variées et possibilités de rejet des effluents. Pendant des dizaines d'années, les fleuves ont "hérité" des eaux résiduaires industrielles, déchets liquides résultant de l'extraction ou de la transformation de matières premières et de toutes les formes d'activités de production. Sans négliger les apports de l'agriculture et des rejets domestiques, les activités industrielles peuvent ainsi être considérées comme responsables d'une partie importante des polluants organiques et métalliques présents dans l'eau. La nécessité de réduire cette pollution n'est plus à discuter. Pour être dangereux, les polluants requièrent trois caractéristiques indispensables : toxicité, bioaccumulation et rémanence. Avant de nous intéresser à ces caractéristiques, nous allons dans ce qui suit rappeler quelques notions générales de toxicologie.

VIII.2 Notions de toxicité

La toxicologie est l'étude des effets défavorables des substances chimiques sur les organismes vivants. Elle englobe une multitude de connaissances scientifiques et s'intéresse à plusieurs activités (l'alimentation, les médicaments, l'environnement, etc...). L'évaluation de la toxicité se fait par des études qualitatives et quantitatives adéquates. Les essais les plus fréquemment utilisés concernent les toxicités aiguës et chroniques. La première est à l'origine d'une mort très rapide des êtres vivants. Elle sert souvent de point de départ des études de toxicité, car

elle fournit un minimum de connaissances. La deuxième résulte des effets néfastes qui apparaissent progressivement avec le temps (ex. troubles de la reproduction, du système nerveux et du métabolisme).

VIII.3 Pollution métallique

Désignés communément sous le terme "métaux lourds" bien que tous ne soient pas considérés comme tels, les micropolluants métalliques, présents dans l'eau sous forme d'électrolytes et généralement ciblés dans le cadre réglementaire, sont essentiellement le mercure (Hg), le cadmium (Cd), le plomb (Pb), l'argent (Ag), le cuivre (Cu), le chrome (Cr), le nickel (Ni) et le zinc (Zn). Ces éléments, bien qu'ils puissent avoir une origine naturelle (roches du sous-sol, minerais), proviennent essentiellement de la contamination des eaux par des rejets d'activités industrielles diverses (traitements de surface, galvanoplastie, hydrométallurgie, industries minière, chimique, pétrochimique, pharmaceutique, etc.), ils sont aussi issus des combustions (charbon, fioul) et des cendres. Cette pollution pose un problème particulier car les métaux et leurs sels ne sont pas biodégradables. En outre, certains se concentrent dans les tissus vivants et peuvent atteindre par le biais de la chaîne alimentaire des taux très élevés.

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de la chaleur et de l'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie. On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 g/cm³. Parmi l'ensemble des métaux présents dans les déchets ménagers et industriels et pouvant engendrer des effets toxiques sérieux tant pour l'homme que pour l'environnement, une attention particulière doit être portée au mercure, au cadmium et au plomb. Cependant, il ne faut pas oublier les autres métaux tels que l'aluminium, chrome, nickel, cuivre, étain, fer, manganèse et zinc. Même à l'état de traces, ils ont des effets toxiques sur l'homme qui sont à l'origine de troubles neurologiques, rénaux, cardiovasculaires, gastro-intestinaux, circulatoires, altérations osseuses, anémies, cancers, etc., mais aussi des effets écologiques plus ou moins marqués sur les organismes aquatiques supérieurs (poissons), les micro-organismes (protozoaires, bactéries) et le phytoplancton (algues microscopiques).

VIII.4 Les rejets industriels

Alors que les rejets domestiques présentent des caractéristiques peu variables, l'extrême diversité des activités industrielles engendre des rejets spécifiques, de composition hétérogène souvent fluctuante ce qui implique une investigation propre à chaque type d'industrie. Il est donc fondamental d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et l'organisation des circuits d'alimentation en eau de l'usine ainsi que des réseaux qui assurent l'évacuation de la production polluante. Même si un grand nombre d'industries se sont dotées de stations de traitements d'effluents spécifiques, l'essentiel des rejets consiste en des rejets directs, souvent appelés rejets naturels.

Selon le ou les types de fabrication, les activités industrielles génèrent des rejets polluants continus ou discontinus d'une extrême variété. Les eaux industrielles se différencient, en fonction de leur utilisation, en différentes catégories : eaux des circuits de refroidissement, eaux de lavages des sols et machines, effluents des services généraux et effluents de fabrication ou de procédé. Ces derniers sont souvent des liquides de composition très variée, chargés de matières minérales ou organiques, en solution ou en suspension, et dont certaines peuvent être toxiques. C'est pourquoi il faut leur porter une attention particulière.

Les effluents industriels peuvent être assez chargés en polluants et dépasser les valeurs limites imposées par la législation en vigueur. Comme nous venons de le voir, les normes de rejets sont spécifiques de l'industrie concernée, et donc très variables en fonction de l'activité industrielle.

VIII. 5 Contamination de l'eau

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexation, etc...) selon la nature du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres:

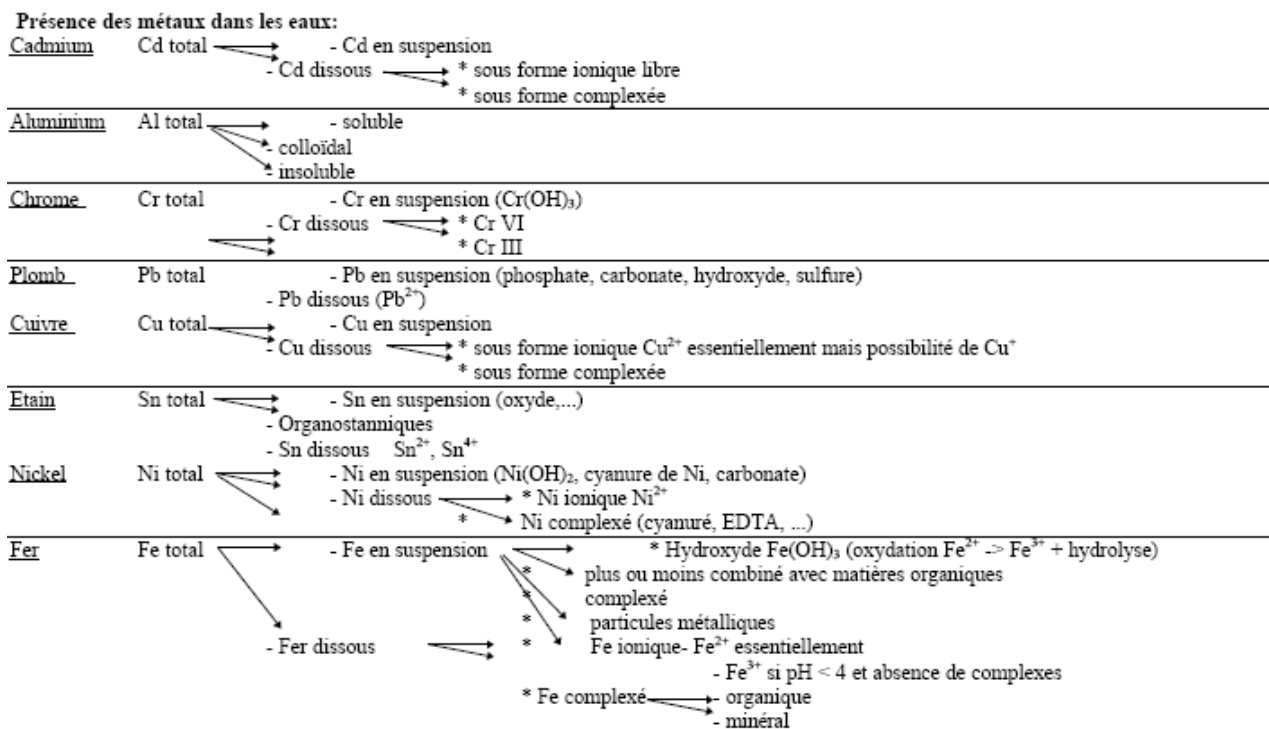
- la forme chimique initiale du métal,
- la perméabilité du sol et du sous-sol,
- la porosité du sol,

- le pH (en milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques).
- l'activité biologique: certains micro-organismes ont la capacité d'ingérer des métaux, alors que d'autres les solubilisent par acidogénèse,
- le potentiel redox du sol,
- la composition minéralogique du sol: il peut y avoir formation de composés,
- la teneur en matières organiques du sol(complexation des métaux par les substances humiques).

Les principales sources de contamination de l'eau sont les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges, l'utilisation de substances dangereuses pour l'eau, la navigation, etc.

Le Tableau-I.7 qui suit indique les différentes formes possibles pour les métaux dans l'eau.

Tableau-I.7 : Différentes formes possibles pour les métaux dans l'eau



VIII.6 Types de traitement

Face à des contraintes réglementaires de plus en plus sévères, la lutte contre la pollution industrielle s'est intensifiée. Les effluents doivent être alors soumis à des traitements

spécifiques pour satisfaire aux normes de rejet édictées par la législation. Face à ce problème, les industries sont obligées de dépolluer leurs effluents en utilisant des techniques efficaces mais avant tout économiquement avantageuses. Néanmoins, la pleine compétition internationale entre les industries a entraîné une rationalisation des investissements afin de limiter les coûts de construction et surtout l'entretien et l'exploitation des installations de traitement. On peut schématiser les différents procédés de traitements, selon l'origine (type d'industrie), la nature (organique ou minérale), et la forme de la pollution (soluble, colloïdale, et en suspension). Ces procédés peuvent être mis en oeuvre pour le traitement des rejets industriels en fonction des caractéristiques spécifiques des effluents et du degré d'épuration souhaité. Le choix du procédé à retenir doit faire intervenir des considérations d'ordre technique et économique. Par ailleurs, la solution choisie doit permettre des aménagements ultérieurs vu l'évolution rapide des techniques de traitement et une législation de plus en plus rigoureuse. Citons quelques procédés de traitement des rejets industriels :

La flottation est un procédé qui consiste à insuffler de l'air sous pression faisant remonter à la surface les espèces présentes sous forme colloïdale ou en suspension. Cette séparation est souvent facilitée par l'addition d'agents tensioactifs (collecteur, agent moussant).

La neutralisation des rejets industriels a deux objectifs : ramener les effluents acides et basiques dans une zone de pH compatible avec les conditions de rejet dans le milieu récepteur, puis transformer en composés insolubles les ions métalliques en solution, ce qui permet alors leur séparation ultérieure après décantation et filtration.

La précipitation est une méthode largement utilisée pour éliminer les composés polluants solubles, les plus souvent minéraux, présents dans les eaux. Ces polluants sont convertis en composés insolubles par ajout d'un précipitant en veillant à satisfaire les conditions physico-chimiques conduisant à une précipitation optimale.

L'électrodialyse est un procédé électrochimique qui permet, sous influence d'un champ électrique continu, d'extraire les espèces ionisées minérales ou organiques contenues dans une solution par migration au travers de membranes sélectives. Ces dernières sont des membranes échangeuses d'ions ne laissant passer que les cations ou les anions.

L'échange d'ions est une technique de purification dans laquelle les ions présents dans une solution sont éliminés par adsorption sur un matériau solide (résine) et remplacés par une quantité équivalente d'un autre ion émis par le solide. Lorsque les ions échangés sont de charge positive, la résine sera appelée cationique, et anionique dans le cas contraire.

L'adsorption physique est un phénomène de fixation de molécules à la surface d'un solide par des forces d'interaction faibles de type Van der Waals. Elle permet d'extraire un soluté

d'un solvant liquide ou gazeux. L'adsorption est généralement utilisée pour la rétention des polluants organiques en phase aqueuse ou le captage de polluants minéraux dans les gaz.

L'extraction liquide-liquide concerne essentiellement des contaminants minéraux (métaux notamment) en solution aqueuse, qui sont extraits par un solvant non miscible à l'eau. Il existe cependant certaines applications visant des contaminants organiques (phénols, éthanol ou acétone, par exemple). Parmi les applications de l'extraction liquide-liquide, on peut citer l'extraction du cuivre, du cobalt et du fer en milieu chlorhydrique par la triisocétylamine ou le tributylphosphate et celle du phénol des effluents de cokerie et des raffineries de pétrole par le diisopropyléther ou par le benzène.

L'extraction par procédés membranaires concerne essentiellement des contaminants minéraux (métaux) en solution aqueuse, qui sont extraits par des membranes liquides ou solides. Ces membranes représentent la phase organique qui sépare deux milieux aqueux, elles permettent la migration d'un soluté contenu dans la phase d'alimentation vers la phase de réception. Le transfert du soluté s'effectue par diffusion à travers la membrane sous l'effet d'un gradient de concentration entre les deux interfaces de la membrane. Les différents types de membranes liquides sont : membranes liquides épaisses, membranes liquides à émulsion, et membranes liquides supportées, ces dernières présentent de nombreux inconvénients tels que :

- Pour la membrane à émulsion, le problème est lié à la stabilité de l'émulsion, celle-ci doit être suffisamment stable pour permettre le transport.
- Dans le cas de la membrane liquide supportée où le support est une membrane solide poreuse, l'inconvénient principal est le lessivage de la phase organique qui affaiblit les propriétés de la membrane (flux et sélectivité) au cours de temps.

A fin de remédier à tous ces inconvénients, une nouvelle génération de membrane solide plus performante et plus stable a été initiée par Sugiura [2] et son équipe. Ce dernier type de membranes est préparé à partir d'un polymère comme support et d'une phase organique (transporteur/plastifiant) [98,99].

IX. Généralités sur les calix[4]résorcinarènes

IX.1. Introduction

Les calixarènes sont des macrocycles constitués de n unités phénoliques ($n = 4$ à 20) reliées entre elles par des ponts méthyléniques aux niveaux des positions ortho de la fonction hydroxyle. Ces macrocycles sont obtenus par condensation du formaldéhyde sur le phénol en milieu basique [100-102]. Un schéma général est représenté sur la figure-I.13.

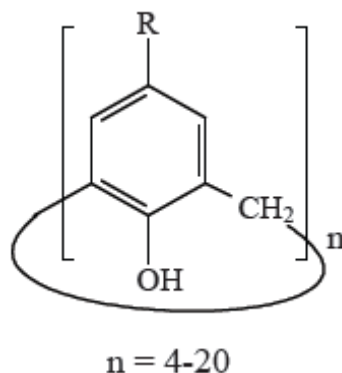


Figure-I.13 : Structure générale des calix[n]arènes

L'intérêt de ce type de macrocycles réside sur la possibilité de leur substitution tant sur la partie haute que sur la partie basse, conduisant ainsi à une très grande variété de composés.

Les calixrésorcinarènes sont des composés analogues aux calixarènes où le cycle benzénique comporte deux groupements hydroxyles.

Les calixarènes et les calixrésorcinarènes sont selon la classification de Cram et Steinberg [103], des métacyclophanes portant des groupements hydroxyles. Ces composés peuvent être préparés facilement en grande quantité avec des tailles de cycles souhaitées. Ils peuvent être fonctionnalisés aux niveaux des groupements hydroxyles et/ou des positions *para* des noyaux benzéniques [104].

IX.2. Historique

La première réaction de condensation du phénol sur un aldéhyde est décrite en 1872 par A. Von Baeyer. En effectuant plusieurs essais il obtient une résine phénolique dure et cristalline. En 1907, Baekeland déposa le brevet de fabrication de la bakélite obtenue après cuisson de la résine formée par condensation du phénol et du formaldéhyde en milieu basique [105]. La première tentative de condensation du formaldéhyde avec divers phénols para-alkylés, en

présence de soude aqueuse, fut effectuée en 1942 par Zinke et Ziegler [106]. Le but de cette opération était de synthétiser des polymères linéaires plus faciles à étudier que les produits de condensation du phénol. Ils obtiennent des composés insolubles pour lesquels ils proposent une structure tétramérique cyclique (Figure-I.14) [106].

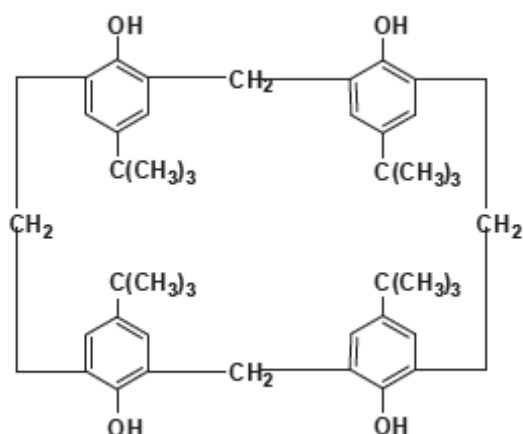


Figure-I.14 : Structure des produits de condensation p-alkylphénol/formol

En 1955, des expériences effectuées par Conforth et ses collaborateurs montrèrent que les produits décrits par Ziegler et al [106] étaient un mélange de deux composés, bien cristallisés avec des points de fusion différents dont les analyses physicochimiques montrent qu'il s'agissait d'oligomères cycliques. Ils leur attribuèrent alors une structure tétramérique cyclique et expliquèrent la différence de point de fusion par la diastéréoisométrie de ces composés (Figure-I.15).

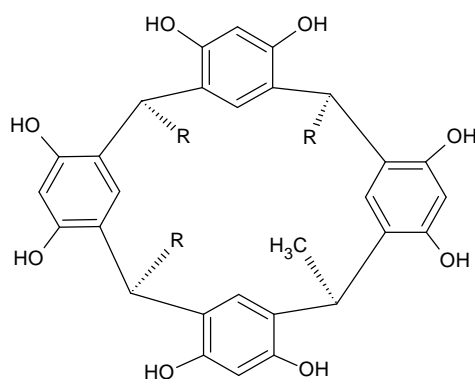


Figure-I.15 : 2,8,14,20-tetra-résorcine[4]arène

IX. 3 Nomenclature

Le préfixe « calix » provient du grec qui signifie vase et le suffixe « arène » indique la présence de noyaux aromatiques formant le macrocycle [107]. La nature d'un substituant et sa position sur le noyau aromatique sont spécifiées par des nombres et des termes appropriés. Par exemple le tétramère cyclique issu de la condensation du *p-tert*-butylphénol et du formol est appelé 5,11,17,23-tétra-*tert*-butyl- 25,26,27,28-tétra-hydroxycalix[4]arène. La nomenclature selon l'IUPAC est complexe et difficilement utilisable pour nommer ces molécules. Par exemple le *tetraméthylrésorcine*[4]arène :2,8,14,20-Tetra méthyl penta cyclo [19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}] octacos-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-dodecaen-4,6,10,12,16,18,22,24-octol (figure.I.16)

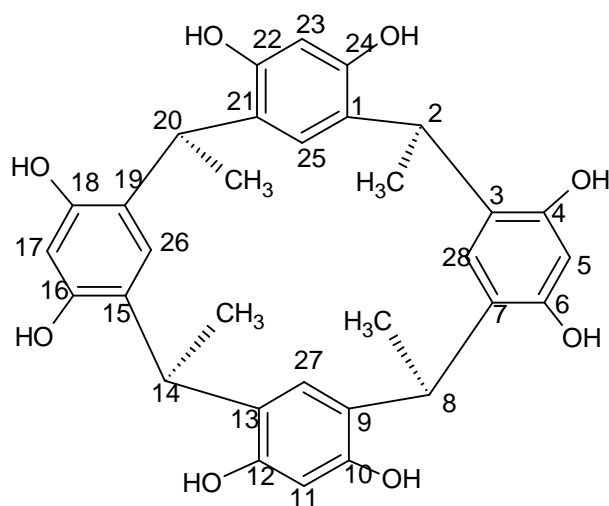


Figure-I.16 : Structure et numérotation de 2,8,14,20-Tetraméthylrésorcine[4]arène

IX.4. Isomères et formes spatiale du calix[4]résorcinarène

Les calix[4]résorcinarènes ne sont pas plans, ils peuvent exister sous différentes formes isomériques, en effet le cycle tétramère existe sous quatre formes isomériques, nommée : cis-cis-cis (rccc, r : représente le résorcinol), cis-cis-trans (rcct), cis-trans-trans(rcctt) et trans-cis-trans (rtct) (figure.I.17) , l'isomère rccc est le produit thermo dynamiquement stable, qui

est obtenu avec un rendement supérieur à 80% après prolongation du temps de la réaction (>10h).

Au début de la réaction l'isomère rctt (produit cinétique) est prédominant se transformant ensuite en produit thermodynamiquement stable (rccc).

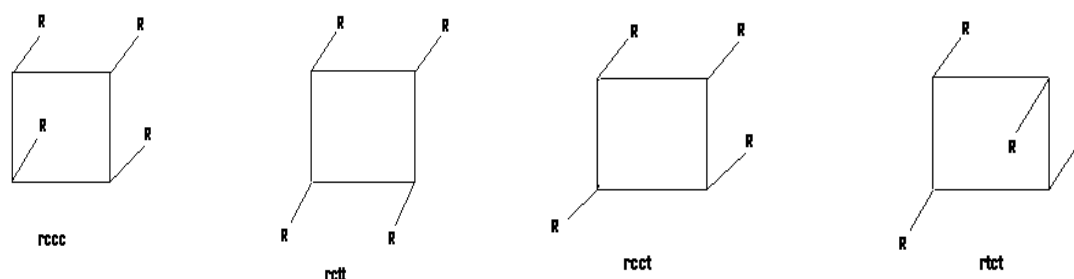


Figure-I.17 : Différentes formes isomériques du calix[4]résorcinaréne

En solution, les isomères rccc et rctt isolés existent sous différentes conformations. L'isomère rccc prend les conformations cône et bateau et l'isomère rctt prend la forme chaise (figure.I.18). En phase solide, la diffraction aux rayons X montre que la conformation cône est la plus stable dans le cas de l'isomère rccc.

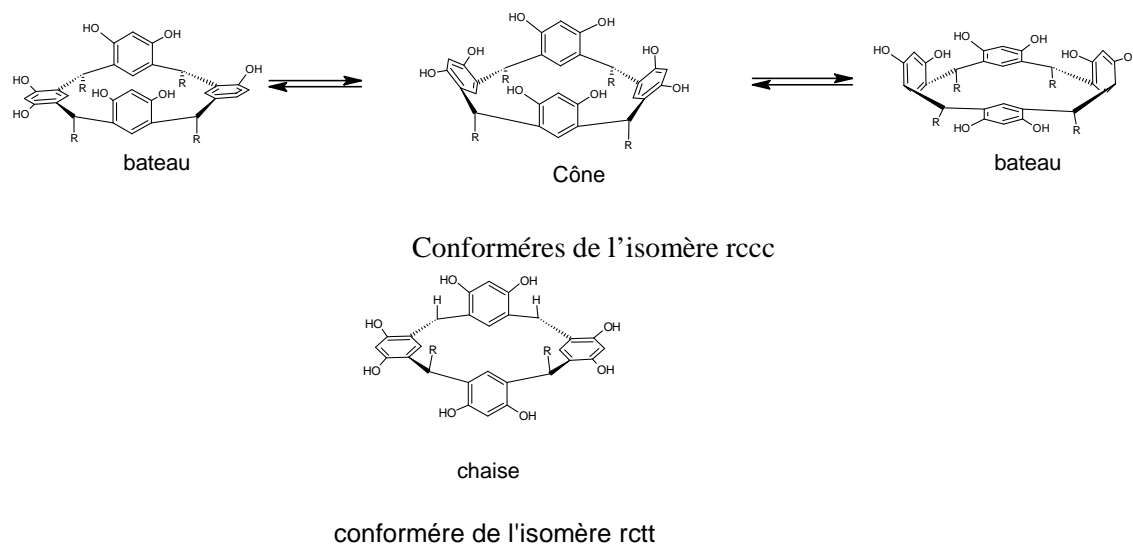


Figure-I.18 : Conformères observés pour les isomères rccc et rctt

Conforth [108] a suggéré que ces formes isomériques dépendent de l'orientation de chaque groupe aryle par rapport au plan moyen défini par les ponts méthyléniques, proposant ainsi quatre possibilités. Plus tard, Gutsche [109] les a nommées cône, cône partiel, 1,2-alternée et 1,3-alternée, respectivement.

La taille des substituants sur la partie basse est très importante au niveau conformationnel pour les calix[4]arènes. Des expériences de greffage de groupements de diverses tailles ont été réalisées afin de tester la mobilité des calixarènes correspondants. Il a été montré que le tétraméthyl [108,109], le tétraéthyl et le tétrakis(cyanométhyl)éthercalix[4]arène sont conformationnellement mobiles, tandis que le tétrapropylether [25] est conformationnellement rigide même à des températures élevées. Par conséquent, la substitution par des groupements plus gros que le groupe éthyle bloque la conformation des calix[4]arènes. Un autre phénomène très intéressant est que les calix[4]arènes partiellement étherifiés sont moins flexibles ce phénomène peut s'expliquer par l'existence de liaisons hydrogènes intramoléculaires, qui stabilisent la conformation cône.

Le nombre de conformations des calixarènes constitués d'unités phénoliques augmente rapidement en fonction de la taille. En considérant uniquement l'inversion de l'orientation des groupements phénoliques, le calix[4]arène et le calix[5]arène présentent quatre conformations, le calix[6]arène huit conformations et le calix[8]arène seize conformations.

IX.5. Propriétés de reconnaissance des calixarènes

La conception et la synthèse de nouveaux ligands pour la reconnaissance moléculaire continuent d'être un domaine en plein essor dans le domaine de la chimie supramoléculaire.

Les calixarènes, en particulier les calix[4]résorcinarènes, ont été largement utilisés pour la reconnaissance sélective des cations, des anions et de molécules neutres. Afin de moduler les propriétés de reconnaissance des calix[4]résorcinarènes, plusieurs études sont réalisées dans ce contexte et ont abouti à la fonctionnalisation des calix[4]résorcinarènes. Ces études réalisées en prévoient l'influence de la taille de l'hôte, la taille de la cavité calixarénique, la nature des substituants greffés [110] ainsi que le nombre de sites donneurs sur les propriétés complexantes des calixarènes.[111-114].

IX.5.1. Complexation des cations

Les calix[4]arènes, contiennent des atomes donneurs (oxygène) à caractère ‘dur’ favorables à la coordination des cations métalliques ‘durs’ tels que les cations alcalins et les alcalino-terreux. Toutefois, des complexes mononucléaires avec les cations alcalins sont plus stables avec les dérivés tétracétones ou tétraesters, et présentent une grande affinité pour le sodium [115]. Ces dérivés renferment des groupements carbonyles plus basiques que les dérivés esters et cétones. Pour les métaux de transition, la complexation a lieu sur des sites appropriés obtenus par l’incorporation d’atomes ‘mous’ tels que l’azote, [116,117] le soufre [118] ou le phosphore[119].

IX.5.2. Complexation des paires d’ions

Plusieurs études ont été faites pour montrer la réorganisation de la paire d’ions dans des récepteurs ditopiques à base de calixarènes[120-122]. Ces études mettent en évidence les sites de complexation du cation et de l’anion. La présence d’hydrogène dans un site favorise les interactions avec l’anion par l’établissement des liaisons hydrogènes. Du fait que l’anion soit en interaction avec le cation, ce dernier serait localisé au voisinage du premier.

IX.6 Synthèse des calix[4]résorcinarènes

La réaction de condensation des aldéhydes sur le résorcinol est réalisée au reflux de l’éthanol en présence de HCl concentré pendant plusieurs heures. Le rendement peut varier en fonction de l’aldéhyde étudié de 40-95% [117]. Le cyclotétramère se forme dans le mélange réactionnel après refroidissement, dans certains cas l’addition de l’eau est nécessaire à la précipitation du produit désiré [115].

Conclusion

Cette étude bibliographique nous a permis de préciser le contexte général de notre travail. Les principaux procédés d'élaboration des membranes polymériques ont été répertoriés et les procédures membranaires ont été présentées.

Une précipitation par évaporation lente du solvant semble bien adaptée pour l'élaboration des membranes polymériques lors de l'ajout d'un plastifiant à la formulation.

Dans notre cas, nous nous sommes intéressés aux procédés d'élaboration de membranes polymères par séparation de phase et plus particulièrement à la formulation de la solution polymère. De nombreux travaux sur les membranes utilisant divers plastifiants tels que les dérivés de N-phénylalkyl éther ont été largement décrit, par contre les systèmes impliquant des transporteurs tels que les calix[4]résorcinarénes sont très peu étudiés.

Notre objectif dans notre travail a été d'élaborer des membranes polymère à morphologie et performance contrôlées, en jouant sur les conditions de formulation, nous avons pour cela choisi des calix[4]résorcinarénes comme transporteur.

Nous pouvons par conséquent espérer comme retour à partir de ce travail ambitieux, l'obtention de résultats particulièrement innovants et ouvrant la porte vers une nouvelle famille de membranes séparatives et sélectives.

Ces travaux viseront également à développer une nouvelle génération d'additifs (plastifiants, transporteurs) utilisés dans la formulation de membranes préparées par séparation de phase.

Nous espérons également que ce travail contribuera à la compréhension des mécanismes de transport facilité à travers ce type de membranes polymères.

Bibliographie

- [1] Mulder, M. "Basic Principles of Membrane Technology." Kluwer Academic Publishers Dordrecht (1991), Cité par J.C. Aguilar, M. Sanchez-Castellanos, E. Rodriguez de San Miguel, J. de Gyves, Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier, *J. Membr. Sci* 190 (1) (2001) 107.
- [2] M.Sugiura, M.Kikkawa, S.Urita, Carrier mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate membranes, *J.Membr.Sci* 42 (1/2) (1989) 47.
- [3] G. T .Caneba, D.S. Soong. Polymer Membrane Formation through the Thermal-Inversion. Process, *Macromolecules* 12 (1985) 2538.
- [4] J. C .Jansen, M. Marialuigia, O.Cesare, M. Raniero, G. A Ranieri, E.Drioli, Rheological evaluation of the influence of polymer concentration and molar mass distribution on the formation and performance of asymmetric gas separation membranes prepared by dry phase inversion, *Polymer* 25 (2005)11366.
- [5] S. Loeb, S. Sourirajan, Sea Water Demineralisation by Means of an Osmotic Membrane, *Advances in Chemistry Series* 38 (1962) 117
- [6] R. Zsigmondy, W. Bachmann, Filter and Method of Producing Same. (1922) US patent number 341.
- [7] M. J. Han, D. Bhattacharyya, Phase transitions of polysulfone solution during coagulation, *J. Membr. Sci* 98 (1995) 191.
- [8] D.M. Wang, T.T. Wu, F.C .Lin, J.Y. Hou, J.Y. Lai, A novel method for controlling the surface morphology of polymeric membranes, *J. Membr. Sci* 169 (2000) 39.
- [9] J.S. Gardner, J.O. Walker, J.D. Lamb, Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes, *J. Membr. Sci.* 229 (1/2) (2004) 87.
- [10] C. Fontas, 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 (1–2) (2005) 96.
- [11] D.A. Lannon, E.J. Hoskins, Iiffe Books Ltd., London, 1965.
- [12] D.R. Raut, P.K. Mohapatra, S.A. Ansari, A. Sarkar, V.K. Manchanda, Selective transport of radio-caesium by supported liquid membranes containing calix[4]crown-6 ligands as the mobile carrier, *Desalination* 232 (2008) 262.
- [13] J.S. Gardner, Q.P. Peterson, J.O. Walker, B.D. Jensen, B. Adhikary, R.G. Harrison, J.D. Lamb, Anion transport through polymer inclusion membranes facilitated by transition metal containing carriers, *J. Membr. Sci.* 277 (1/2) (2006) 165

- [14] N. Bonggotgetsakul, M. Ashokkumar, R. W. Cattrall, S. D. Kolev. The use of sonication to increase extraction rate in polymer inclusion membranes. An application to the extraction of gold(III), *J. Membr. Sci* 365 (2010) 242
- [15] A. M. St John, R. W. Cattrall, S. D. Kolev, Extraction of uranium(VI) from sulfate solutions using a polymer inclusion membrane containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *J. Membr. Sci* 364 (2010) 354
- [16] J. D. Lamb, J. N. West, D. P. Shaha, J. C. Johnson, An evaluation of polymer inclusion membrane performance in facilitated transport with sequential membrane reconstitution, *J. Membr. Sci* (2010) 256
- [17] Youngsoo Cho, Chunlan Xu, Robert W. Cattrall, Spas D. Kolev, A polymer inclusion membrane for extracting thiocyanate from weakly alkaline solutions, *J. Membr. Sci* 367 (2011) 85
- [18] N Bayou, O Arous, M Amara, H Kerdjoudj, Elaboration and characterisation of a plasticized cellulose triacetate membrane containing trioctylphosphine oxide (TOPO): Application to the transport of uranium and molybdenum ions, *C. R. Chimie* 13 (2010) 1370
- [19] R. Tayeb, C. Fontas, M. Dhahbi, S. Tingry, P. Seta, Cd(II) transport across supported liquid membranes (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM) mediated by Lasalocid A, *Sep. Purif. Technol.* 42 (2) (2005) 189
- [20] J.C. Aguilar, E.R.D.S. Miguel, J.D. Gyves, R.A. Bartsch, M. Kim, Design, synthesis and evaluation of diazadibenzocrown ethers as Pb^{2+} extractants and carriers in plasticized cellulose triacetate membranes, *Talanta* 54 (6) (2001) 1195.
- [21] R.D.Noble, Generalized microscopic mechanism of facilitated transport in fixed site carrier membranes, *J.Membr.sci* 75(1992) 121.
- [22] P. Zhang, L.C. Yang, L. Li, Q.T. Qu, Y.P. Wu, M. Shimizu, Effects of preparation conditions on porous polymer membranes by microwave assisted effervescent disintegrable reaction and their electrochemical properties, *J. Membr. Sci* 362 (2010) 113
- [23] C.G Wu, M. I. Lu, H.J. Chuang, *Polymer* 46 (2005) 5929
- [24] J.K. Sears, J.R. Darby, *Technology of Plasticizers*, John Wiley & Sons, New York, 1982, p. 1174.
- [25] L. Mitiche, S. Tingry, P. Seta, A. Sahmoune, Facilitated transport of copper(II) across supported liquid membrane and polymeric plasticized membrane containing 3-phenyl-4-benzoylisoxazol-5-one as carrier, *J. Membr. Sci* 325 (2008) 605.
- [26] M. Sugiura, Silver(I) ion-selective transport across polymer inclusion membranes containing new pyridino- and bipyridino-podands, *Sep. Sci. Technol* 27 (2) (1992) 269.

- [27] R.S. Barshtein, G.A. Kotlyarevskii, *Plasticheskie Massy* (7) (1965) 13.
- [28] R.S. Barshtein, G.A. Kotlyarevskii *Plasticheskie Massy* (2) (1961) 57.
- [29] S.P. Kusumocahyo, T. Kanamori, K. Sumaru, S. Aomatsu, H. Matsuyama, M. Teramoto, T. Shinbo, Development of polymer inclusion membranes based on cellulose triacetate: carrier-mediated transport of cerium(III), *J. Membr. Sci* 244 (1/2) (2004) 251.
- [30] P.K. Mohapatra, P.N. Pathak, A. Kelkar, V.K. Manchanda, *New J. Chem.* 28 (8) (2004) 1004.
- [31] C. Fontas, 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 (1–2) (2005) 96.
- [32] J. de Gyves, A.M. Hernandez-Andaluz, E.R.D.S. Miguel, LIX[®]-loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport: 2. Optimization of the efficiency factors (permeability, selectivity, and stability) for LIX[®] 84-I, *J. Membr. Sci.* 268 (2) (2006) 142.
- [33] R. Tayeb, C. Fontas, M. Dhabbi, S. Tingry, P. Seta, Cd(II) transport across supported liquid membranes (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM) mediated by Lasalocid A, *Sep. Purif. Technol.* 42 (2) (2005) 189.
- [34] Y.M. Scindia, A.K. Pandey, A.V.R. Reddy, Coupled-diffusion transport of Cr(VI) across anion-exchange membranes prepared by physical and chemical immobilization methods *J. Membr. Sci* 249 (1/2) (2005) 143.
- [35] Y.Huang, C.H.Chen, J.K.Kuo, *Bull.Chem.Soc.* 64(1991)3059.
- [36] H.C.Visser, F.De Jong, D.W.Reinhout, Kinetics of carrier-mediated alkali cation transport through supported liquid membranes: Effect of membrane solvent, co-transported anion, and support, *J.Membr.Sci* 107 (1995) 267.
- [37] M.E. Duffey, D.F. Evans, E.L. Cussler, Simultaneous diffusion of ions and ion pairs across liquid membranes, *J. Membr. Sci* 3 (1) (1978)1.
- [38] G.W. Stevens, J.M. Perera, F. Grieser, Metal ion extraction, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* 2 (6) (1997) 629.
- [39] A.Gherrou, H.Kerdjoudj, Specific membrane transport of silver and copper as $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ and $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ ions through a supported liquid membrane using K^+ -crown ether as a carrier, *Desalination* 151(2002)87.
- [40] L. Wang, R. Paimin, R.W. Cattrall, S. Wei, S.D. Kolev, The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membrane, *J. Membr. Sci* 176 (1) (2000) 105.
- [41] G. Argiropoulos, R.W. Cattrall, I.C. Hamilton, S.D. Kolev, R. Paimin, The study of a membrane for extracting gold(III) from hydrochloric acid solutions, *J. Membr. Sci* 138 (2) (1998) 279.

- [42] W. Walkowiak, R.A. Bartsch, C. Kozlowski, J. Gega, W.A. Charewicz, B. Amiri-Eliasi, *J. Radioanal. Nucl. Chem* 246 (3) (2000) 643.
- [43] S.D. Kolev, R.W. Catrall, R. Paimin, I.D. Potter, Y. Sakai, *Anal. Chim. Acta* 413 (2000) 241.
- [44] J.Y. Xu, L.J. Wang, W. Shen, R. Paimin, X.G. Wang, The influence of the extraction behavior, *Sep. Sci. Technol.* 39 (15) (2004) 3527.
- [45] K.M. White, B.D. Smith, P.J. Duggan, S.L. Sheahan, E.M. Tyndall, Mechanism of facilitated saccharide transport through plasticized cellulose triacetate membranes, *J. Membr. Sci* 194 (2) (2001) 165.
- [46] J.A. Riggs, B.D. Smith, Facilitated transport of small carbohydrates through inclusion polymer membrane, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (11) (1997) 2765.
- [47] T.A. Munro, B.D. Smith, Facilitated Transport of Amino Acids By Fixed-Site Jumping, *Chem. Commun* 22 (1997) 2167.
- [48] M. Matsumoto, T. Takagi, K. Kondo, Separation of lactic acid using polymeric membrane containing a mobile carrier, *J. Ferment. Bioeng* 85 (5) (1998) 483.
- [49] A.Y. Nazarenko, J.D. Lamb, Ag⁺ ion-selective transport across polymer inclusion membranes (PIMs), *J. Inclusion Phenom* 29 (3/4) (1997) 247.
- [50] C.A. Kozlowski, W. Walkowiak, Study of the role of water in the transport of water and THF through hydrophilic membranes by pervaporation, *J. Membr. Sci* 226 (1/2) (2005) 143.
- [51] C.A. Kozlowski, W. Walkowiak, Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes, *Water Res.* 36 (19) (2002) 4870.
- [52] C. Kozlowski, M. Ulewicz, W. Walkowiak, Selective flotation of zinc(II) and lems of Mineral Processing, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 34 (2000) 141.
- [53] T. Hayashita, American Chemical Society, Washington, DC, 1996.
- [54] C. Kozlowski, 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, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 36 (2002) 115.
- [55] C. Bourget, B. Jakovljevic, D. Nucciarone, Stripping of copper from CYANEX® 301 extract with thiourea–hydrazine–sodium hydroxide solution, *Hydrometallurgy* 77 (3/4) (2005) 203.
- [56] J.D. Lamb, A.Y. Nazarenko, J.C. Uenishi, H. Tsukube, An evaluation of polymer inclusion membrane performance in facilitated transport with sequential membrane reconstitution, *Anal. Chim. Acta* 373 (2/3) (1998) 167.

- [57] J.C. Aguilar, M. Sanchez-Castellanos, E. Rodriguez de San Miguel, J. de Gyves, Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier, *J. Membr. Sci.* 190 (1) (2001) 107.
- [58] L. Bromberg, G. Levin, O. Kedem, Transport of metals through gelled supported liquid membranes containing carrier, *J. Membr. Sci.* 71 (1/2) (1992) 41.
- [59] M. Ulewicz, W. Walkowiak, J. Gega, B. Pospiech, Zinc(II) transport through polymer inclusion membranes with D2EHPA, *ARS Sep. Acta* 2 (2003) 47.
- [60] M. Resina, J. Macanas, J. de Gyves, M. Munoz, Zn(II), Cd(II) and Cu(II) separation through organic–inorganic Hybrid Membranes containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid or di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid as a carrier, *J. Membr. Sci.* 268 (1) (2006) 57.
- [61] S.C. Lee, J.D. Lamb, M.H. Cho, C.H. Rhee, J.S. Kim, Described the probable causes of liquid membrane instability, *Sep. Sci. Technol.* 35 (5) (2000) 767.
- [62] M. F. Paugam, J. Buffle, Comparison of carrier-facilitated copper(II) ion transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane, *J. Membr. Sci.* 147 (2) (1998) 207.
- [63] R. Bloch, Plenum Press, New York, 1970, pp. 171.
- [64] R. Bloch, A. Finkelstein, O. Kedem, D. Vofsi, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 6 (2) (1967) 231.
- [65] M.D. Ballinas, E.R. De San Miguel, M.T.D. Rodriguez, O. Silva, M. Munoz, J. de Gyves, extraction and transport of metals ion and small organic compound, *Environ. Sci. Technol.* 38 (3) (2004) 886.
- [66] O. Arous, H. Kerdjoudj, P. Seta, Comparison of carrier-facilitated silver (i) and copper (ii) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane, *J. Membr. Sci.* 241 (2) (2004) 177.
- [67] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, Preparation and characterization of polymeric plasticized membranes (PPM) embedding a crown ether carrier application to copper ions transport, *Mater. Sci. Eng C* 25 (4) (2005) 436.
- [68] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, 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 (2) (2004) 149.
- [69] M. Sugiura, Coupled transport of picrate anion through liquid membranes supported by a microporous polymer film, *J. Colloid Interf. Sci.* 81 (2) (1981) 385.

- [70] J.S. Kim, S.K. Kim, J.W. Ko, E.T. Kim, S.H. Yu, M.H. Cho, S.G. Kwon, E.H. Lee, Selective transport of cesium ion in polymeric CTA membrane containing calixcrown ethers, *Talanta* 52 (6) (2000) 1143.
- [71] P. Lacan, C. Guizard, P. Le Gall, D. Wettling, L. Cot, Facilitated transport of ions through fixed-site carrier membranes derived from hybrid organic-inorganic materials, *J. Membr. Sci.* 100 (2) (1995) 99.
- [72] M. Ulewicz, C. Kozłowski, W. Walkowiak, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 38 (2004) 131.
- [73] G. Arena, A. Contino, A. Magri, D. Sciotto, J.D. Lamb, Using functionalized calix[4]arene carrier in a PIM system, *Supramol. Chem.* 10 (1) (1998) 5.
- [74] R.S. Juang, H.C. Kao, Extraction separation of Co(II)/Ni(II) from concentrated HCl solutions in rotating disc and hollow-fiber membrane contactors, *Sep. Purif. Technol.* 42 (1) (2005) 65.
- [75] M.S. El Sayed, Uranium extraction from gattar sulfate liquor using aliquat-336 in a liquid emulsion membrane process, *Hydrometallurgy* 68 (1–3) (2003) 51.
- [76] K.M. White, B.D. Smith, P.J. Duggan, S.L. Sheahan, E.M. Tyndall, Mechanism of facilitated saccharide transport through plasticized cellulose triacetate membranes, *J. Membr. Sci.* 194 (2) (2001) 165.
- [77] L. Wang, R. Paimin, R.W. Cattrall, S. Wei, S.D. Kolev, The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membrane, *J. Membr. Sci.* 176 (1) (2000) 105.
- [78] J.A. Riggs, B.D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (11) (1997) 2765.
- [79] T.A. Munro, B.D. Smith, *Chem. Commun.* 22 (1997) 2167.
- [80] I.L. Jenkins, Solvent extraction chemistry in the atomic energy industry, *Hydrometallurgy* 4 (1) (1979) 1.
- [81] H. Matsuoka, M. Aizawa, S. Suzuki, Uphill transport of uranium across a liquid membrane, *J. Membr. Sci.* 7 (1) (1980) 11.
- [82] J.S. Kim, S.H. Yu, M.H. Cho, O.J. Shon, J.A. Rim, S.H. Yang, J.K. Lee, S.J. Lee, Macrocyclic carriers for separation of metal ions in liquid membrane processes a review, *Bull. Kor. Chem. Soc.* 22 (5) (2001) 519.
- [83] J.S. Kim, S.K. Kim, M.H. Cho, S.H. Lee, J.Y. Kim, S.G. Kwon, E. H. Lee, Macrocyclic carriers for separation of metal ions in liquid membrane processes a review, *Bull. Kor. Chem. Soc.* 22 (10) (2001) 1076.

- [84] J. Kim, T.H. Ahn, M. Lee, A.J. Leong, L.F. Lindoy, B.R. Rumbel, B.W. Skelton, T. Strixner, G. Wei, A.H. White, Metal ion recognition. *J. Chem. Soc, Dalton Trans.* (21) (2002) 3993.
- [85] C.A. Kozlowski, T. Girek, W. Walkowiak, J.J. Koziol, Application of hydrophobic β -cyclodextrin polymer in separation of metal ions by plasticized membranes, *Sep. Purif. Technol.* 46 (3) (2005) 136.
- [86] M. Sugiura, M. Kikkawa, Effect of plasticizer on carrier-mediated transport of zinc ion through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.* 22 (11) (1987) 2263.
- [87] S. Elshani, S. Chun, B. Amiri-Eliasi, R.A. Bartsch, *Chem. Commun.* (2) (2005) 279.
- [88] J.S. Kim, S.H. Lee, S.H. Yu, M.H. Cho, D.W. Kim, S.G. Kwon, E.H. Lee, *Bull. Kor. Chem. Soc.* 23 (8) (2002) 1085.
- [89] S.C. Lee, J.D. Lamb, M. Cai, J.T. Davis, Cs^+ and Ba^{2+} Selective transport through Inclusion and Bulk Liquid Membranes, *J. Inclusion Phenom Macrocyclic Chem.* 40 (1/2) (2001) 51.
- [90] O.Arous, Thèse de Doctorat, p: 51, 14 Juin 2005, USTHB, Alger.
- [91] A.M. Sastre, A. Kumar, J.P. Shukla, R.K. Singh, Improved techniques in liquid separations, *Sep. Purif. Meth* 27 (2) (1998) 213.
- [92] J. de Gyves, E.R. de San Miguel, Metal ion separations by supported liquid membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (6) (1999) 2182.
- [93] A.J.B. Kemperman, D. Bargeman, T. vandenBoomgaard, H. Strathmann, Encapsulation and membrane formation by interfacial polycondensation, *Sep. Sci. Technol* 31 (20) (1996) 2733.
- [94] N kouki, R Tayeb, R Zarrougui, M Dhahbi, Transport of salicylic acid through supported liquid membrane based on ionic liquids, *Separation and Purification Technology* 76 (2010) 8
- [95] C .Zidi, R .Tayeb, M .Ben Sik Ali, M. Dhahbi, Liquid–liquid extraction and transport across supported liquid membrane of phenol using tributyl phosphate, *J. Membr. Sci* 360 (2010) 334
- [96] A.J. Schow, R.T. Peterson, J.D. Lamb, Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers for use in cation separations, *J. Membr. Sci.* 111 (2) (1996) 291.
- [97] J.S. Gardner, J.O. Walker, J.D. Lamb, Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes, *J. Membr. Sci* 229 (1/2) (2004) 87.
- [98] N.Benosmane, G.Guediura, S.M.Hamdi, M.Hamdi, B.Boutemour, Preparation, characterization and thermal studies of polymer inclusion cellulose acetate membrane with calix[4]resorcinarenes as carriers, *Mater. Sci. Eng C* 30(2010)860.

- [99] N.Benosmane, S.M.Hamdi, M.Hamdi, B.Boutemour. Selective transport of metal ions across polymer inclusion membranes (PIMs) containing calix[4]resorcinarenes, *Sep.Purif.Technol* 65(2009) 211.
- [100] C. D. Gutsche, *Synthesis of Macrocycles: the Design of Selective Complexing Agents*, *Acc. Chem. Res*, 16 (1983) 161
- [101] C. D. Gutsche, *Calixarenes*, *Monographs in Supramolecular Chemistry*, Ed. J. F. Stoddart, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989.
- [102] D. R. Stewart, C. D. Gutsche, *organic chemistry, calixarenes, Diazoalkane-Carbonyl*, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 4136.
- [103] D. J. Cram, H. Steinberg, *Preparation and spectra of the paracyclophanes*, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5691
- [104] Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, J. Vicens, *Calixarenes*, 2001, Eds. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001
- [105] A. Knopp, L. A. Pilato, *Phenolic Resins*, Ed. Springer Verlag, Berlin, 1985
- [106] A. Zinke, E. Ziegler, *Ber*, 77 (1944) 264
- [107] C. D. Gutsche, R. Muthukrishnan, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 4905.
- [108] J. W. Conforth, E. D. Morgan, K. T. Potts, R. J. W. Rees, *Preparation of ethers with homogeneous structure*, *Tetrahedron*, 29 (1973) 1659.
- [109] M Funck, Daniel P. Guest, G. W. V. Cave, *Microwave-assisted synthesis of resorcin[4]arene and pyrogallol[4]arene Macrocycles*, *Tetrahedron Letters* 51 (2010) 6399
- [110] C. D. Gutsche, M. Iqbal, *Org. Synt*, 68 (1990) 234; (b) C. D. Gutsche, B. Dhawan, M. Leonis, D. Stewart, *Synthesis Procedures for p-tert-butylcalix[4]arènes*, *Org. Synth* 68 (1990) 238
- [111] P. Lhoták, M. Dudicč, I. Stibor, H. Petřčková, J. Sýkora, J. Hodačová, *Chem. Commun*, (2001) 731.
- [112] A. Grón, V. Csokai, G. Parlagh, I. Bitter, *Toupet Electrochemical reduction of calixarènes*, *Tetrahedron Lett* 43 (2002) 4135.
- [113] H. Akdas, G. Mislin, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fisher, *direct functionalization of the upper rim of the calixarènes*, *Tetrahedron Lett* 40 (1999) 2113.
- [114] M. N. Akieh, S.F. Ralph, J. Bobacka, A. Ivaska, *Transport of metal ions across an electrically switchable cation exchange membrane based on polypyrrole doped with a sulfonated calix[6]arene*, *J. Membr. Sci* 354 (2010) 162
- [115] J. Lang, H. Dvořáková, I. Bartošová, P. Lhoták, I. Stibor, R. Hrabal, *Tetrahedron Lett*, 40 (1999) 373.

[116] Y. Higuchi, M. Narita, T. Niimi, N. Ogawa, F. Hamada, H. Kumagai, N. Iki, S. Miyano, C. Kabuto, Synthesis and Crystal Structure of *p-tert*-Butylthiacalix[8]arene: A New Member of Thiacalixarenes, *Tetrahedron* 56 (2000) 4659.

[117] P. Rao, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fisher, *Chem. Commun.* (1999) 2169

[118] P. D. Beer, J. P. Martin, M. G. B. Drew, Calix(4)arene cryptand and new transition Metal Cations, *Tetrahedron*, 48 (1992) 9917.

[119] R. Ostaszwski, T. W. Stevens, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, synthesis of calixarene with acid catalysis, *Recl. Trav. Chim*, 110 (1991) 294

[120] H. Katagiri, N. Iki, T. Hattori, C. Kabuto, S. Miyano, New technique for preparation of calixarenes, *J. Am. Chem. Soc*, 123 (2001) 779.

Chapitre II

Synthèse des Calix[4]résorcinarènes et du Nitrophényloctanoate (2-NPOT)

I. Synthèse des calix[4]résorcinarènes

Le résorcinol est considéré comme matière première importante dans plusieurs domaines, pharmacie, agriculture, colorante. Une des réactions qui a été étudiée ces dernières années est sa condensation avec les aldéhydes aliphatiques et aromatiques pour l'obtention des calix[4]résorcinarènes appartenant à la famille des calixarènes.

L'intérêt de ces composés réside dans leur structure originale qui comporte des cavités de taille et d'hydrophobie différentes. Les techniques de synthèse des calix[4]résorcinarènes sont actuellement maîtrisées dans notre laboratoire par la méthode conventionnelle (chauffage classique) et non conventionnelle (chauffage par irradiation sous micro-ondes).

I.1 Synthèse de calix[4]résorcinarènes dans le mélange éthanol/HCl

Une série de calix[4]résorcinarènes a été synthétisée par voie conventionnelle selon le protocole expérimental de Hedidi et al [1]. La condensation des aldéhydes sur le résorcinol en milieu acide conduit à la formation de calix[4]résorcinarènes selon le mécanisme réactionnel suivant (Figure-II.1) :

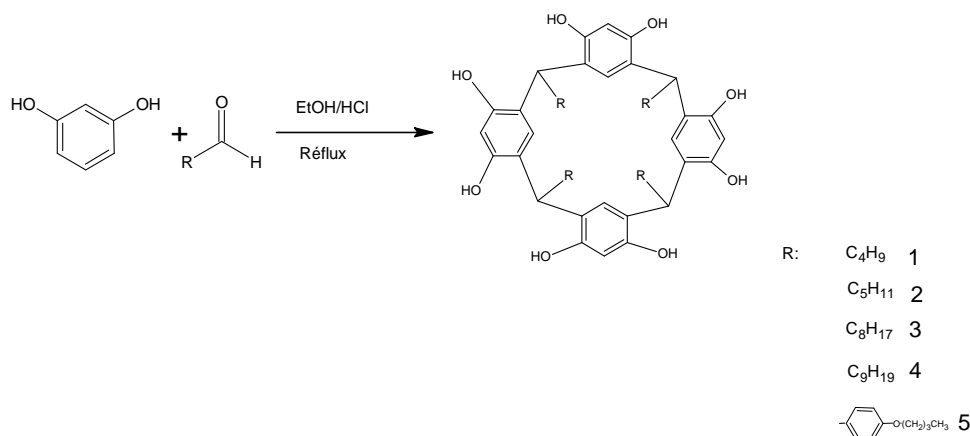


Figure-II.1 : Mécanisme réactionnel de formation des calix[4]résorcinarènes

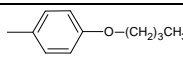
La formation de l'isomère cis-cis-cis (rccc) des chaînes aliphatiques R est confirmée par RMN [1].

Les calixrésorcinarènes 1-5 (figure-II.1) ont été obtenus à partir d'un mélange équimolaire du résorcinol et d'aldéhyde en présence d'éthanol et d'acide chlorhydrique concentré (2 :1). Le

mélange réactionnel est porté au reflux pendant dix heures, par addition de l'eau froide, un précipité se forme. Le produit obtenu est filtré lavé à l'eau plusieurs fois.

Dans le tableau-II.1 nous rapportons les rendements obtenus avec les différents aldéhydes, de même nous avons comparés nos produits synthétisés [2] avec ceux décrits par Hedidi et ses collaborateurs [1].

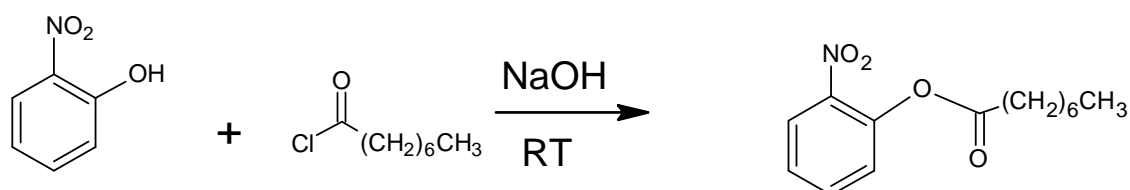
Tableau-II.1 : Produits synthétisés comparés avec ceux décrits par Hedidi et ses collaborateurs [1]

Composé	R	Rendement (%)	P _r (notre produit - celui de la référence [1])	CCM	Spectres UV/FTIR	Pureté évaluée par HPLC/temps de rétention t _r
1	CH ₃ (CH ₂) ₃	60	>300 - >300	Le même R _f	Identiques	98%, 2.96 min
2	CH ₃ (CH ₂) ₄	80	>300 - >300	//	//	97%, 2.93min
3	CH ₃ (CH ₂) ₇	78	283 - 280	//	//	98.45%, 2.86 min
4	CH ₃ (CH ₂) ₈	75	298 - 295	//	//	97.60% 2.81min
5		81	>300 - >300	//	//	98.56%, 2.95 min

II. Synthèse de 2-Nitrophényloctanoate(2-NPOT)

Le 2-Nitrophényloctylether (2-NPOE) est employé comme plastifiant dans de nombreux travaux de recherche dans la préparation des MPIs [3-5]. Etant dans un laboratoire de synthèse organique, nous avons pensé à synthétiser notre propre plastifiant à moindre coût et dont les caractéristiques physico-chimiques sont proches de celles d'un plastifiant ordinaire (2-Nitrophényloctylether).

L'action du chlorure d'octanoyle sur le 2-Nitrophénol en milieu basique à froid conduit à la formation du 2-nitrophényloctanoate (2-NPOT), selon la réaction suivante :



Après l'extraction au chloroforme, nous avons récupéré un produit liquide jaune.

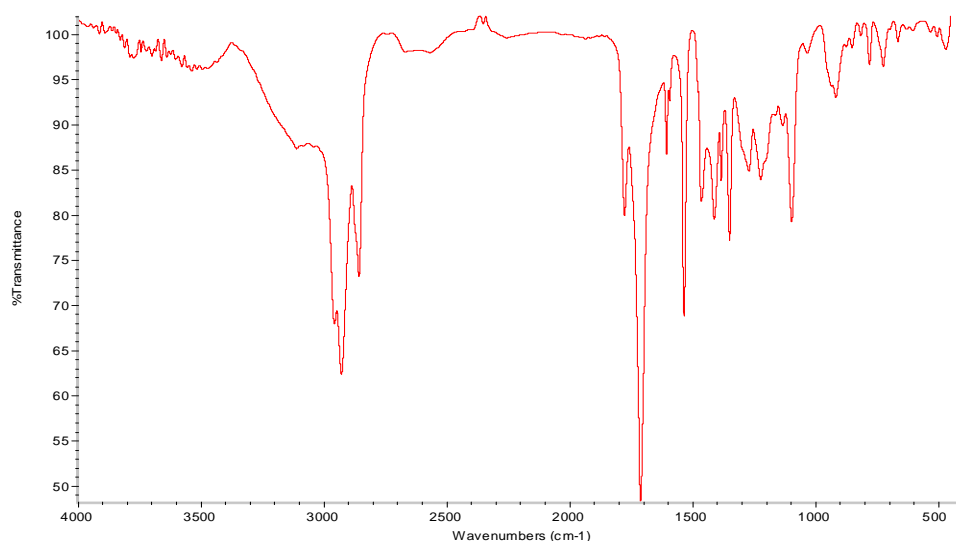
II.1 Caractérisation du 2-nitrophényloctanoate

Le 2-nitrophényloctanoate est caractérisé par différentes techniques : FTIR, Masse, RMN ^1H , RMN ^{13}C . La pureté de produit a été évaluée par CCM et GC (>98%).

Par la suite Nous avons déterminé les propriétés physico-chimiques du plastifiant tels que: le point d'ébullition, la densité, l'indice de réfraction, la constante diélectrique, et la viscosité.

II.1.1 Caractérisation du (2-NPOT) par spectroscopie FTIR

Le spectre FTIR du 2-nitrophényloctanoate (figure-II.2) montre une bande d'absorption à 3000 cm^{-1} qui confirme la présence de la chaîne hydrocarbonée aliphatique, de même la bande d'absorption caractéristique de la fonction ester apparaît à 1738 cm^{-1} . Le pic à 1542 cm^{-1} correspond à la fonction Nitro (NO_2). L'absence d'absorption dans le domaine allant de $3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ confirme l'estérification de la fonction alcool. La spectroscopie FTIR confirme la structure de 2-nitrophényloctanoate



Figure–II.2 : Spectre FTIR de la 2-NPOT

Tableau-II.2 : bandes principales observées sur le spectre FTIR du 2-NPOT

Bande d'absorption (cm^{-1})	Attribution
2960	C-H (- CH_3 Heptyl)
2870	C-H (- CH_2 - Heptyl)
1738	C=O
1710	O-C=O

1542	-NO ₂ (sym)
1503	(C=C) _{Ar}
1070	-NO ₂ (asym)
913	C-H

II.1.2 Caractérisation du (2-NPOT) par spectrométrie de masse

Le pic moléculaire relativement faible apparaissant à $m/z=265$ confirme la formule brute C₁₄H₁₉O₄N, l'ensemble des fragmentations ont des intensités faibles, sauf des pics avec des intensités importantes à 127, 57, 43, résultant de la perte des fragments comme l'illustre le schéma ci-dessus :

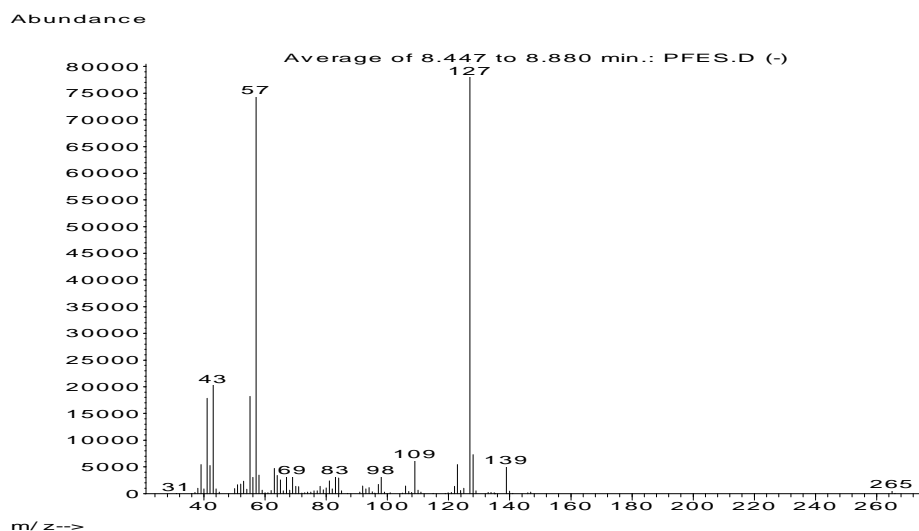
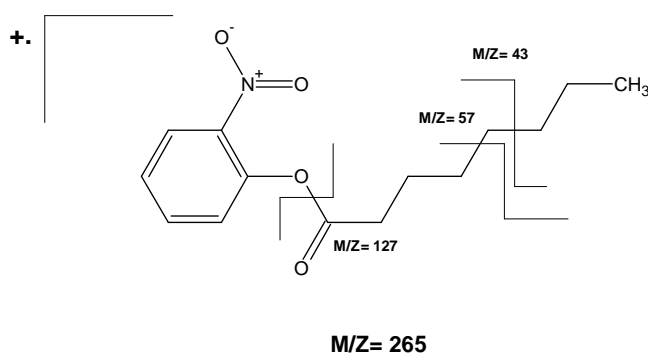


Figure-II.3 : Spectre de masse du 2-NPOT



La spectrométrie de masse confirme la structure de 2-nitrophényloctanoate.

II.1.3 Propriétés physico-chimiques du composé NPOT

Le Tableau-II.3 regroupe les propriétés physico-chimiques du plastifiant ordinaire Nitrophényl octyl éther, et le composé synthétisé 2-Nitrophényl octanoate NPOT [2].

Tableau-II.3 : Propriétés physico-chimiques du plastifiant ordinaire NPOE et du composé de synthèse NPOT

Propriétés	2-NPOE	2-NPOT
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	251.33	265.31
Densité (g.cm ⁻³)	1.040	1.035
Indice de réfraction	1.5080	1.4673
Point d'ébullition (°C)	197-198	199-201
Cte diélectrique	(Lit 24.2)[6]	5.88 [2]
La viscosité (Cps)	(Lit 12.8) [7]	5.57 [2]

Nous remarquons que notre produit de synthèse présente des propriétés similaires que celles du plastifiant ordinaire (le point d'ébullition, la densité, l'indice de réfraction, et la masse molaire), une différence réside au niveau de la constante diélectrique et de la viscosité.

II.2 Étude de l'effet plastifiant de composé 2-NPOT

Un plastifiant est jugé à ses qualités lorsqu'il est incorporé au sein d'un polymère.

Les propriétés de 2- NPOT sont:

- Excellente compatibilité plastifiant-polymère
- Action plastifiante efficace.
- Stabilité suffisante (thermique, acide et base...etc) pour une mise en œuvre sans décomposition du plastifiant
- Facilité de mise en œuvre

- Faible odeur

Ainsi le plastifiant synthétisé (NPOT) répond à tous les critères. La membrane préparée avec le 2-NPOT est détachable de boîte de Pétri sans déchirement, ni cassure. Elle est labile, souple et facile à manipuler.

En générale un plastifiant diminue la température de transition vitreuse (T_g) d'un polymère [8]. Pour cela nous avons tenté de déterminer la température de transition vitreuse de la membrane avec et sans 2-NPOT pour étudier l'effet plastifiant de ce dernier à l'aide de l'analyse enthalpique différentielle (DSC). La figure-II.3 montre un pic exothermique à 54.35°C qui correspond au dégagement des traces de chloroforme piégé à l'intérieur de la matrice membranaire après évaporation. Une légère déviation de la ligne de base est observée à 103.48°C correspondante à la déshydratation de la membrane, la déviation de la ligne de base à 136.89°C due au changement d'état de la membrane à base de la TAC elle correspond à la température de transition vitreuse de la membrane [9,10].

Dans le cas de la membrane avec le 2-NPOT nous observons une légère déviation de la ligne de base à 117.63°C qui correspond à la température de transition vitreuse de nouveau système nous remarquons ainsi que cette nouvelle molécule abaisse la température de transition vitreuse de la membrane à base de la TAC. Ce résultat montre que le 2-NPOT peut être utilisé comme plastifiant dans une matrice membranaire.

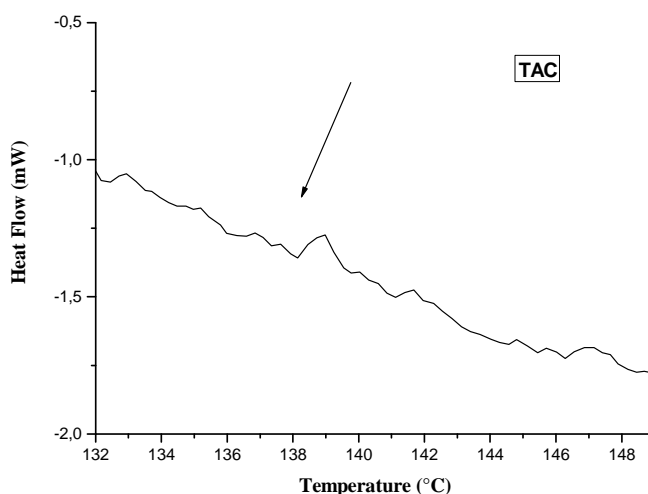


Figure-II.4a: Thermogrammes (DSC) de la membrane de TAC

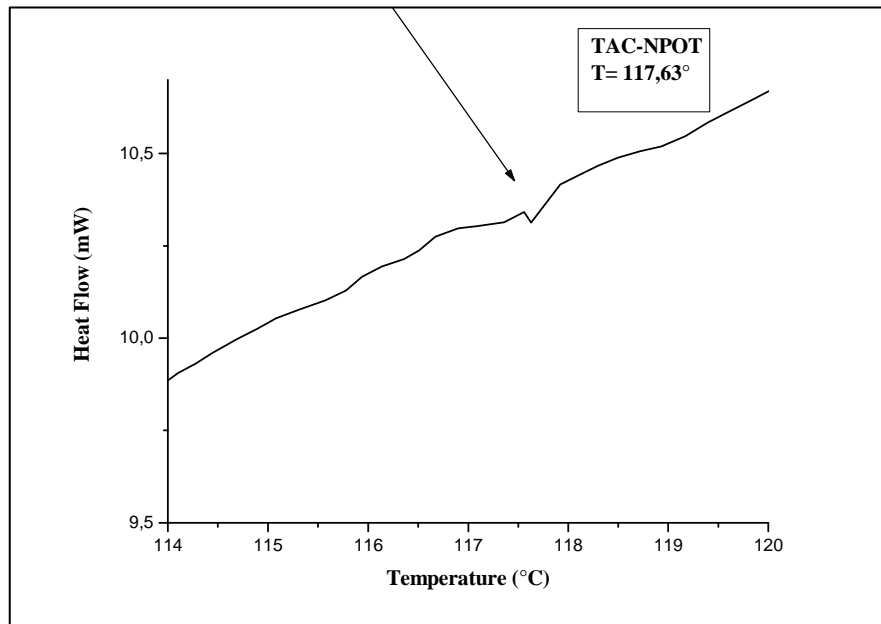


Figure-II.4b: Thermogrammes (DSC) de la membrane TAC-NPOT

Conclusion

Les calix[4]résorcinarènes constituent des plates-formes multifonctionnalisables rendant ces macrocycles très intéressants. Nous avons synthétisé des calix[4]résorcinarènes à longues chaînes hydrocarbonées, de même nous avons synthétisé un nouveau plastifiant, ce dernier a été caractérisé par plusieurs techniques d'analyse, les propriétés physico-chimiques ont été déterminées telles que : la densité, l'indice de réfraction, la viscosité et la constante diélectrique, puis comparé avec le plastifiant ordinaire (2-NPOE).

La conception de matériaux polymériques organiques (MPIs) incluant des unités (transporteurs: calix[4]résorcinarènes et plastifiants) pour le développement de matrices à propriétés spécifiques peut être envisagée.

Bibliographie

- [1] M.Hedidi, S.M.Hamdi, T.Mazari, B.Boutemour, C.Rabia, F.Chemat, M.Hamdi, microwaves assisted to synthesis of calix[4]resorcinarene, *Tetrahedron* 62 (2006) 5652.
- [2] N.Benosmane, S.M.Hamdi, M.Hamdi, B.Boutemour, Selective transport of metal ions across polymer inclusion membranes (PIMs) containing calix[4]resorcinarenes, *Sep. Purif. Technol* 65 (2009) 211.
- [3] C.Fontas, E.Antico, F.Vacanson, R.Lumartine, P.Seta, Efficient thiocalix[4]arenes for the extraction and separation of Au(III), Pd(II) and Pt(IV) metal ions from acidic media incorporated in membranes and solid phases, *Sep.purif.Technol* 54(2007)322.
- [4] O.Kebiche-Sanhadji, 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, *J.Membr.Sci* 310(2005) 438.
- [5] R.Tayeb, C.Fontas, D.Dhabi, S.Tingry, Cd(II) transport across supported liquid membranes (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM) mediated by Lasalocid A, P.Seta, *Sep.Purif.Technol* 42(2005)189.
- [6] M.Scindia, A.K.Pandey, A.V.R.Reddy, Coupled-diffusion transport of Cr(VI) across anion-exchange membranes prepared by physical and chemical immobilization methods *J.Membr.Sci* 249(2005)143.
- [7] N.Pont, V.Salvador, C.Fontas, Selective transport and removal of Cd from chloride solutions by polymer inclusion membranes, *J.Membr.Sci* 318(2008)340.
- [8] J.K.Sears, J.R.Darby, *Technology of Plasticizer*, John & Sons, Newyourk, 1982, p-1174.
- [9] O.Arous, H.Kerdjoudj, P.Seta, Comparison of carrier-facilitated silver (i) and copper (ii) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane, *J.Membr.Sci* 241(2004)177.
- [10] C.Fontas, R.Tayeb, D.Dhabi, E.Gaudichet, F.Thouinette, P.Roy, K.Steen Keste, M.P.Fontaine, S.Tingry, E.T.Peyroz, P.Seta, Polymer inclusion membranes: The concept of fixed sites membrane revised, *J.Membr.Sci* 290(2007)62.

Chapitre III
Élaboration et
Caractérisation des MPIs à
base de mono et de tri
acétate de Cellulose

I. Membranes polymériques à inclusions (MPIs)

Le procédé par évaporation lente du solvant dans l'élaboration des membranes polymériques a été décrit par Sugiura [1]. Dans notre cas, nous avons opté pour ce procédé pour préparer nos membranes. Ce procédé se subdivise en plusieurs étapes telles que le nettoyage des supports, préparation des solutions, étalement et exposition de la solution à l'air libre pour une évaporation lente du solvant. Après évaporation totale du solvant le support est immergé dans un bain d'eau distillée pour détacher la membrane du support. Les conditions de préparation que nous avons choisies permettront l'obtention de films minces élaborés sous des conditions de séchage identiques. En général les dérivées de la cellulose (mono et tri acétate de cellulose) utilisés comme matrice polymérique exige pour son utilisation un besoin en plastifiant pour obtenir une membrane de consistance adéquate (ni trop dure, ni trop molle). Dans le cas des membranes à base de la mono acétate de cellulose nous avons tenté de préparer des membranes sans l'ajout de plastifiant dont les résultats sont données par la suite. Avec les membranes à base de la triacétate de cellulose, deux plastifiants ont été utilisé dans l'élaboration: le nitrophenyl octyl éther(NPOE) décrit dans la littérature et le nitrophenyloctanoate (NPOT) synthétisé dans notre laboratoire.

I.1 Préparation des membranes polymériques à inclusion (MPIs)

D'après la littérature, la nature et les proportions des différents constituants de la membrane conditionnent les propriétés physico-chimiques et mécaniques de celle-ci [2,3].

Les principaux travaux consacrés à l'élaboration et à la caractérisation des membranes polymériques à inclusions ont montré que les dérivés de la cellulose (mono et tri acétate de cellulose) sont les mieux adaptés [4-10]. Le nitrophényloctyléther (NPOE) a été testé comme solvant médiateur (plastifiant). D'après la littérature le rapport optimal plastifiant/ polymère est d'environ **70/30** (mol/mol) [1]. Pour des teneurs supérieures à **85 %** en plastifiant, la membrane perd sa robustesse mécanique alors qu'un pourcentage inférieur à **65 %** tend à rendre la membrane rigide et cassante.

La préparation de la membrane consiste à dissoudre les différents constituants dans 10 ml de chloroforme. Le mélange est transvasé dans une boîte de Pétri de 9 cm de diamètre que l'on recouvre de papier filtre afin de permettre une évaporation aussi lente que possible du solvant à la température ambiante. En effet, une évaporation lente favorise la formation d'une membrane ne présentant aucun défaut d'origine physique ou mécanique (présence de bulles

d'air, épaisseur non homogène, présence d'un résidu de solvant). Nous signalons que les membranes sans transporteurs ont été préparées dans les mêmes conditions.

I.1.1 Préparation des solutions de polymère et nettoyage des supports

Une quantité (10-20g) de dérivés de la cellulose commerciale est séchée pendant 24 heures à 105 °C sous vide pour éliminer d'éventuelles traces d'eau. Cette quantité est ensuite versée dans un bécher à laquelle une quantité appropriée en chloroforme et en dichlorométhane est ajoutée. La solution est préparée avec des concentrations de 15 à 20 % en masse de polymère (dérivés de la cellulose) et de 0,5 à 5 % en masse d'additif (plastifiant/transporteur). Le bécher est maintenu sous agitation de 3 à 5 heures sous atmosphère sèche.

I.1.2 Étalement de solutions de polymère

Les solutions polymères sont étalées dans des boîtes de Pétri (9 cm). Un volume de 8 ml de la solution polymère est déposé sur la plaque de verre avec une micropipette spécialement conçue pour les liquides visqueux.

Les boîtes de Pétri doivent être dans un premier temps plongées pendant 24 heures dans une cuve hermétiquement fermée contenant un mélange sulfochromique pour garantir un état de surface propre et homogène puis immergées dans un bain d'eau pure durant 24 heures afin quelles soient rincées et ensuite séchées dans une étuve à 60°C avant leur utilisation.

I.1.3 Évaporation du solvant

La boîte de Pétri est maintenue à l'air libre pendant 24 h pour provoquer l'évaporation du solvant. La membrane résultante est détachée par immersion dans l'eau distillée. Il faut noter qu'une faible quantité en polymère rend la membrane collante sur la paroi de la boîte de Pétri et avec une quantité élevée en plastifiant (NPOE/NPOT), elle devient trop molle et se déchire facilement, ainsi, les quantités adéquates pour obtenir une membrane exploitable pour une surface de 63.62 cm² sont : 0.2g de polymère et 0.25 ml de 2-NPOE.

1.1.4 Le réacteur (cellule de transport)

En se basant sur des systèmes trouvés dans la littérature [11] nous avons réalisé un montage (Figure-III.1) constitué de :

- deux cellules en téflon
- deux moteurs synchrones reliés à des générateurs de courants de tension réglable
- deux agitateurs en baguettes de verre

- des tiges filetées assurant le serrage des cellules.



Figure-III.1 : Photo de cellule de transport

II. Caractérisation des MPIs

Les membranes préparées à base de la mono et la triacétate de cellulose sont caractérisées par différentes techniques physico-chimiques, a fin d'étudier leur morphologie, déterminer la nature des interactions qui peuvent se manifester entre les constituants, définir l'état de la membrane à l'intérieur de la matrice.

II.1 Caractérisations des MPIs à base de la monoacétate de la cellulose

II.1.1 Étude spectroscopique par FTIR

La spectroscopie infrarouge est une technique très utile pour l'analyse de la structure chimique d'un polymère. Cette technique est souvent employée pour caractériser la surface des membranes, en effet cette technique renseigne sur les interactions susceptibles de se manifester au sein du système : support-plastifiant-transporteur par l'apparition ou la disparition des bandes (formation des liaisons par un lien covalent), leurs déplacements. Cette

technique peut être également employée pour vérifier l'absence du solvant après évaporation dans l'élaboration des membranes. Les énergies de vibrations des liaisons chimiques mesurées permettent d'identifier la nature des groupements fonctionnels présents dans l'échantillon. L'appareillage utilisé dans cette étude est un spectromètre Perkin Elmer (Spectrum one) à transformée de Fourier dont la résolution est fixée à 2 cm^{-1} . La plage de fréquences balayées couvre le domaine de l'infrarouge moyen $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$. L'acquisition des spectres est réalisée en mode transmittance (32 balayages).

Les spectres FTIR des MPIs à base du monoacétate de cellulose (Figure-III.2) montrent des bandes d'absorptions caractéristiques dont les attributions sont données dans la Tableau-III.1. Nous avons remarqué que tous les pics obtenus avec la membrane de référence (à base de la monoacétate de cellulose seule) se trouvent sur les spectres FTIR des autres membranes contenant les calix[4]résorcinarènes utilisés comme transporteurs. La présence des calix[4]résorcinarènes fait apparaître de nouvelles bandes d'absorption à 1497 , 1502 et 1510 cm^{-1} . Ces nouvelles bandes peuvent être attribuées aux liaisons $(\text{C}=\text{C})_{\text{Ar}}$ dans les cycles benzéniques des calix[4]résorcinarènes. La bande d'absorption du groupement carbonyle de la mono acétate de cellulose $(\text{C}=\text{O})$ qui est à 1639 cm^{-1} est déplacé après l'inclusion des calix[4]resorcinarenes (1746 cm^{-1}). Cela peut être justifié par le compromis de plusieurs facteurs tels que la liaison hydrogène entre la MAC et les groupements OH des calix[4]résorcinarènes et les interactions hydrophobiques et stériques. En effet, le processus d'évaporation provoque des changements d'interactions intermoléculaires des chaînes polymériques. D'autre part la bande caractéristique des groupements hydroxyles des calix[4]résorcinarènes se trouve confondue avec celle du groupement hydroxyle du polymère. Il faut signaler que nous n'avons pas observé d'autres bandes que celles déjà signalées ce qui exclut l'hypothèse de formation de liens chimiques (liaison covalente) entre le polymère et le transporteur [11,12-16].

Tableau-III.1: Bande d'absorption FTIR des échantillons des membranes.

Membrane	Bandes de vibrations (cm ⁻¹)	Groupement fonctionnel
MAC	3477 2932 2880 1746 1432 1357 1253 1194 1007 901	ν O-H ν C-H (CH ₃) ν C-H (CH ₂) ν C=O δ CH ₂ δ C-H ν C-O ν_{asym} (C-O-C) δ C-O δ C-H
MAC-RC5	Les mêmes bandes et 1497	(C=C) _{Ar}
MAC-RC9	Les mêmes bandes et 1502	(C=C) _{Ar}
MAC-RC4- but	Les mêmes bandes et 1510	(C=C) _{Ar}

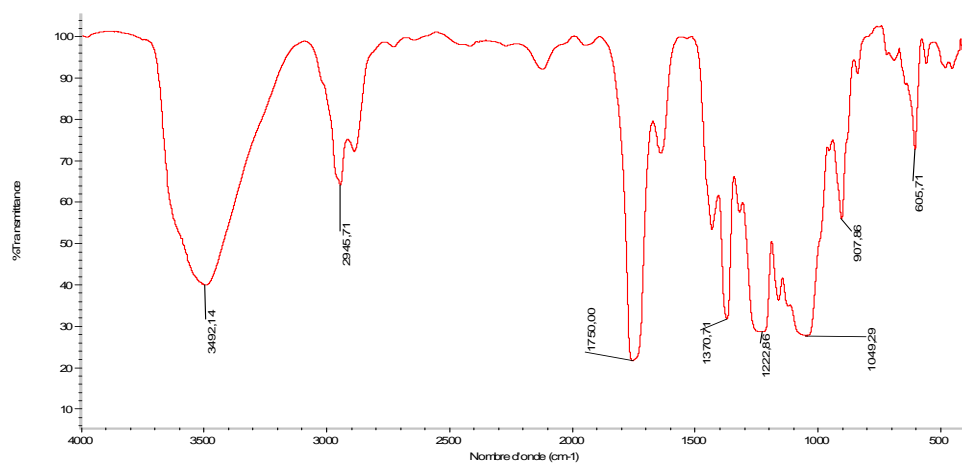


Figure-III.2a : Spectre FTIR de la membrane de la MAC

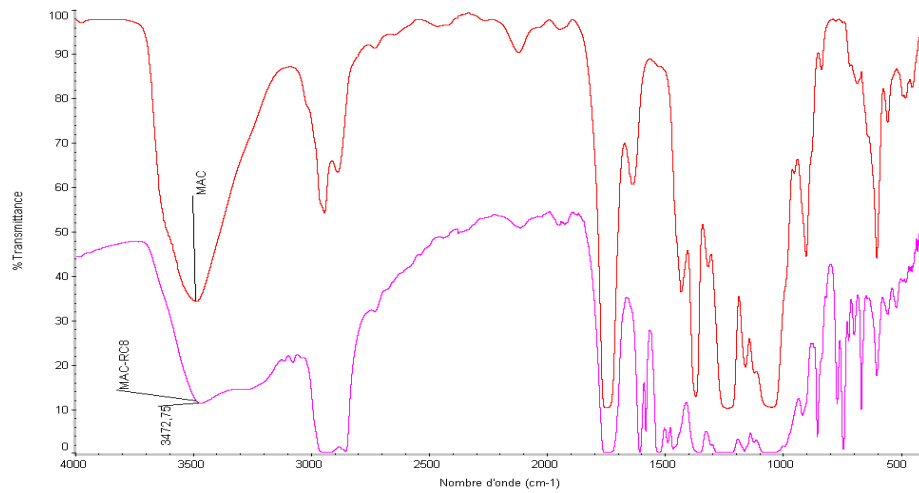


Figure-III.2b : Superposition des spectres FTIR de la membrane de la MAC et la membrane MAC-RC8

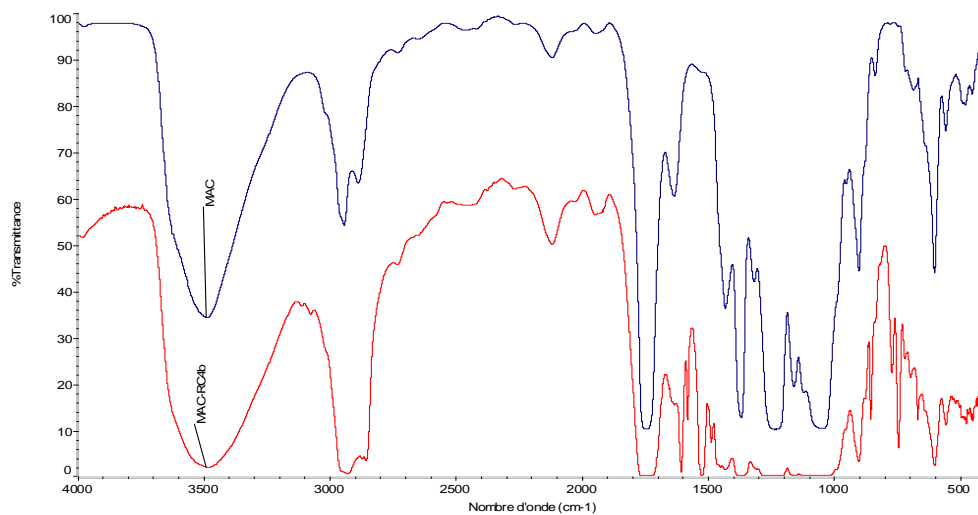


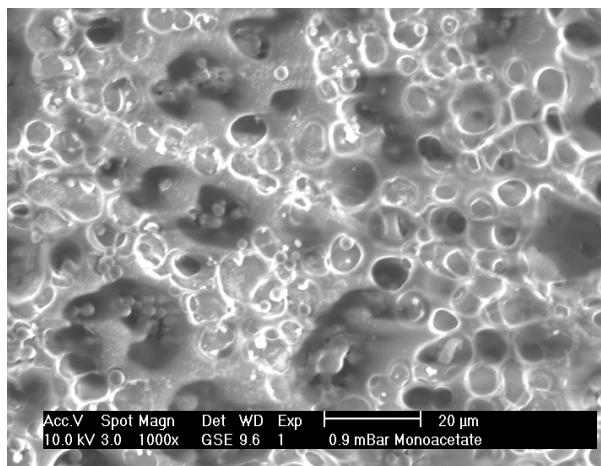
Figure-III.2c : Superposition des spectres FTIR de la membrane de la MAC et la membrane MAC-RC4b

Figure-III.2 : Spectres FTIR des MPIs à base de MAC

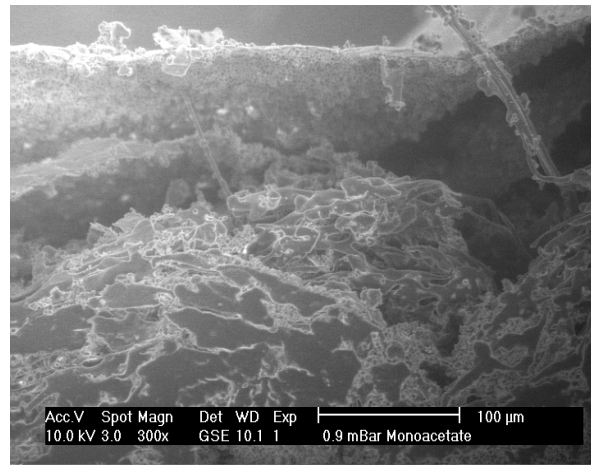
II.1.2 Morphologie des MPIs à base du monoacétate de cellulose

L'observation des différentes membranes par microscopie électronique à balayage a été réalisée en utilisant un microscope de type ESEM XL30 PHILIPS, opérant à 10KV.

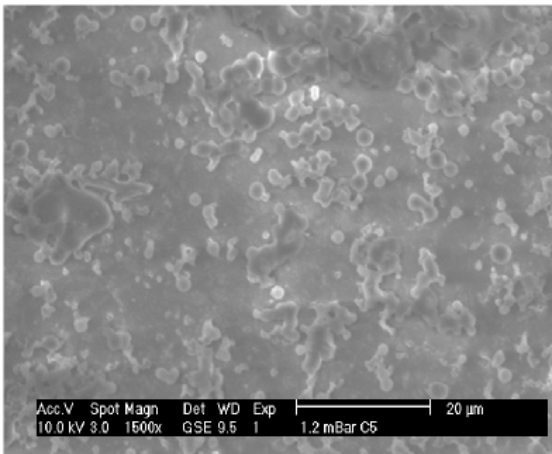
Les images MEB de la membrane de la MAC et des surfaces des MPIs sont présentées dans la Figure-III.3. La membrane de la MAC présente une surface semblable à une éponge avec des tailles des pores hétérogènes. Par contre, les membranes contenant les calix[4]resorcinares montrent une surface plus lisse et plus ferme avec des structures denses suggérant des pores remplis par les transporteurs. On observe dans le cas de la membrane MAC-R4C5, les pores superficiels complètement remplis. Alors que la surface de la membrane MAC-R4C4 présente un réseau de fibres organisé. [17]



MAC (Surface)



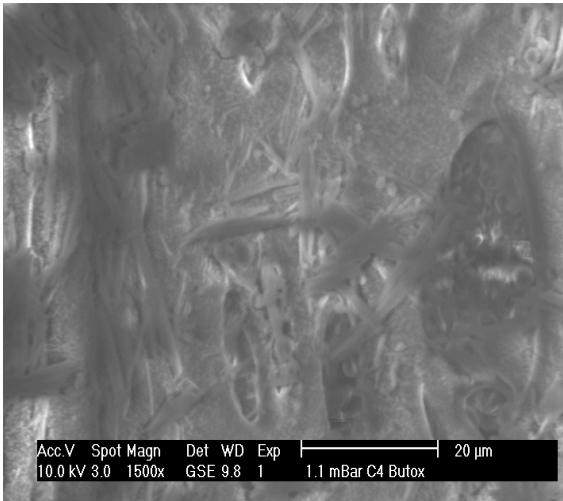
(Verticale)



MAC-RC5 (surface)



(verticale)



MAC-RC4-But (Surface)



(verticale)

Figure-III.3 : Photos MEB des différentes membranes élaborées

II.1.3 Étude par diffraction aux rayons X

La présence de fibres en surface dans le cas de la membrane RC4-But, nous a poussé à évaluer le degré de cristallinité des membranes (MAC et MAC-Transporteurs) par diffraction aux rayons X. La Figure-III.4 (a-i) correspond aux diffractogrammes des RX de la MAC, des transporteurs purs et des membranes de MAC-Transporteurs. Un pic large avec une faible intensité est observé dans le cas de la membrane à base de la MAC seule avec un angle de 20° (figure-III.4a) suggérant un degré de cristallinité très bas et une structure amorphe de la membrane de la monoacétate de cellulose [18].

La valeur de la distance inter-réticulaire d_{hkl} des transporteurs purs (Figure-III.4 b-f) n'a pas été détectée dans les diffractogrammes des MPIs (MAC-RC9, MAC-RC4-But) (Figure-III. 4g-i). L'absence de diffraction dans ces membranes élimine la possibilité de cristallisation des transporteurs à l'intérieur de la matrice membranaire ce qui confirme l'état amorphe des MPIs malgré l'observation des cristaux plus au moins organisés dans le cas de la membrane MAC-RC4-But. De même l'absence de cristallisation des transporteurs à l'intérieur de la matrice membranaire prouve l'inclusion de ces derniers au sein du support (polymère) d'où leur appellation membranes polymériques à inclusion (MPIs). Cette structure amorphe nous laisse supposer que le modèle le plus probable de transfert d'ions à travers les membranes est un modèle de diffusion de complexe (transporteur-ions) [11].

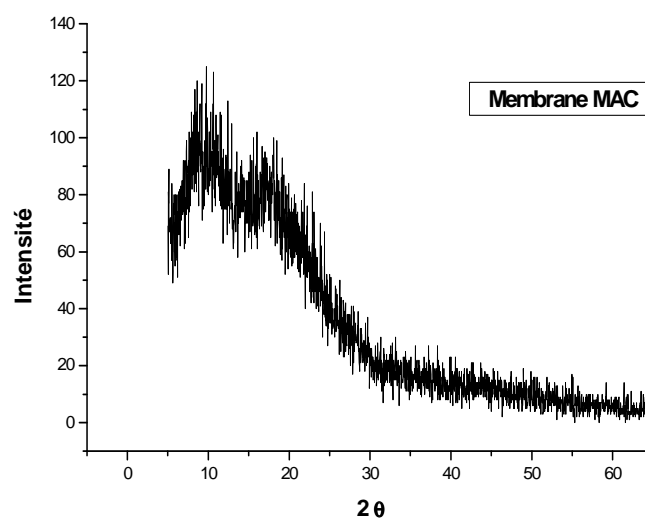


Figure-III.4a : Diffractogramme de la membrane MAC

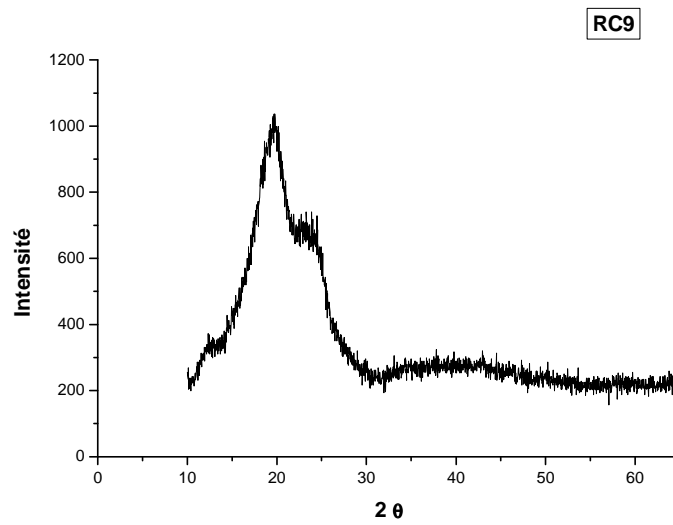


Figure III.4b : Diffractogramme du transporteur RC9

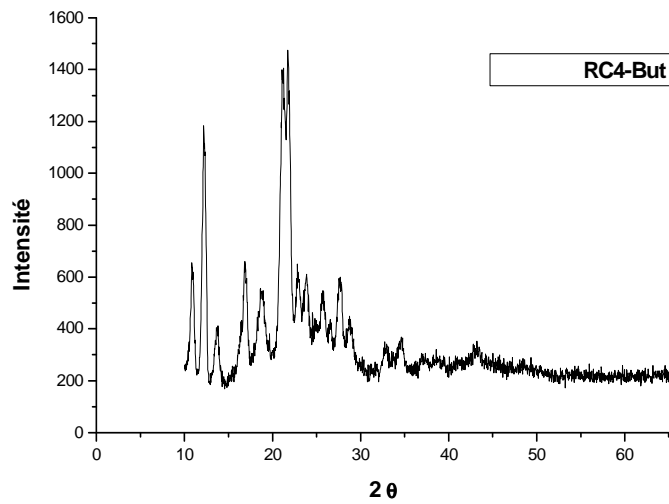


Figure-III.4 c: Diffractogramme du transporteur RC4-But

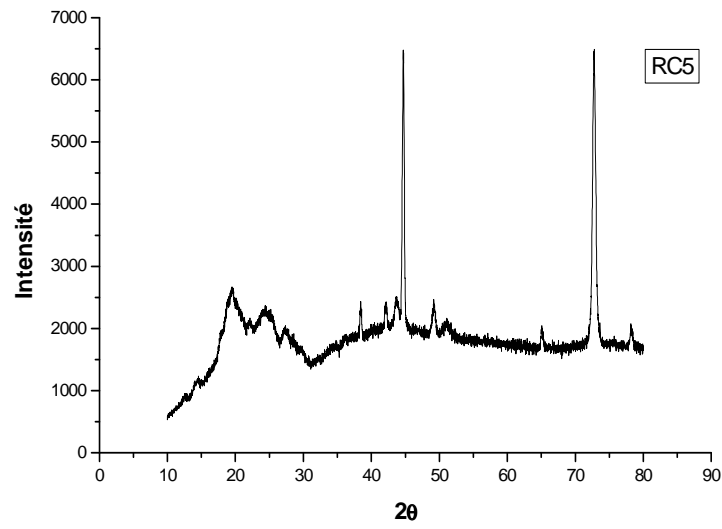


Figure-III.4 d: Diffractogramme du transporteur RC5

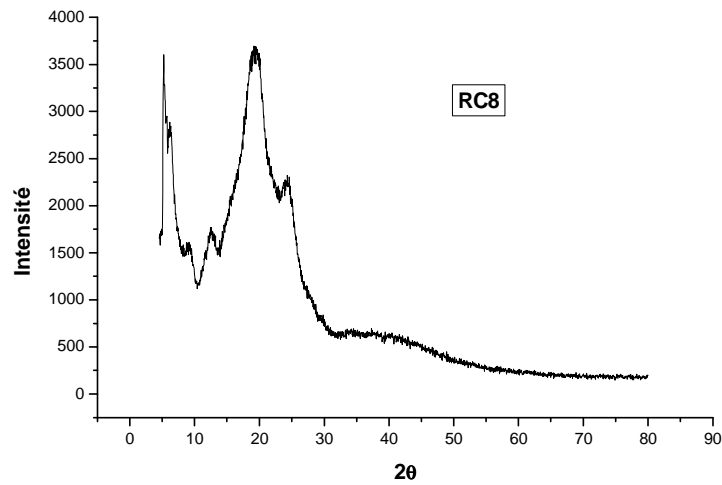


Figure-III.4e : Diffractogramme du transporteur RC8

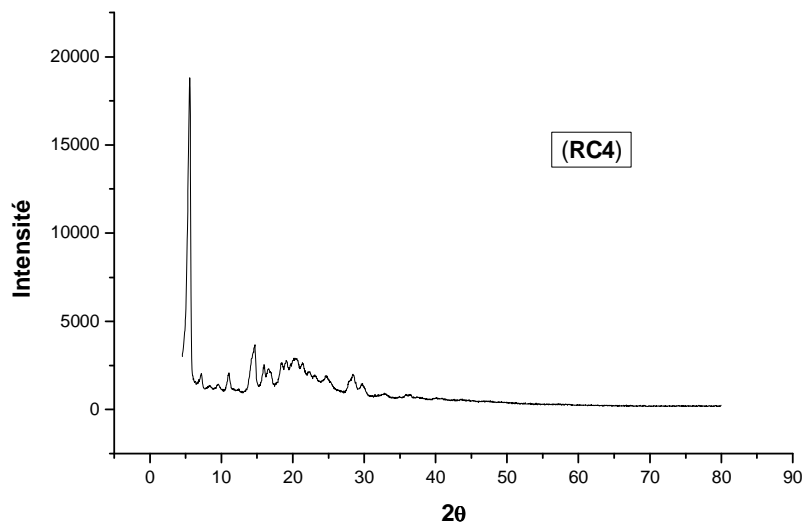


Figure-III.4f : Diffractogramme du transporteur RC4

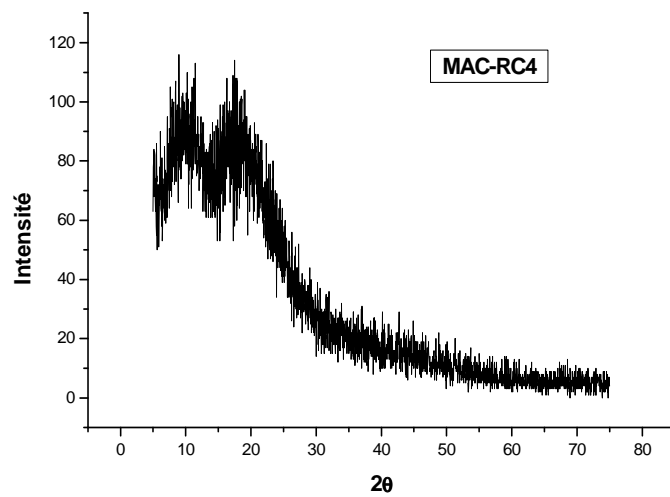


Figure-III.4g : Diffractogramme de la membrane-transporteur RC4

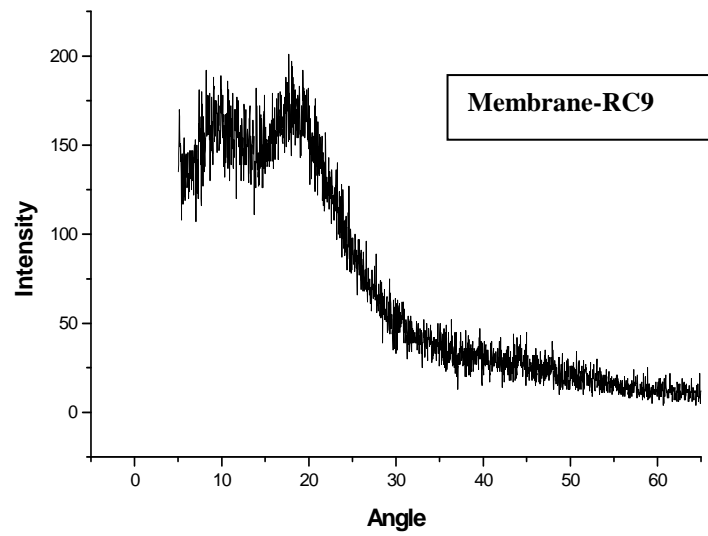


Figure-III.4h : Diffractogramme de la membrane- RC9

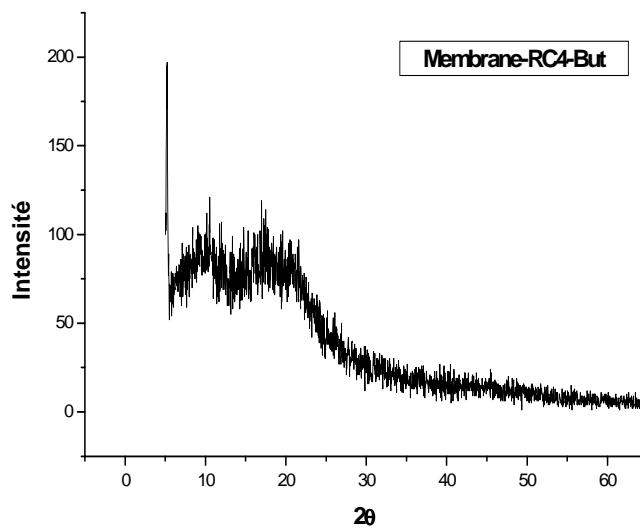


Figure-III.4i : Diffractogramme de la membrane-RC4-But

II.1.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique permet d'enregistrer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température qui lui est appliquée. Pour cela, le produit à analyser est placé dans une capsule en aluminium puis introduit dans la nacelle de la balance de précision. La courbe de la dérivée de la perte de masse par rapport à la température permet de distinguer les départs de masse successifs dans la membrane à analyser, et de relever la présence des interactions qui peuvent exister entre les différents constituants de la membrane.

Les expériences de l'ATG ont été réalisées en utilisant un appareil de type SETARAM TG 96 avec une vitesse de chauffage de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

La Figure-III.5 représente les thermogrammes des membranes de la MAC, MAC-RC4-But et le transporteur seul (RC4-But). La dégradation de la MAC commence à 320°C correspondant à la cassure des chaînes du polymère ce qui est en accord avec la littérature [19-21]. Le transporteur (RC4-But) à l'état pur commence à se dégrader à partir de 380°C . S'il n'y a pas eu interaction entre le transporteur et le polymère, on devrait obtenir deux pertes de masse, une pour le polymère à 320°C et une autre pour le transporteur à 380°C correspondante aux agrégats du polymère de l'acétate de cellulose et des agrégats du transporteur. Mais dans notre cas on observe une seule perte due au mélange transporteur-polymère formant ainsi un bloc. En effet, on montre dans la littérature que la stabilité thermique de la MAC est légèrement modifiée par la présence d'additifs [22]. Dans le cas de la membrane MAC-RC4-But la dégradation commence à $346\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ainsi, l'inclusion des calix[4]resorcinarenes dans la membrane de la MAC améliore significativement la stabilité thermique de la MAC. Ce résultat est dû probablement aux interactions spécifiques entre le transporteur et le support (MAC) qui est en accord avec les résultats de l'analyse spectroscopique FTIR.

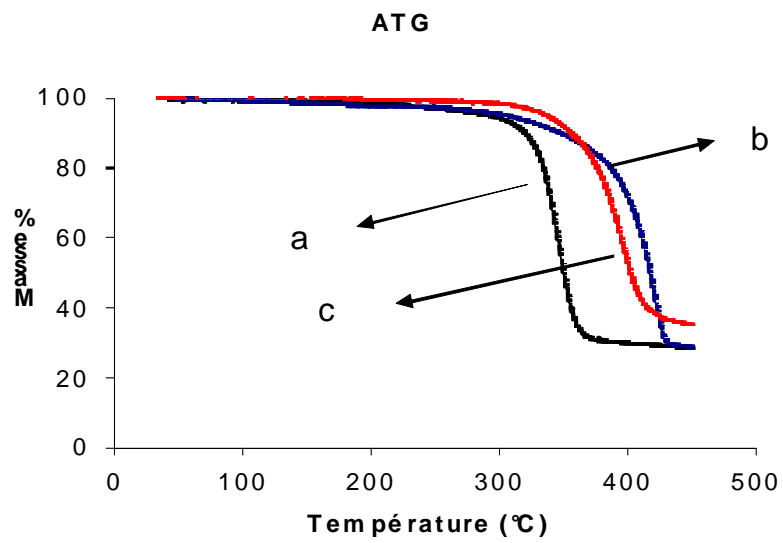


Figure-III.5 : Thermogrammes de membrane MAC (a), RC4-but pure (b) et la membrane MAC-RC4-but (c).

II.1.5 Caractéristiques physico-chimiques des membranes

Le Tableau-III.2 regroupe les compositions en poids des transporteurs, les densités, les épaisseurs, la teneur en eau des différentes membranes élaborées en fonction de la nature de transporteur inclus dans le support.

Nous remarquons que l'épaisseur des MPIs augmente avec la nature de transporteur, les valeurs obtenues de la teneur en eau montrent que ces membranes sont hydrophobes en présence des calix[4]résorcinarènes[23].

Membrane	masse de transporteur (g)	Masse/surface de membrane (mg/cm ²)	Épaisseur (µm)	Teneur en eau (%)
MAC	0	7.1±0.59	110±10	65.11±0.66
MAC-RC5	0.04	14.6±0.59	220±10	65.30±0.70
MAC-RC8	0.045	16.45±0.4	310±10	61.85±0.86
MAC-RC9	0.052	18.40±0.68	380±10	60.21±1.59
MAC-RC4-But	0.056	21.80±0.35	460±10	58.03±1.51

Tableau-III.2 : Caractéristiques physico-chimiques des membranes élaborées

Le pourcentage de la présence d'eau à l'intérieur de la membrane peut être évalué en immergeant la membrane dans un bain d'eau pendant 24h, l'excès d'eau est ensuite éliminé à l'aide d'un papier filtre puis pesée, cette membrane humide est placée dans une étuve à 105°C, pendant 24h et le pourcentage d'eau présent est déterminé à l'aide de l'équation suivante :

$$\% \text{ d'eau} = \frac{(m_h - m_s)}{m_h} \times 100$$

Où :

m_h : masse de la membrane humide

m_s : masse de la membrane sèche

II.2 Caractérisations des MPIs à base de la triacétate de cellulose

II.2.1 Étude spectroscopique par FTIR

Les spectres ont été enregistrés en utilisant un spectrophotomètre FTIR dans la gamme de 500 à 4000 cm^{-1} . (Figure-III.6).

L'analyse des spectres des échantillons des MPIs a permis de conclure qu'il n'y pas eu formation de nouvelles bandes d'absorption dans le cas de TAC-plastifiant-calix[4]résorcinarènes, ce qui laisse supposer qu'il n'y pas eu formation de lien covalent entre différents constituants de la MPI [16]. Le pic caractéristique du plastifiant(NPOE) de la fonction nitro: à 1532 cm^{-1} apparaît dans le spectre FTIR de la membrane-plastifiant à 1527 cm^{-1} avec une légère déviance de l'allure, les mêmes constatations ont été observées avec la membrane en présence du transporteur. Mais cela n'exclut pas l'existence d'interactions spécifiques de faibles énergies entre le transporteur plastifiant et le support dans la MPI (Tableau-III.3), ces résultats sont semblables a ceux déjà trouvés dans la littérature pour les MPIs avec le même support TAC mais avec d'autres transporteurs [12,22]. Ces interactions sont de types hydrophobes, Van Der Waals, et/ou liaisons hydrogènes surtout que l'allure de la bande caractéristique des deux groupements OH et C=O de la TAC a changée en présence du plastifiant et du transporteur. La (Figure-2) montre les changements apporter par le transporteur et le plastifiant dans les MPIs.

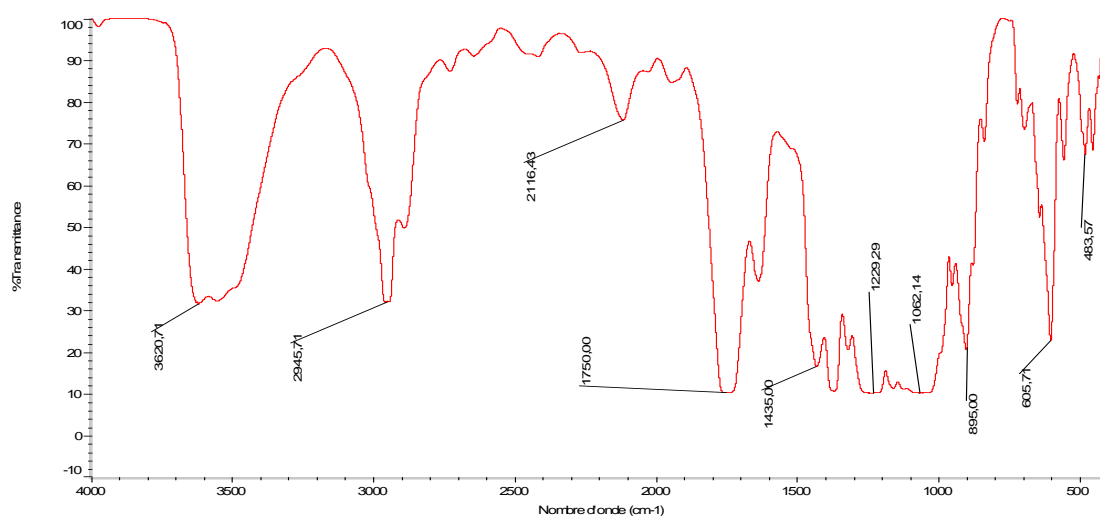


Figure-III.6a : Spectre FTIR de la membrane de TAC

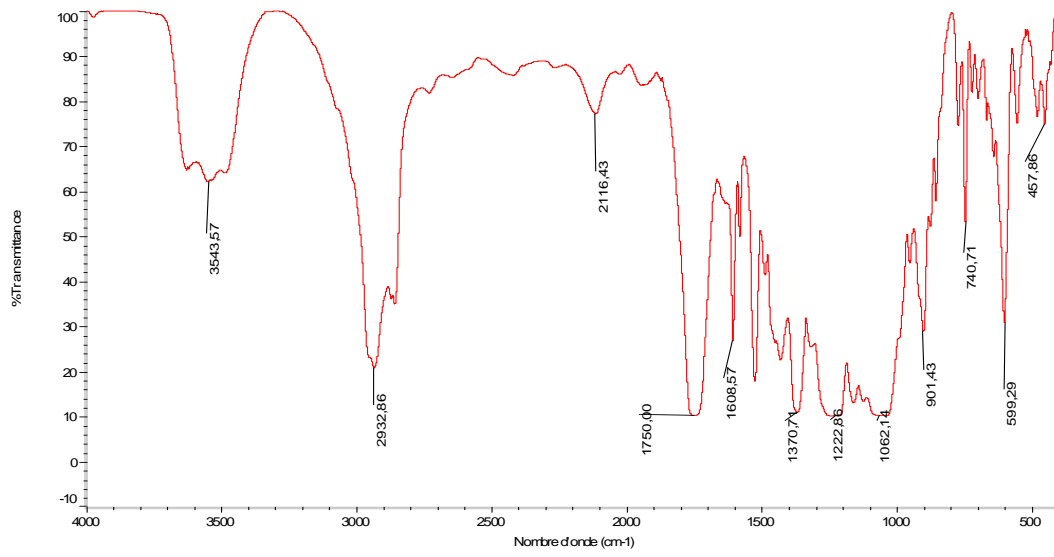


Figure-III.6b : Spectre FTIR de la membrane TAC-NPOE

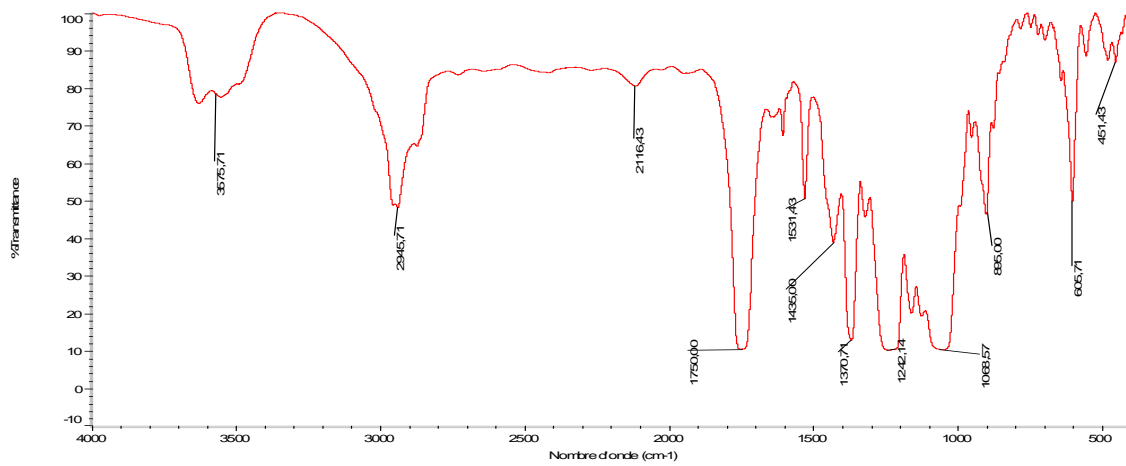


Figure-III.6c : Spectre FTIR de la membrane de la TAC-NPOT

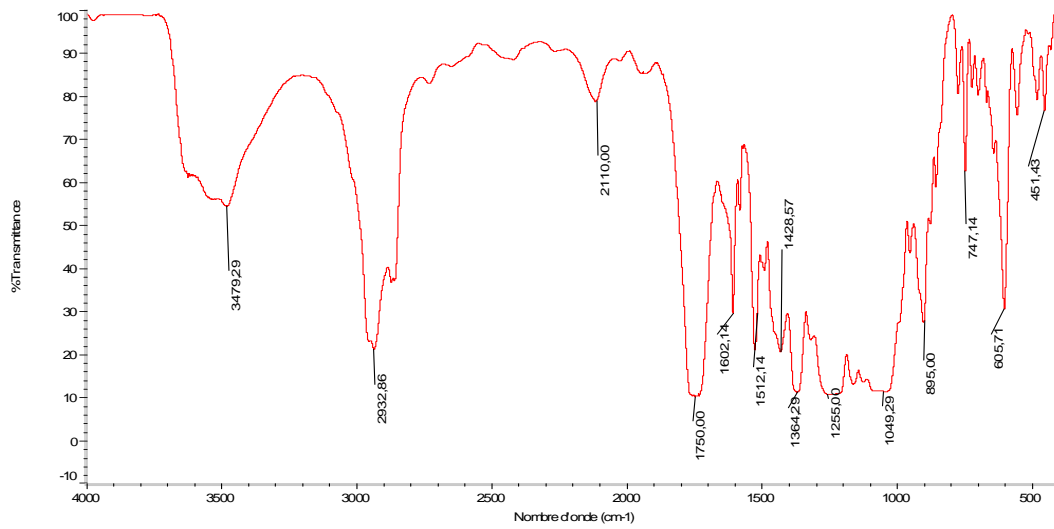


Figure-III.6d : Spectre FTIR de la membrane de TAC-NPOE-RC4

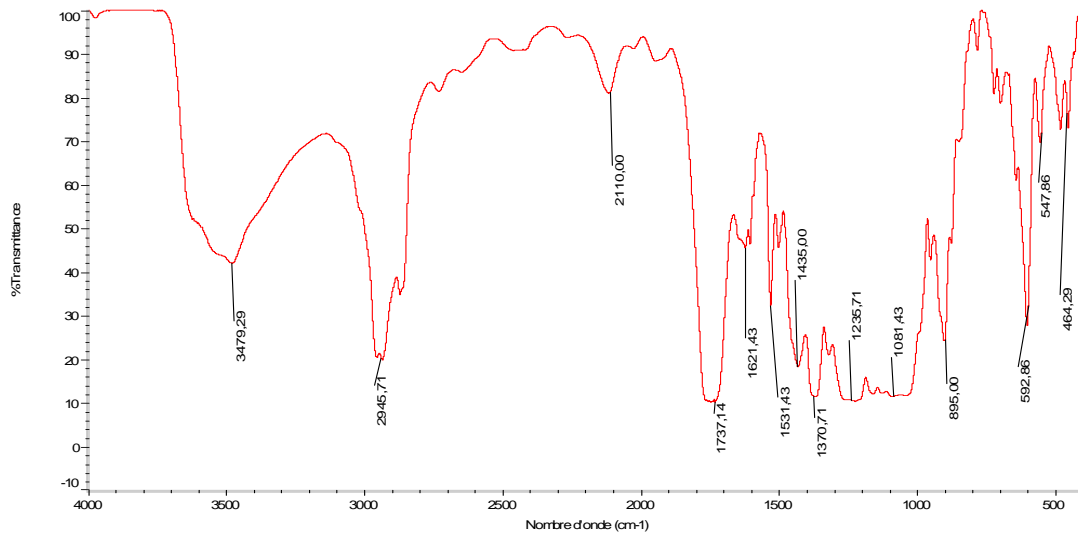


Figure-III.6e : Spectre FTIR de la membrane TAC-NPOT-RC4

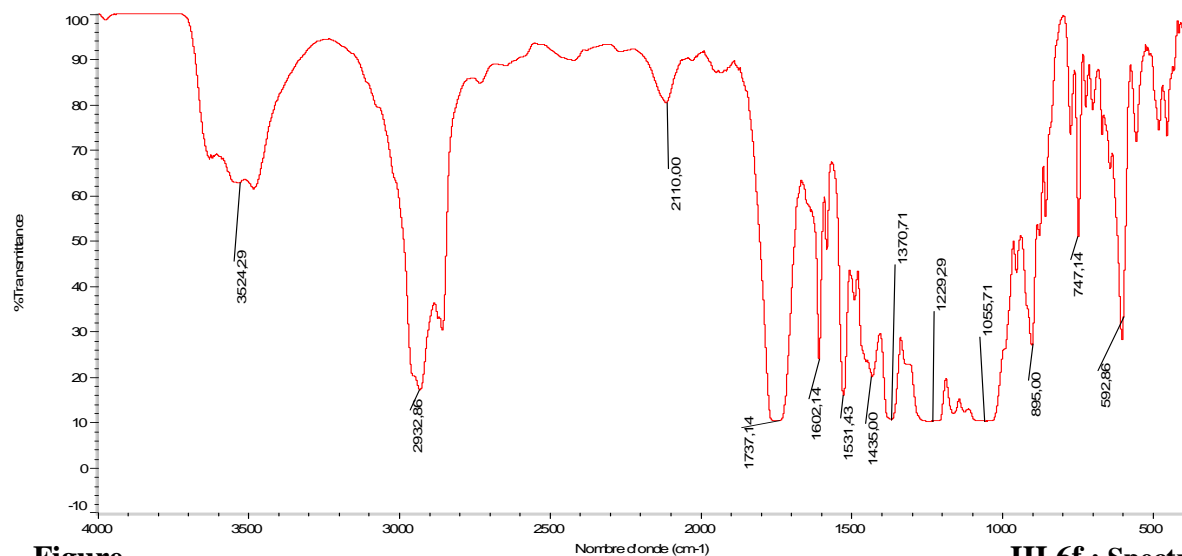


Figure-

III.6f : Spectre

FTIR de la membrane TAC-NPOE-RC8

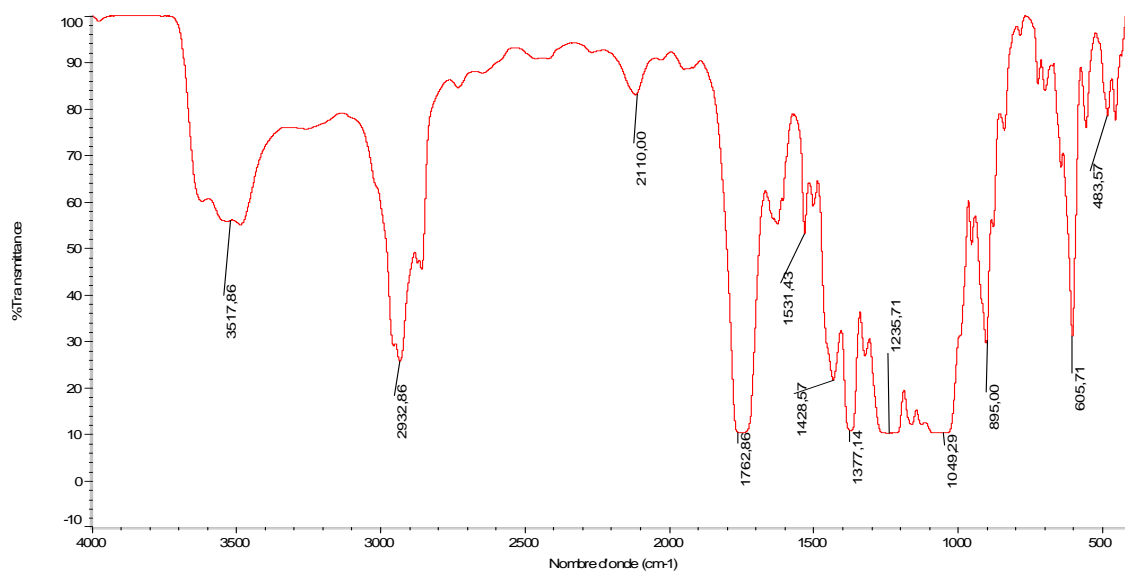


Figure-III.6g : Spectre FTIR de la membrane TAC-NPOT-RC8

Figure-III.6(a-g) : Spectre FTIR des MPIs à base TAC

Pour compléter cette étude Nous avons examiné les différentes interactions spécifiques de type liaisons hydrogènes dans la région des groupements fonctionnels ($1300-4000\text{ cm}^{-1}$) qui peuvent se manifester entre les différents constituants de la MPIs.

II.2.1 Domaine des vibrations du groupement O—H

D'une part, les groupements hydroxyles dans la chaîne polymérique de la membrane à base de la TAC seule absorbent dans le domaine $3300-3480\text{ cm}^{-1}$, cette bande est large attribuable aux groupements hydroxyles liés par liaison hydrogène, d'autre part nous avons observé une absorption à 3610 cm^{-1} correspondante aux groupements O—H libres du polymère de la TAC.

La disparition de cette dernière en présence des deux plastifiants NPOE, NPOT est dû probablement aux interactions entre le plastifiant et le support, nous avons observé une différence au niveau de l'allure de la bande caractéristique des groupements hydroxyles ce qui prouve que l'environnement des groupements hydroxyles dans le support à changer en présence des deux plastifiants et des transporteurs Figure-III.7. [11]

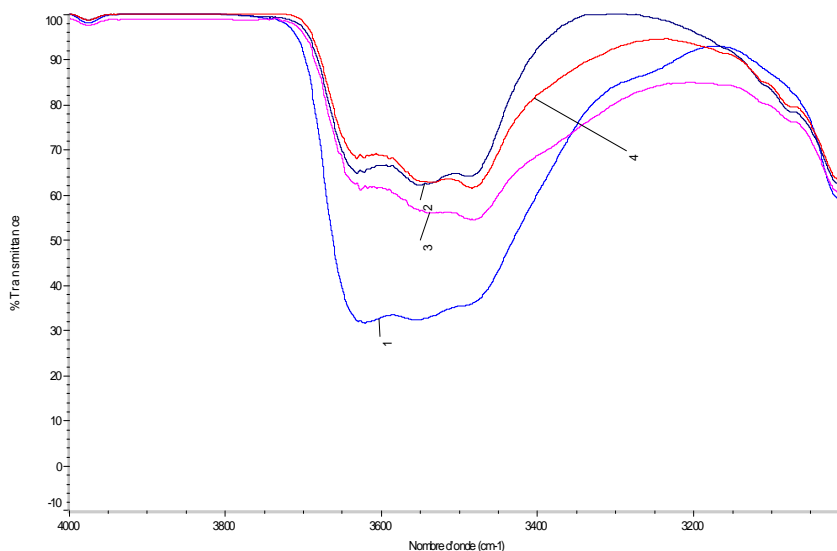


Figure-III.7a : Spectre FTIR des différentes membranes TAC(1), TAC-NPOE(2), TAC-NPOE-RC4(3), TAC-NPOE-RC8(4) dans le domaine $4000-3200\text{ cm}^{-1}$

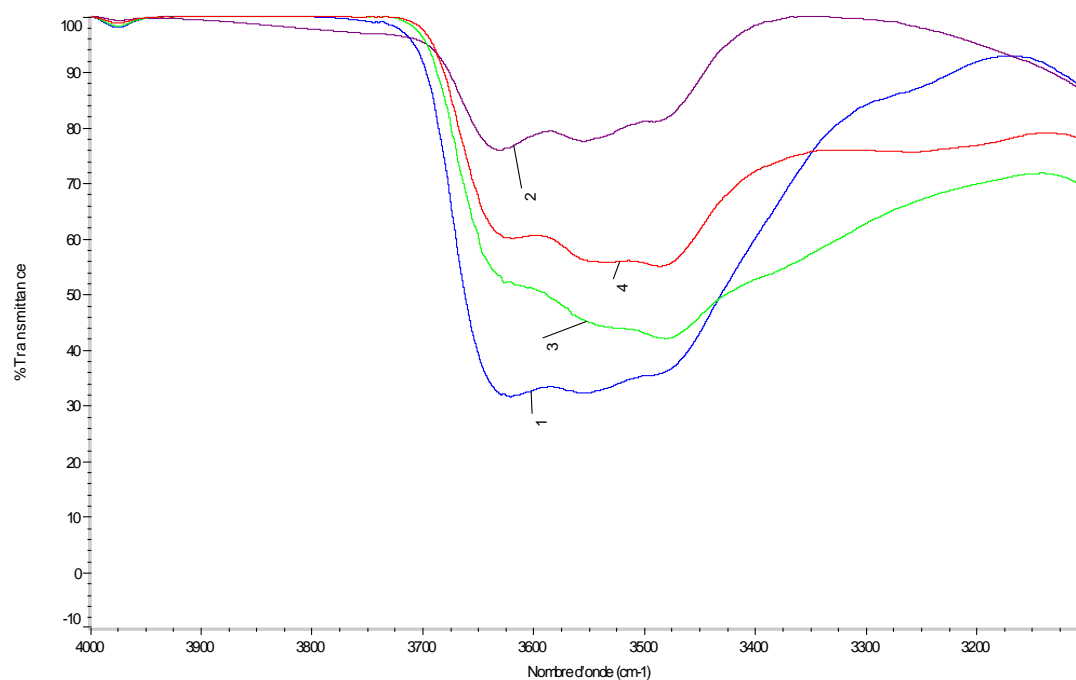


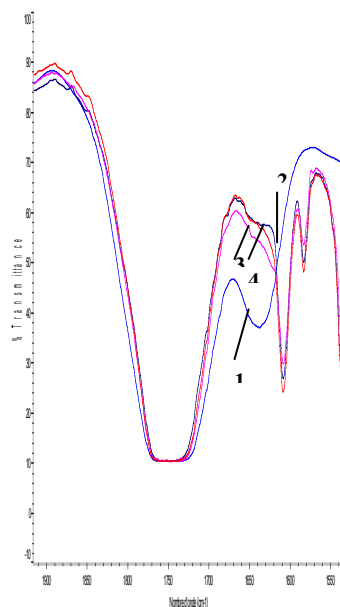
Figure-III.7b : Spectre FTIR des différentes membranes TAC(1), TAC-NPOT(2), TAC-NPOT-RC4(3), TAC-NPOT-RC8(4) 4000-3200 cm^{-1} .

Figure-III.7a-b : Domaine des vibrations du groupement O—H dans les MPIs

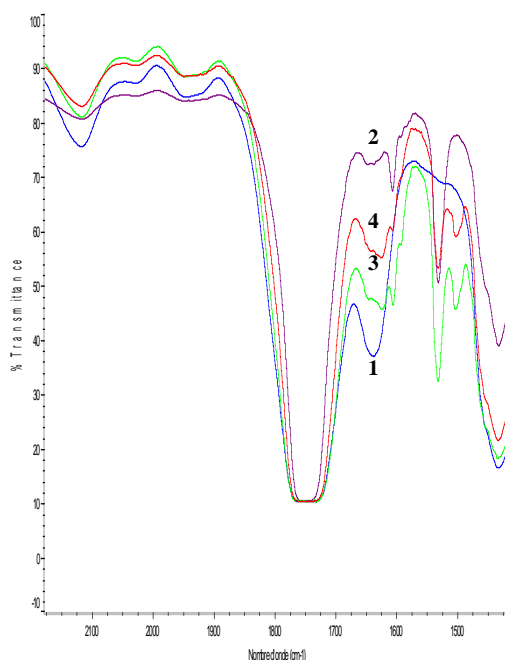
II.2.2 Domaine de vibration du groupement C=O et de la fonction Nitro NO_2

L'ajout de plastifiants influe sur la bande d'absorption à 1750 cm^{-1} caractéristique du groupement carbonyle C=O dans la TAC, en effet cette bande subit un rétrécissement, de

même pour l'allure des deux bandes caractéristiques de la fonction nitro appartenant aux deux plastifiant NPOE et NPOT a changée figure-III.8.



Spectre FTIR des différentes membranes TAC(1), TAC-NPOE(2), TAC-NPOE-RC4(3), TAC-NPOE-RC8(4) dans le domaine 1900-1550 cm^{-1}



Spectre FTIR des différentes membranes TAC(1), TAC-NPOT(2), TAC-NPOT-RC4(3), TAC-NPOT-RC8(4) 1900-1550 cm^{-1} .

Figure-III.8 : Domaine de vibration du groupement C=O et la fonction Nitro NO_2 dans les MPIs.

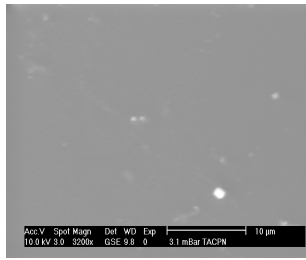
Tableau-III.3 : Bandes principales d'absorption observées sur les spectres IR des échantillons des membranes examinées.

Membrane à base de la TAC	La bande d'absorption (cm ⁻¹)	Groupements chimiques
TAC	3600-3200	v O-H
	2960-2858	v C-H (CH ₃)
	1747	v C=O
	1432	δ CH ₂
	1372	δ C-H
	1068	v _{asym} (C-O-C)
	903	δ C-H
2-NPOE	1527	NO ₂
	1432	-CH ₃ (Octyl)
	2959-2858	-CH ₂ -
2-NPOT	1531	NO ₂
	1432	-CH ₃ (Heptyl)
	2959-2858	-CH ₂
	1369	O-C=O
RC4	Les mêmes bandes et 1503	(C=C) _{Ar}
	Les mêmes bandes et 1502	(C=C) _{Ar}

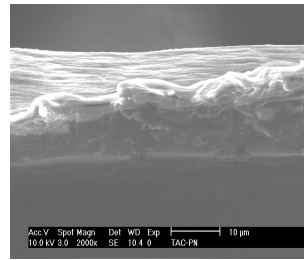
II.2.3 Morphologie des MPIs à base du triacétate de cellulose

Les images de la microscopie électronique à balayage des MPIs ont été obtenues en utilisant ESEM XL30 PHILIPS, opérant à 10KV.

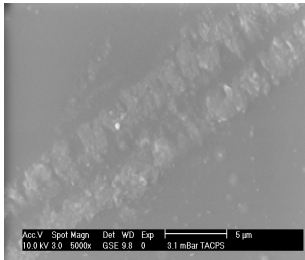
Les images de surface obtenues (Figure-III.9), montrent que les MPIs à base de la TAC, ont une surface uniforme, dense et sans porosité apparente. Le transport dans ce type de membranes ne peut donc être attribué qu'à la diffusion à travers les pores remplis de solution organique (plastifiant) comme dans le cas des membranes liquides supportées MLSs. [22] Nous supposons que le transport des espèces ioniques à travers les MPIs est dû à la formation de gouttelettes du plastifiant jouant le rôle de solvant vis à vis du transporteur (calix[4]résorcinarénes) dans la matrice membranaire comme il a été proposé par C.Fontas et al [18] . L'ajout d'un transporteur à la matrice membranaire provoque la formation de multicouches.



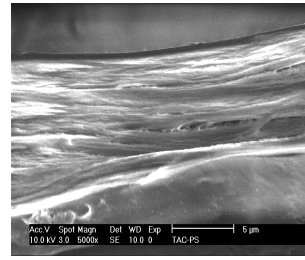
TAC+NPOE (surface)



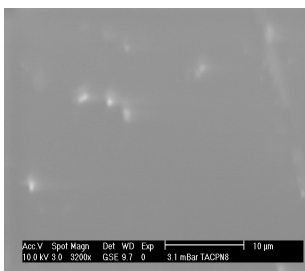
TAC+NPOE (Coupe transversale)



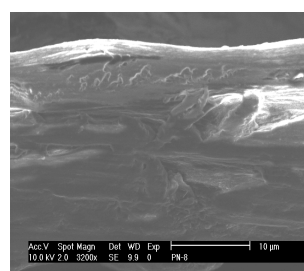
TAC+NPOT (surface)



TAC+NPOT (Coupe transversale)



TAC+NPOE+RC8 (surface)



TAC+NPOE+RC8 (Coupe transversale)

Figure-III.9 : Photos de la Microscopie Électronique à Balayage de différentes membranes élaborées

Les coupes transversales nous permettent de déterminer directement l'épaisseur des membranes. Le Tableau-III.4 donne les valeurs des épaisseurs selon les quantités en transporteurs.

Tableau-III.4 : Épaisseur de différentes membranes élaborées.

Membrane	Quantité de plastifiant/ transporteur En mol /cm ²	Épaisseur en µm	
		Observé	par MEB
TAC	-	16	
TAC-NPOE	2.14 10 ⁻⁵	20	
TAC-NPOT	2.14 10 ⁻⁵	25	
TAC-NPOE-RC4	2.14 10 ⁻⁵ / 0.4x10 ⁻⁶	30	
TAC-NPOT-RC4	2.14 10 ⁻⁵ /0.4x10 ⁻⁶	28.5	
TAC-NPOE-RC8	2.14 10 ⁻⁵ /0.4x10 ⁻⁶	34	
TAC-NPOE-RC8	2.14 10 ⁻⁵ /0.4x10 ⁻⁶	29.41	

II.2.4 Caractérisation par Analyse thermique des MPIs

Les analyses thermiques (thermogravimétriques(ATG) et enthalpique différentielle (DSC) ont été enregistrées par un appareil de thermogravimétrie de haute résolution de type de SETARAM TG 96, programmé dans l'intervalle de 30 °C jusqu'à 800 °C sous atmosphère d'azote (Figure-III.10 a-c). Ces analyses ont été réalisées a fin de mieux élucider les interactions entre les différents constituants des MPIs et confirmer l'hypothèse suggérée par les résultats obtenus par FTIR.

II.2.4.1 Résultats de l'ATG

La membrane de TAC (Figure-III.10a) est thermiquement dégradée en deux étapes: la première située vers 295°C correspondant à la détérioration thermique de la chaîne principale de la TAC, la deuxième étape qui commence à partir de 360°C correspond au début de la carbonisation du polymère.

Alors que la membrane de TAC avec le plastifiant ordinaire NPOE montre trois étapes de dégradations: la première dégradation à 190°C correspond à la volatilisation du 2-NPOE (Téb = 198°C), la deuxième et la troisième dégradations à 270 et à 350°C représentent respectivement la dégradation de la chaîne principale et de la carbonisation de la TAC.

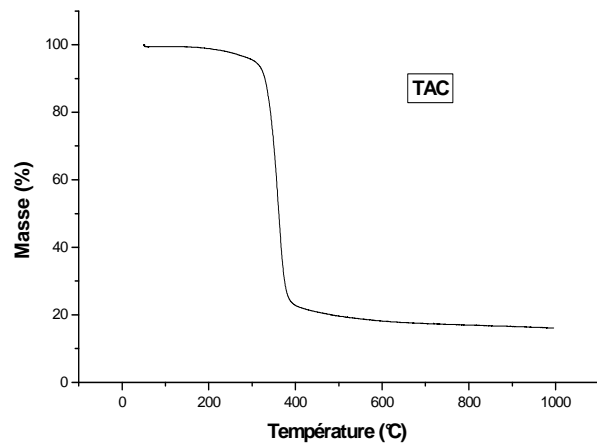


Figure-III.10a : Thermogramme de la membrane de : TAC

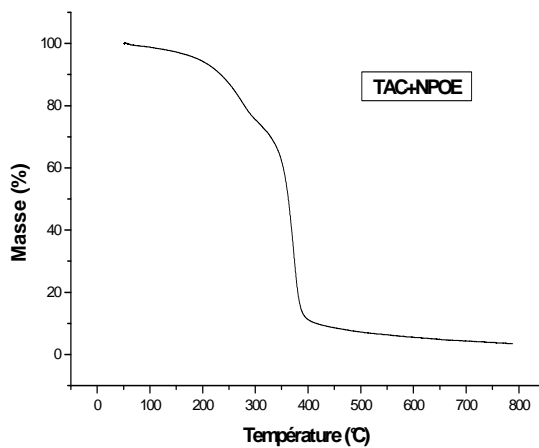


Figure-III.10b : Thermogramme de la membrane de TAC-NPOE

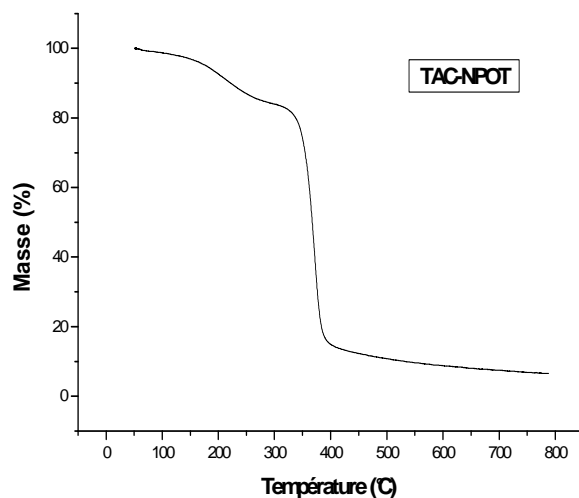


Figure-III.10c : Thermogramme de la membrane de TAC-NPOT

Les mêmes constatations ont été enregistrées pour la MPIs à base de la TAC et du nouveau plastifiant(2NPOT) synthétisé, en effet la première dégradation a été localisée à 175°C, correspondant à la volatilisation du NPOT qui a un point d'ébullition à 200°C, la deuxième et la troisième dégradations se trouvent dans l'intervalle de 300-350°C et 390°C - 400°C respectivement correspondantes à la dégradation de la chaîne principale de TAC et à la carbonisation de la matière organique. L'allure des deux thermogrammes de TAC-NPOE et TAC-NPOT sont similaires.

Les thermogrammes des MPIs avec le plastifiant et les transporteurs calix[4]résorcinarénes ont été investis (Figure-III.11a-c).

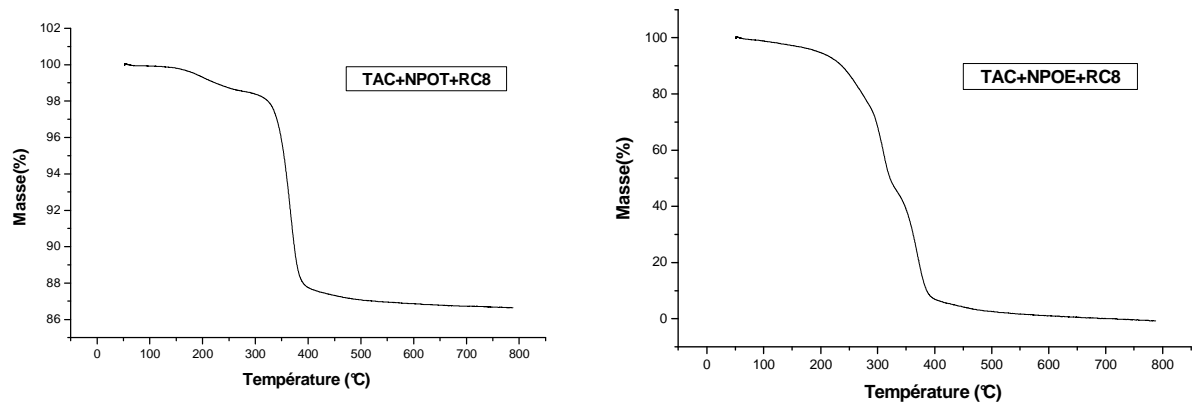


Figure-III.11a: Thermogrammes de la membrane de: TAC-NPOE-Transporteur RC8, TAC-NPOT-Transporteur RC8.

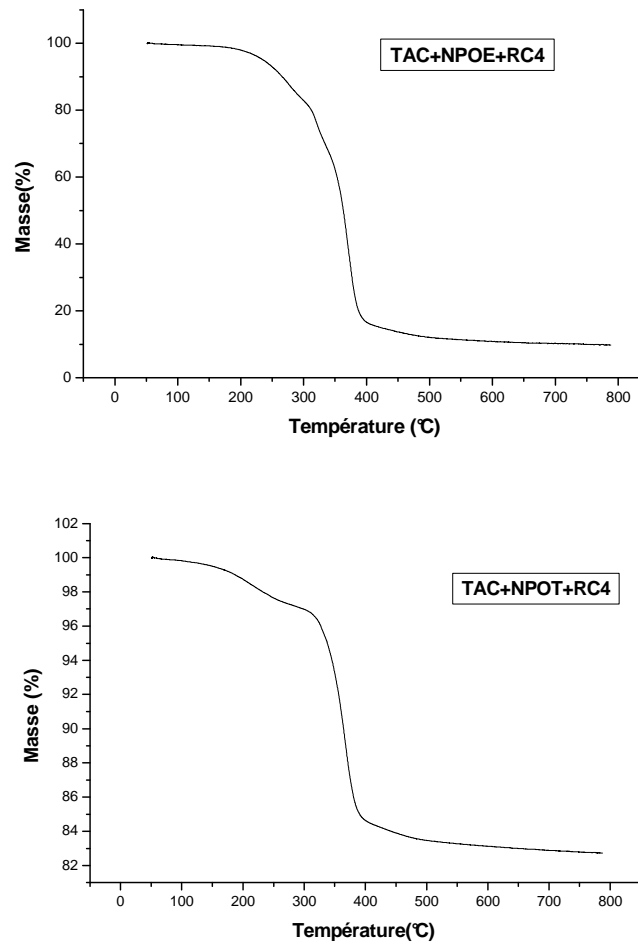


Figure-III.11b: Thermogrammes de la membrane de: TAC-NPOE-Transporteur RC8, TAC-NPOT-Transporteur RC4.

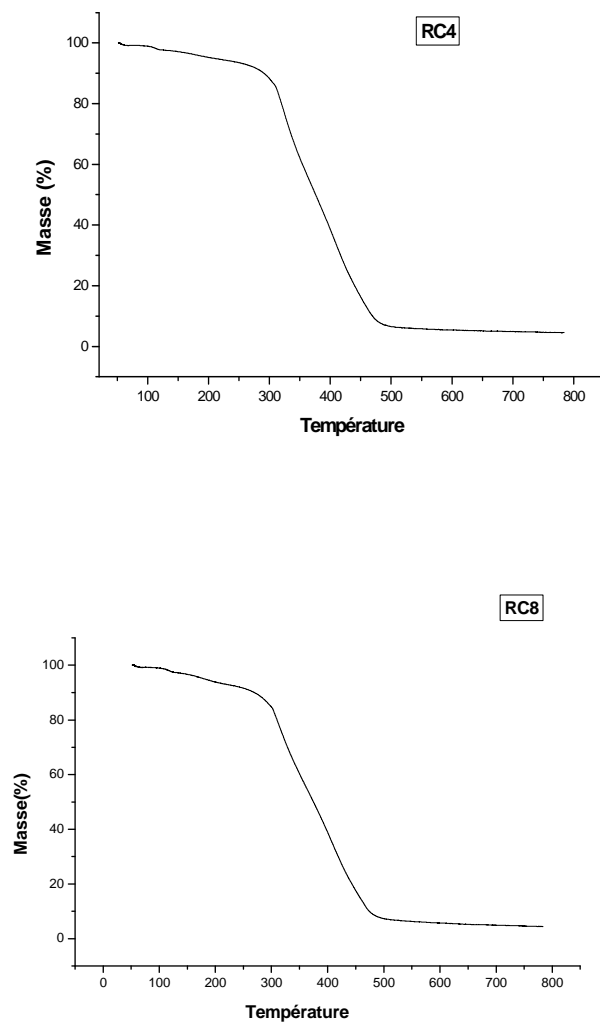


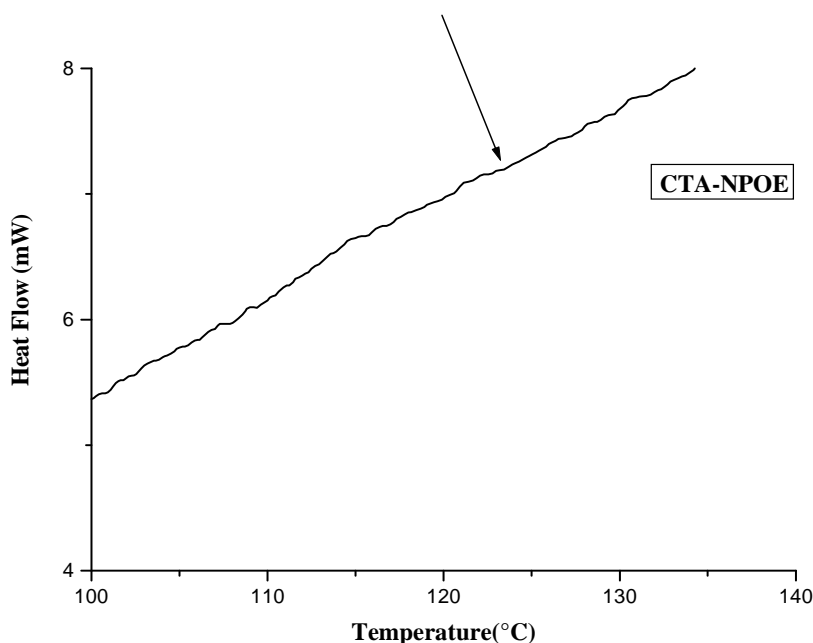
Figure-III.11c: Thermogrammes du Transporteur RC4 et RC8.

Les thermogrammes ATG des différentes MPIs montrent l'absence de solvant dans la matrice membranaire après évaporation (la quantité en solvant ne dépasse pas les 1.5 %)

II.2.4.2 Résultats de la DSC

Les techniques calorimétriques peuvent apporter des informations sur la structure chimique des polymères, dans la mesure où la température de transition vitreuse est généralement sensible. La température de transition vitreuse des polymères varie en fonction de la stéréorégularité des chaînes, de même, pour des mélanges de polymères la température varie suivant le type de copolymérisation (à blocs, alternée, statistique).

Dans le cas de mélanges incompatibles, on observe généralement deux transitions vitreuses reliées à chacun des constituants, la DSC peut apporter des informations sur la compatibilité du polymère avec le plastifiant. En effet, l'analyse enthalpique différentielle (Figure-III.12) de la membrane avec le plastifiant ordinaire NPOE montre que l'addition de NPOE abaisse la température de transition vitreuse de 136.89°C à 123.89°C (Figure-III.12), ce qui confirme l'effet plastifiant (NPOE) [22]. Alors que l'ajout du transporteur RC8 au système membrane TAC-NPOE, la température de transition vitreuse remonte jusqu'à 136.15°C. Ce résultat obtenu prouve que l'addition du transporteur RC8 élimine l'effet plastifiant de NPOE. Ce résultat est en accord avec les travaux de C.Fontas et al [22].



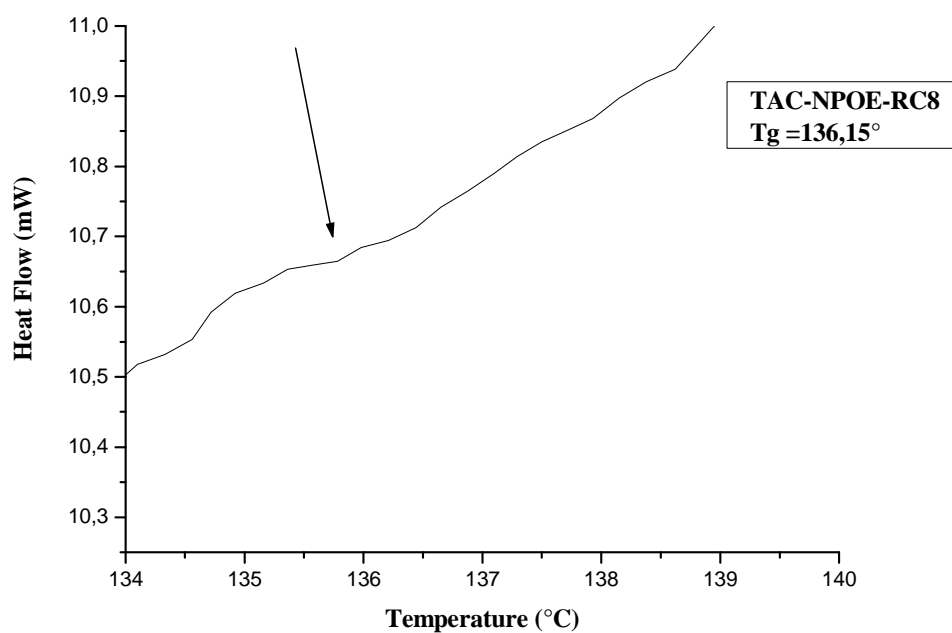


Figure-III.12 : Thermogrammes (DSC) de la membrane TAC-NPOE, TAC-NPOE-RC8

Les résultats obtenus par l'analyse thermique (ATG-DSC) nous a permet de conclure à l'existence des interactions spécifiques entre les différents constituants des MPIs de natures faibles. Le plastifiant et le transporteur se dégradent à des températures voisines de leurs températures d'ébullition et de fusion respectivement [24].

II.2.5 Caractérisation par Diffraction aux Rayons X

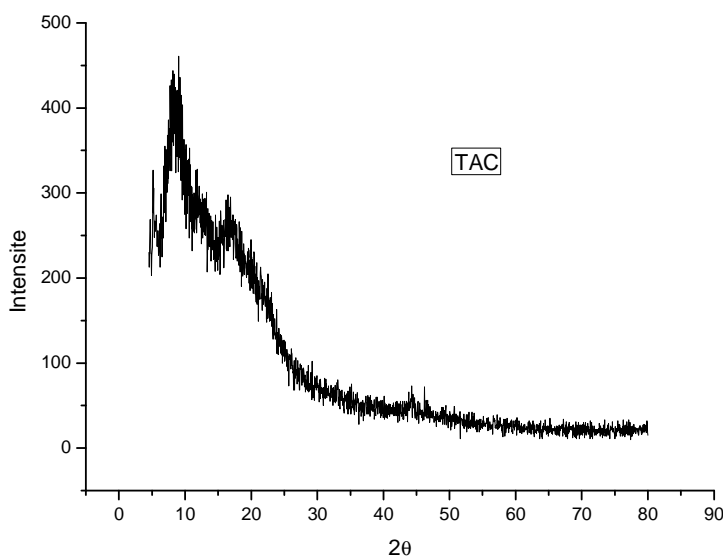
Le degré de cristallinité de la membrane à base de la TAC sans additifs, transporteurs purs et membrane-plastifiant-transporteur a été évalué utilisant un diffractomètre de type Philips, model X-Pert X-Ray opérer à 40 KV.

La figure-III.13 montre les diffractogrammes de la membrane de TAC, TAC-plastifiant, TAC-plastifiant-transporteur et transporteur pur.

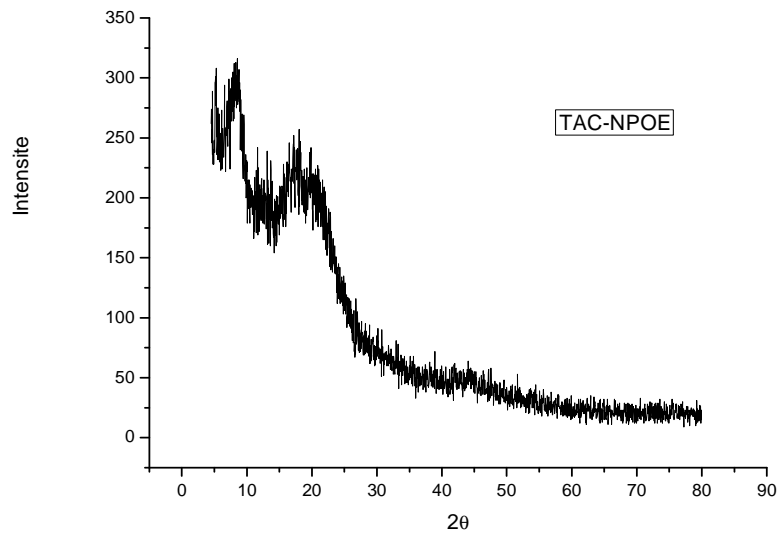
D'après les diffractogrammes, les MPIs élaborées sont amorphes, sachant que les calix[4]résorcinarénes purs montrent un pic intense, ce pic n'a pas été détecté dans les diffractogrammes des MPIs ceci prouve que ces derniers sont inclus au sein des chaînes de polymère.[11,12,14] Ainsi, nous pouvons conclure qu'il n'y'a pas eu de cristallisation après l'évaporation du solvant. Ce résultats suggère que les calix[4]résorcinarénes sont dissous dans les plastifiant (NPOE ou NPOT) se retrouvant ainsi à l'état liquide.

En se basant sur tous ces résultats, nous pouvons conclure que le support TAC ne réagit pas avec les calix[4]résorcinarénes et le plastifiant pour donner naissance à une nouvelle espèce cristalline.

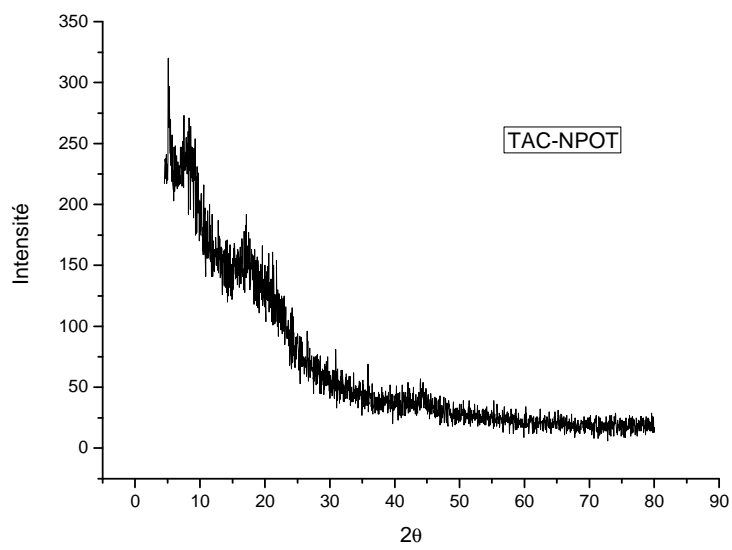
L'état amorphe des MPIs permet d'éliminer l'hypothèse de saut « hopping » des ions lors de transport facilité [11], cette conclusion est en accord avec les résultats fournie par infra rouge à transformée de fourrier.



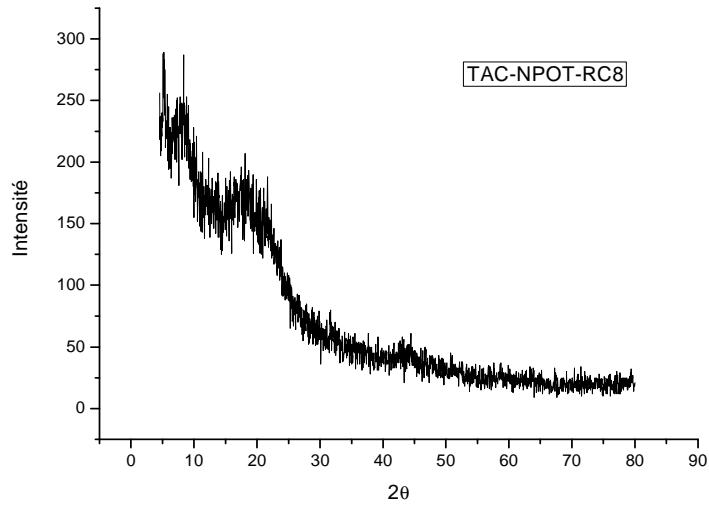
Diffractogramme de la membrane TAC



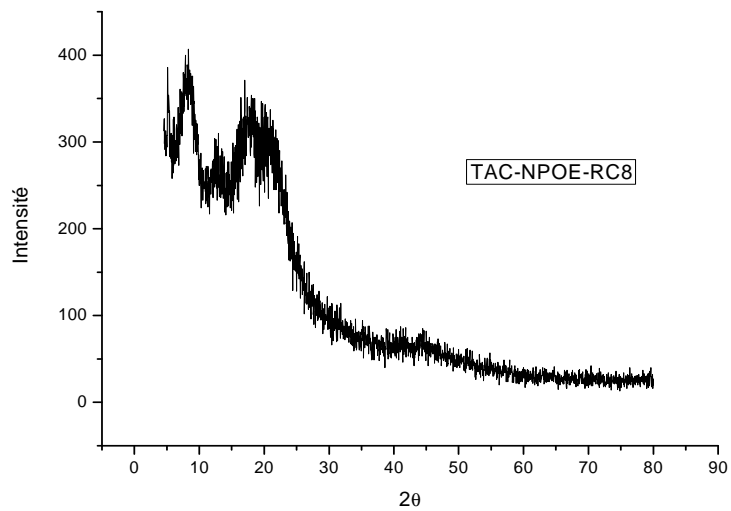
Diffractogramme de la membrane TAC-NPOE



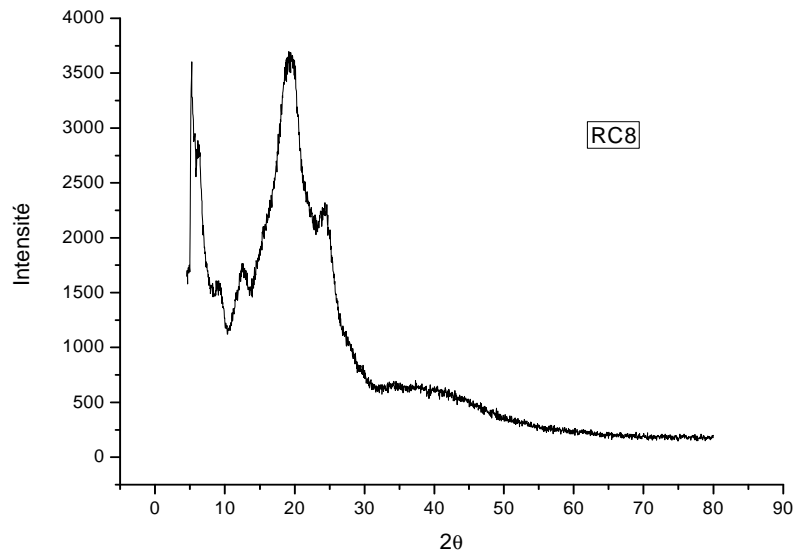
Diffractogrammes de la membrane TAC-NPOT



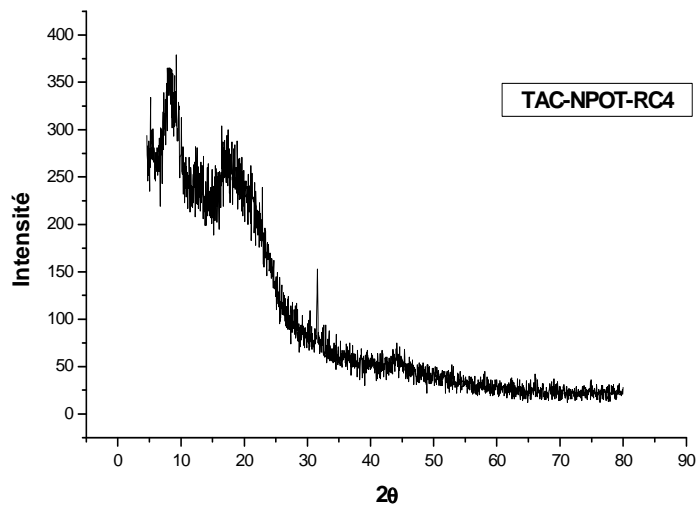
Diffractogrammes de la membrane TAC-NPOT-Transporteur (RC8)



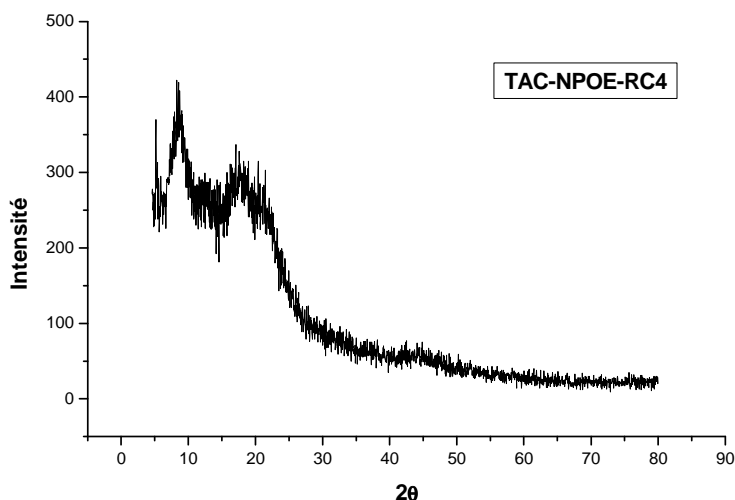
Diffractogrammes de la membrane TAC-NPOE-transporteur (RC8)



Diffractogrammes de transporteur RC8 pur



Diffractogrammes de la membrane TAC-NPOT-transporteur (RC4)



Diffractogrammes de la membrane TAC-NPOE- transporteur (RC4)

Figure-III.13: Diffractogrammes de la membrane de TAC, TAC-plastifiant, TAC-plastifiant-transporteur et transporteur pur

II.2.6 Caractérisation par Angle de contact

La mesure de l'angle de contact permet d'évaluer l'hydrophilie/l'hydrophobie d'une surface de membrane à l'aide d'une goutte d'un solvant polaire (l'eau, l'éthanol, méthanol) déposée sur la surface de la membrane. Cette mesure est basée sur l'équilibre de trois phases : solide/liquide/vapeur ou solide/liquide/liquide, dans le cas de la membrane les trois phases sont :

Membrane/eau/air, les molécules de solvant sont soit associées à la surface de la membrane soit repulsées. Cette mesure renseigne sur la mouillabilité de la membrane et la capacité d'adsorber les molécules d'eau. La structure chimique des deux plastifiants et celle des calix[4]résorcinarènes (transporteurs) contient une chaîne alkyle plus au moins longue, ce qui rend ces molécules hydrophobes. Ces calix[4]résorcinarènes sont insolubles dans l'eau présentant un caractère lipophiles. Pour évaluer la nature de la surface de la membrane après incorporation de plastifiant et de transporteurs, nous avons réalisé des mesures de l'angle de contact à la goutte de l'eau (Tableau-III.5).

Les mesures de l'angle de contact nous ont permis de caractériser l'état de surface du matériau. La membrane sans additifs est hydrophile dont l'angle de contact est de 41,35 ce résultat est comparable au résultat obtenu par Arous et al [11].

La surface de la membrane devient hydrophobe après l'ajout de plastifiant (2-NPOE ou 2-NPOT) la valeur de l'angle de contact passe de 41,35 à 83 °.

L'effet synergétique du transporteur et du plastifiant fait augmenter l'angle de contact de la surface de la MPI jusqu'à 89°. Cela nous laisse supposer que le transporteur forme une couche sur la surface de la membrane (observé par le MEB) et les groupements hydrocarbonés des calix[4]résorcinarènes sont orientés vers le haut (en l'air) ce qui rend la surface des MPIs hydrophobe[22] selon la Figure-III.14 ci-dessous :

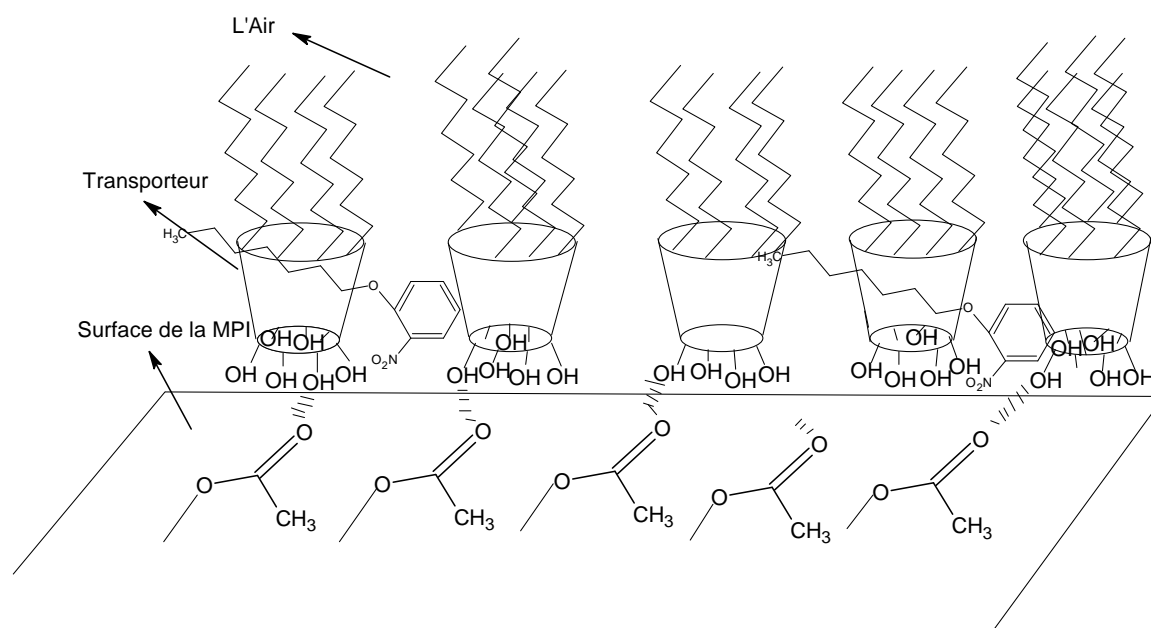


Figure-III.14 : Schéma proposé d'interaction : plastifiant-transporteur-polymère

Tableau-III.5 : Valeurs d'angle de contact de différentes membranes élaborées

Membrane	Nombre de mole de transporteur (mole)	Masse/surface de membrane (mg/cm ²)	Épaisseur (µm)	Angle de contact
CTA	0	6.04	16	41.35
CTA-PN	0	6.11	20	80.6
CTA-PS	0	6.09	25	83.14
CTA-PN4	0.4×10^{-6}	6.85	30	87.98
CTA-PN8	0.4×10^{-6}	7.33	28.5	88.08
CTA-PS4	0.4×10^{-6}	6.55	34	88.74
CTA-PS8	0.4×10^{-6}	6.89	29.41	89.44

Conclusion

À la lumière des résultats obtenus après caractérisations des MPIs élaborées à base de la mono et la triacétate de cellulose avec différentes techniques d'analyses nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Caractère dense de nos membranes MPIs, absence de porosité après l'ajout de plastifiant et du transporteur ce résultat est conforme à ceux de la littérature [11,12].
- Existence des interactions spécifiques à l'intérieur des MPIs de faibles énergie telles que liaison hydrogène ou interaction de Van der Waals, ces résultats sont comparables à ceux décrits dans la littérature pour les MPIs avec d'autres transporteurs [11,12]
- Nature hydrophobique des MPIs après l'ajout d'additifs au support.
- la valeur de la distance inter-réticulaire d_{hkl} des transporteurs purs n'a pas été détectée dans les diffractogrammes des MPIs ce qui prouve que ces derniers sont inclus au sein des chaînes de polymère.
- Le mécanisme de saut d'un site à un autre de l'ion lors de transport à travers les MPIs ne peut être envisagé pour ce type de membranes.
- Les résultats de l'analyse thermiques nous ont permis d'évaluer l'affinité de notre membrane vis-à-vis du nouveau plastifiant, en effet les analyses de ce dernier sont similaires à celles de NPOE.

Bibliographie

- [1] M.Sugiura, Carrier-mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate Sep.Sci.Technol 25(1990)1189.
- [2] J. de Gyves, A.M. Hernandez-Andaluz, E.R.D.S. Miguel, LIX[®]-loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport: 2. Optimization of the efficiency factors (permeability, selectivity, and stability) for LIX[®] 84-I, J. Membr. Sci. 268 (2) (2006) 142.
- [3] Y.M. Scindia, A.K. Pandey, A.V.R. Reddy, Coupled-diffusion transport of Cr(VI) across anion-exchange membranes prepared by physical and chemical immobilization methods, J. Membr. Sci. 249 (1/2) (2005) 143.
- [4] J.C. Aguilar, M. Sanchez-Castellanos, E. Rodriguez de San Miguel, J. de Gyves, Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier, J. Membr. Sci. 190 (1) (2001) 107.
- [5] S.C. Lee, J.D. Lamb, M. Cai, J.T. Davis, Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers, J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem. 40 (1/2) (2001) 51.
- [6] J.S. Gardner, J.O. Walker, J.D. Lamb, Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes, J. Membr. Sci. 229 (1/2) (2004) 87.
- [7] W. Walkowiak, M. Ulewicz, C.A. Kozlowski, Application of macrocyclic compounds for metal ions separation and removal, ARS Sep. Acta 1 (2002) 87.
- [8] C.A. Kozlowski, W. Walkowiak, Transport rates of these metal ions were tested in BLM and PIM, Sep. Sci. Technol. 39 (13) (2004) 3127.
- [9] M. Ulewicz, C. Kozlowski, W. Walkowiak, Removal of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) using polymer inclusion membrane transport with proton ionizable DB-16-C-5 Crown ethers, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 38 (2004) 131.
- [10] M. Resina, J. Macanas, J. de Gyves, M. Munoz, Zn(II), Cd(II) and Cu(II) separation through organic-inorganic Hybrid Membranes containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid or di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid as a carrier, J. Membr. Sci. 268 (1) (2006) 57.
- [11] N Bayou, O Arous, M Amara, H Kerdjoudj, Elaboration and characterisation of a plasticized cellulose triacetate membrane containing trioctylphosphine oxyde (TOPO): Application to the transport of uranium and molybdenum ions, C. R. Chimie 13 (2010) 1370
- [12] O.Arous, H.Kerdjoudj, P.Seta, Comparison of carrier-facilitated silver (i) and copper (ii) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane, J.Membr.Sci 241 (2004)177.

- [13] A.Gherrou, H.Kerdjoudj, R.Molinari, P.Seta, E.Drioli, Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver(I), copper(II) and gold(III) ions transport, *J.Memb.Sci* 228(2004)149.
- [14]C.Fontas, 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.
- [15] A.Gherrou, H.Kerdjoudj, R.Molinari, E.Drioli, P.Seta, Preparation and characterization of polymeric plasticized membranes (PPM) embedding a crown ether carrier application to copper ions transport, *Mater.Sci.Eng C* 25(4)(2005)436.
- [16]A.C.Aguilar, E.R.D.S.Miguel, J.D.Gyves, R.A.Burtsch, M.Kim, Design, synthesis and evaluation of diazadibenzocrown ethers as Pb^{2+} extractants and carriers in plasticized cellulose triacetate membranes, *Talanta* 54(6)(2001)1195.
- [17]O.Kebich-Senhadj, 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, *J.Membr.Sci* 310(2008)438.
- [18]A.Tor, A.Arslan, H.Muslu, A.Celiktas, Y.Cengelogiv, M.Ersoz, Facilitated transport of Cr(III) through polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA), *J.Membr.Sci* 329(2009)169.
- [19]M.Sugiura, M.Kikkawa, S.Urita, Carrier-mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate membranes, *J.Membr.Sci* 42(1989)47.
- [20]M.Conceicao, C.Lucena, A.V.De Alencar, S.E.Mezzoto, S.Souares, The effect of additives on the thermal degradation of cellulose acetate, *Polym.Degrad.Stab* 80(2003)149.
- [21]S.Souares, G.Gamino, S.Levchik, Comparative study of the thermal decomposition of pure cellulose and pulp paper, *Polym.Degrad.Stab* 49(1995)275.
- [22] G.Arthanarees, P.Thanikaivelan, K.Stinivasan, D.Mohan, M.Rajedran, *Eur.Polymer .J* 40(2004)2113.
- [23]C.Fontas, R.Tayeb, M.Dhabi, E.Gaudichet, F.Thominette, P.Roy, K.Steenkeste, M.F.P.Aupert, S.Tingry, E.T.Peyroz, P.Seta, Polymer inclusion membranes: The concept of fixed sites membrane revised , *J.Membr.Sci* 290(2007)62.
- [24]N.Benosmane, G.Guediura, S.M.Hamdi, M.Hamdi, B.Boutemour, Preparation, characterization and thermal studies of polymer inclusion cellulose acetate membrane with calix[4]resorcinarenes as carriers, *Mater.Sci.Eng C* 30(2010)860.

[25]N.Benosmane, S.M.Hamdi, M.Hamdi, B.Boutemur, Selective transport of metal ions across polymer inclusion membranes (PIMs) containing calix[4]resorcinarenes, Sep.Purif.Technol 65(2009)211.

Chapitre IV

Applications des MPIs au transport facilité des ions toxiques Pb(II), Cd(II), Zn(II)

Méthodes expérimentales

I. Réactifs et préparation des solutions :

Les calixarènes et les calix[4]résorcinarènes en particulier ont été déjà utilisés en tant que transporteurs dans les membranes polymériques pour la séparation du soluté [1,2]. Les phases organiques employées pour la réalisation de cette partie sont constituées :

- De calix[4]résorcinarènes synthétisés au niveau du laboratoire selon la référence [3] :
le (C-Butyl) calix[4]résorcinarène abrégé RC4, le (C-Pentyl) calix[4]résorcinarène RC5, (C-Octyl) calix[4]résorcinarène RC8, (C-Nonyl) calix[4]résorcinarènes RC9, le (C-Parabutoxyphényl) calix[4]résorcinarène RC4b.
- De plastifiants :
 - Le 2-Nitrophényloctyl éther (2-NPOE) produit Aldrich.
 - Le 2-Nitrophényloctanoate (2-NPOT) obtenu par synthèse conventionnelle selon la référence [4].
- Les solvants organiques employés dans la préparation des MPIs sont : le dichlorométhane et le chloroforme (produit de Fluka).
- Les sels métalliques utilisés sont le nitrate de plomb, le nitrate de zinc, le nitrate de cadmium, le nitrate de sodium, le chlorure de plomb (produits Fluka).
- La phase polymérique (le support) est à base de dérivés de la cellulose :
 - le mono acétate de cellulose : (pourcentage de l'acétyle dans le polymère : 39.7%, M_w : 50.000)
 - le tri acétate de cellulose (pourcentage de l'acétyle dans le polymère: 43.6%, M_w : 72.000-74.000).

II. Méthodes expérimentales :

II.1 La cellule de transport

En s'inspirant du système de transport dans la littérature [5], nous avons réalisé le montage représenté dans la Figure-IV.1, il est constitué de :

- deux compartiments en téflon d'une capacité de (450 ml) chacun
- deux moteurs avec baguettes en verres (Heidolp R2Z 2101) pour l'agitation
- quatre tiges pour le serrage des compartiments.
- la membrane (surface effective en contact des deux phases est 12.6 cm^2).



Figure-IV.1 : Cellule de transport

II.2 La membrane polymérique :

Les membranes employées dans cette étude sont préparées par la technique de l'évaporation lente de solvant. La membrane polymérique est placée en sandwich entre les deux compartiments, en exposant la face supérieure de la membrane (en contact de l'air lors de l'évaporation dans la boîte de pétri) à la phase d'alimentation, l'ensemble

cellule-membrane-cellule est maintenue fixe après serrage, les phases aqueuses sont introduites et agitées, à l'aide des deux moteurs

II.3 Les solutions :

Les solutions à traiter sont préparées au laboratoire avec des concentrations bien définies.

Les solutions d'alimentation (0.01M) ont été préparées à partir de nitrate de plomb, cadmium, et de zinc (fournis par Fluka), la solution réceptrice contient de l'eau distillée.

II.4 Analyses :

Des prélèvements de 0.5ml de la phase d'alimentation et la phase de réception sont analysées régulièrement (0.5ml est ajouté dans les deux phases pour maintenir le volume constant après chaque prélèvement) à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme (AAS, Spectr AA-110, Varian Inc.)

Deux expériences indépendantes ont été réalisées dans le but de déterminer l'erreur commise sur le calcul de flux du métal. Cette erreur est inférieure à 12%.

III. Facteurs affectant le transport du métal à travers les MPIs

Les paramètres liés à la membrane :

- la composition de la phase organique (concentration de transporteur, et du plastifiant).
- Nature chimique du transporteur.
- Nature chimique du plastifiant.
- Morphologie de la membrane (symétrique, asymétrique, épaisseur, diamètre de pore et taille...etc).
- Surface de la membrane en contact avec les deux phases.

Paramètres liés aux phases d'ali/réc :

- la concentration initiale en ions métalliques.
- Le pH de la phase.
- Vitesse d'agitation.
- Température de milieu
- Concentration de l'électrolyte dans les phases.

IV. Applications au transport facilité et à la séparation des ions toxiques Pb (II), Cd(II), Zn(II)

Les MPIs élaborées sont appliquées dans le transport facilité des ions toxiques tels que le Pb(II), Cd(II), Zn(II), et à fin d'enrichir notre étude nous avons étudié l'effet de plusieurs paramètres fondamentaux influents ainsi sur le flux et le transport à travers les MPIs tels que :

- l'effet de la concentration initial en métal dans la phase d'alimentation
- l'effet de la vitesse d'agitation dans les deux compartiments
- l'effet de la concentration du transporteur dans la membrane
- l'effet de la nature chimique de transporteur et de plastifiant
- l'effet de pH de la phase source
- la stabilité de la membrane

IV.1 Mise en œuvre des expériences de transport

La cellule de transport employée est composée de deux compartiments en téflon d'un volume de 450 cm³ chacun. Les deux compartiments serrés sont séparés par une membrane (la surface de la membrane en contact avec les solutions des deux phases est de 12.6 cm²). Les expériences de transport ont été réalisées à une température ambiante (20-30°C), les deux phases aqueuses ont été soumises à une agitation continue de à l'aide de deux moteurs (Heidolp R2Z2101) sous une vitesse de 500 Tr/min. La concentration en métal a été déterminée en fonction du temps à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique (AAS, Spect AA-110 Varian inc) en prélevant 0.5 ml de Chaque compartiment (0.5 ml est ajouté aux deux compartiments pour maintenir le volume fixe des deux phases).

IV.2 Expression du flux de transport

Le flux de transport du métal à travers la MPI est calculé à partir de la relation suivante :

$$J = \frac{VdC}{Sdt} \text{ (mol.cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{)}$$

Où :

V : le volume de la phase de réception en m³, dC la variation du nombre de moles dans la phase de réception pendant une variation de temps dt, et S la surface effective de la membrane (s=12.6 cm²).

De même le coefficient de perméabilité (P) de la membrane au métal est défini à partir de la pente des droites de l'équation :

$$\mathbf{Ln (C_t/C_0) = - \frac{PS}{Vt}}$$

Avec V : le volume de la phase de réception, S : la surface effective de la membrane, C₀, C_t est les concentrations du métal à t=0 et après une durée de transport (t) respectivement.

IV.3 Facteur de séparation

Le facteur de séparation est calculé à partir de la relation suivante :

$$S = \frac{[M_1]_{ali}[M_2]_{rec}}{[M_1]_{rec}[M_2]_{ali}}$$

Où [M₁]_{ali} , [M₂]_{rec} : sont la concentration molaire du métal dans les deux phases d'alimentation et de réception

Résultats des Expériences de Transport

V.1 Effet des paramètres influant sur l'efficacité du flux à travers les MPIs

V.1.1 Cas de la mono acétate de cellulose

Dans ce travail nous avons développé des membranes polymériques à inclusion (MPIs) à base de la mono-acétate de cellulose utilisant les calix[4]résorcinarenes comme transporteurs et sans l'ajout de plastifiant. La solution constituée du mélange dichlorométhane-support-transporteur donne des membranes (MPIs) flexibles, résistantes, stables et qui se détachent facilement de la boîte de Pétri sans déchirement. Nous avons testé le transport du plomb à travers cette membrane non plastifiée, l'expérience a montré que le transport de plomb à travers la membrane sans l'ajout du transporteur n'a pas eu lieu, le même résultat a été obtenu avec des concentrations inférieures à 0.01g/surface en transporteur.

En augmentant la concentration de transporteur de 0.01 à 0.04g, le transport du plomb devient possible. En effet l'équipe de Fontas [6] a déjà réalisé le transport d'un métal à travers des MPIs sans l'ajout de plastifiant dans la matrice membranaire, elle a supposé que le transporteur peut créer des canaux intra-membranaires entre chaînes de polymère où le complexe formé entre le métal et le transporteur peut diffuser librement. Nos résultats concordent avec ceux obtenus par Fontas[6]. Parmi les calix[4]resorcinarènes, nous avons choisi le transporteur RC5 pour cette étude.

V.1.1.1 Effet de la concentration de l'électrolyte (NaNO_3) sur le flux des ions du Pb(II)

Figure-IV.2 montre l'effet de la concentration de l'électrolyte (NaNO_3) contenu dans la phase d'alimentation sur le transport d'ions Pb(II) à travers une MPI contenant RC5 comme transporteur. D'après la courbe l'augmentation de la concentration de l'électrolyte dans la phase d'alimentation augmente le flux du plomb à travers la membrane [7]. Cela peut s'expliquer par l'augmentation des forces électrostatiques attractives et répulsives qui s'exercent entre ions entraînant la libération des ions plomb ainsi que leur complexation à l'interface d'alimentation-MPI.

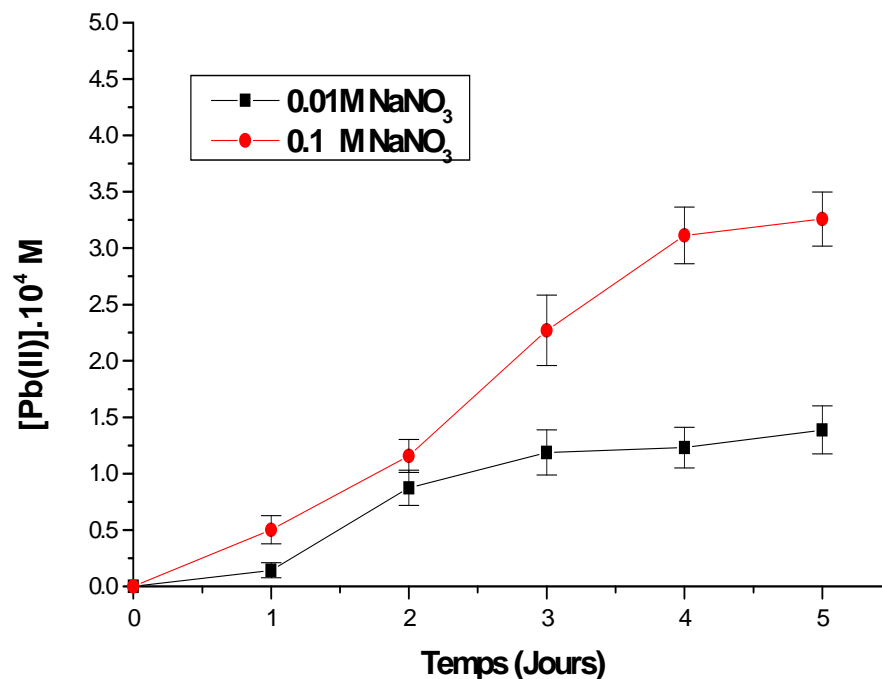


Figure-IV.2: Effet de la variation de la concentration de NaNO_3 dans la phase d'alimentation sur le flux de plomb à travers la MPI MAC-RC5, conditions de transport: phase d'alimentation: PbCl_2 ; 10^{-2}M , pH 5.8, phase de réception: HNO_3 , pH 2.8. Résultats obtenus à partir de trois expériences indépendantes à $T=25\pm 1$ °C.

V.1.1.2 Effet de la vitesse d'agitation des deux phases alim/réc sur le flux du plomb

L'effet de la vitesse d'agitation des deux phases aqueuses sur la diffusion du métal à travers la MPI est un facteur important. Pour cela les deux phases sont agitées indépendamment à l'aide de deux moteurs de type (Heidolp R2Z 2010), dans l'intervalle allant de 200-800 T/min. La figure-IV.3 montre l'effet de la vitesse d'agitation des deux phases aqueuses, nous constatons que dans le domaine allant de 200 à 600 le flux du Pb augmente et la cinétique de complexation-décomplexation s'accélère à l'interface de la MPI avec une diffusion rapide[8]. Ce phénomène peut s'expliquer par la diminution de l'épaisseur de la couche mince adjacente à l'interface. Au-delà de 600 T/min nous remarquons une diminution de flux du métal due à la grande turbulence causée par la forte agitation, cette turbulence peut déplacer les molécules du transporteur de leurs sites occupés dans les pores de la MPI. Dans ces conditions opératoires la vitesse d'agitation des deux phases ne doit pas dépasser les 600 T/min.

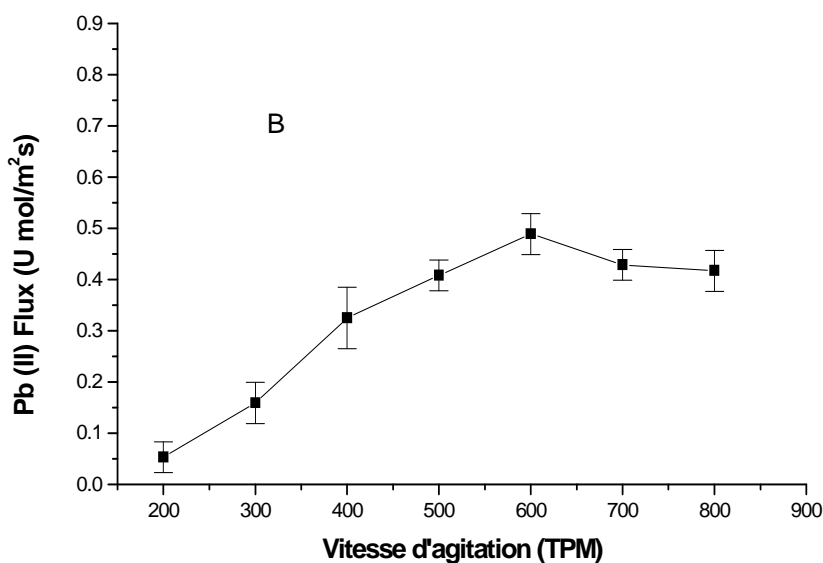


Figure-IV.3 Effet de la vitesse d'agitation dans les deux phases sur le flux de plomb, conditions du transport: phase d'alimentation: $\text{NaNO}_3 = 0.1\text{M}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 0.01\text{M}$, pH 5.8; phase de réception: HNO_3 pH 2.8. Temps de transport: 24h. Résultats obtenus à partir de trois expériences indépendantes à $T = 25 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. Avec variation de vitesse d'agitation.

V.1.1.3 Effet de la concentration initiale en métal dans la phase d'alimentation

La Figure-IV.4 montre l'effet de la concentration initiale du plomb dans la phase d'alimentation sur le flux du Pb (II) à travers la MPI. Le flux des ions Pb(II) augmente brusquement (augmentation exponentielle) avec l'augmentation de la concentration du Pb dans la phase d'alimentation jusqu'à 10^{-2} M. Pour des concentrations plus élevées de 10^{-2} à $5 \cdot 10^{-2}$ M, nous remarquons que le flux reste presque constant, cela laisse supposer que la totalité des molécules de transporteurs sont complexés à l'interface phase d'alimentation-MPI, ce qui conduit par la suite à une saturation quasi totale de la surface de la membrane[9].

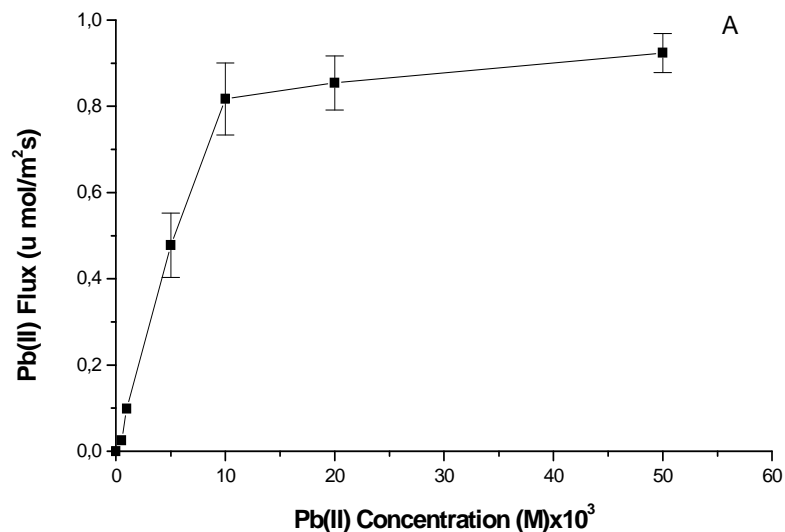


Figure-IV.4 Effet de la concentration initiale en plomb (II) dans la phase d'alimentation sur le flux de plomb, conditions du transport: phase d'alimentation : $\text{NaNO}_3 = 0,1\text{M}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = n\text{M}$, pH 5,8; phase de réception: HNO_3 , pH 2,8. Temps de transport: 24h. Résultats obtenus à partir de trois expériences indépendantes à $T = 25 \pm 1$ °C.

V.1.1.4 Effet du pH

Le transport facilité des métaux bivalents à travers les MPIs contenant les composés organiques acides tel que les calix[4]résorcinarénes est généralement assuré par le contre-transport.

Le transporteur échange les protons des groupes hydroxyles par des ions métalliques à l'interface phase d'alimentation/membrane, le complexe une fois formé diffuse à l'intérieure de la membrane et libère les ions métalliques à l'interface membrane/phase de réception pour reprendre les deux protons, il est claire que la différence de pH entre les deux phases joue un rôle important, cette différence peut être assimilée à une force dérivante pour le transfert du métal de la phase d'alimentation à la phase de réception [10-12]. Dans le but de prouver la dissociation du complexe formé dans la phase de réception, nous avons étudié la variation de la quantité de plomb extraite en fonction du pH de la phase de réception en variant la concentration de l'acide nitrique HNO_3 , le pH de la phase d'alimentation étant maintenu fixe à 5.8. (Figure-IV.5)

Un gradient de pH entre la phase d'alimentation et de réception (phase d'alimentation $5.8 < \text{pH} < 2.8$: phase de réception) est considérée comme étant la force dérivante pour le transport de Pb (II) à travers la membrane, ainsi un milieu acide dans la phase de réception est obligatoirement pour favoriser le transport [13].

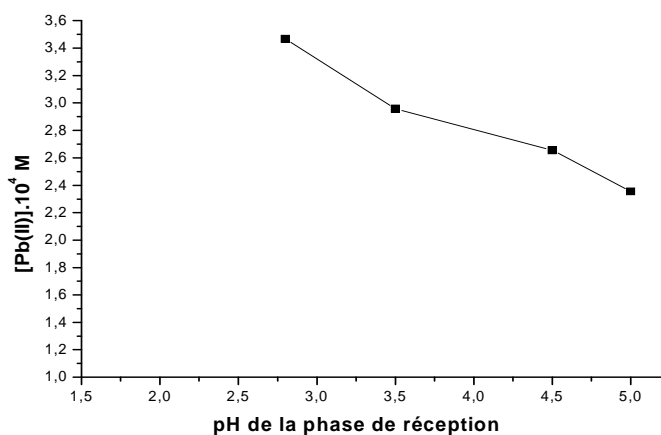


Figure-IV.5. Effet de pH de la phase de réception sur le flux de Pb(II) à travers la MPI-RC5. Phase d'alimentation: 10^{-2} M Pb(II) at pH 5.8, phase de réception: pH varié avec variation de concentration de HNO_3 , Temps de transport: 24h.

V.1.1.5 Effet de la structure des calix[4]résorcinarènes

La Figure-IV.6 représente l'évolution de la concentration des ions Pb (II) dans le compartiment de réception en fonction du temps. Le transport du Pb (II) de la phase d'alimentation à la phase de réception n'a pas été détecté dans la membrane de MAC sans transporteur. Il a suffi d'une quantité supérieure à 0.01g/surface de membrane en transporteur pour que le transport du métal ait lieu. La complexation du Pb (II) à l'interface de la MPI est favorisée par la présence des groupements hydroxyles des calix[4]résorcinarènes pouvant être probablement des sites complexant[14], par l'encapsulation de l'ion métallique par des forces électrostatiques de types interaction cation- π et par la nature hydrophobique du transporteur (R4C5, 8) dû aux groupes alkyles.

L'utilisation des calix[4]résorcinarènes O-alkylés (R4C4b) augmente le flux du Pb (II) à travers la MPIs. Nous supposons que la diminution du flux à travers la MPI dans le cas de R4C5, 8 est liée aux groupes phénolique-OH des calix[4]résorcinarènes qui sont à la fois des sites complexant des ions métalliques et engagé dans des liaisons hydrogènes avec les groupes acétyles de la MAC rendant ainsi les groupes hydroxyles moins disponibles. Alors que dans le cas de calix[4]résorcinarène RC4b, les deux cavités contiennent des oxygènes donc si l'une des cavités est engagée dans des interactions avec les groupes acétyles du support l'autre va être libre pour la complexation[4].

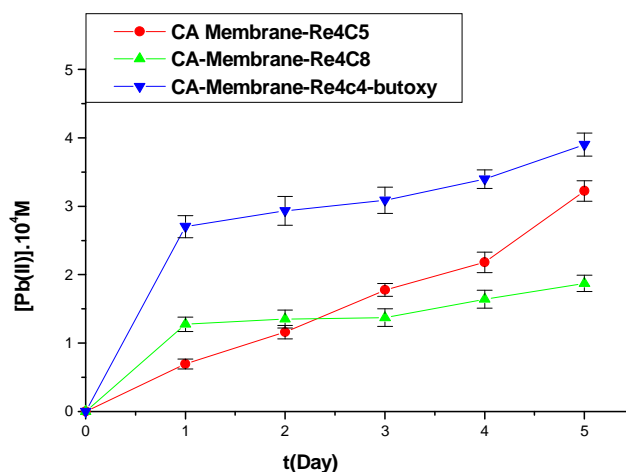


Figure-IV.6: Effet de la nature chimique de transporteur sur le flux de Pb(II) en fonction de temps pour les MPIs à base de la MAC et différent calix[4]resorcinarenes. Conditions du transport: phase d'alimentation: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-2} M, $\text{NaNO}_3 = 0.1$ M, pH 5.8, phase de réception : HNO_3 , pH 2.8. Résultats obtenus à partir de trois expériences indépendantes à $T=25\pm 1$ °C.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons élaboré des MPIs à base de la monoacétate de cellulose sans l'ajout du plastifiant et utilisant calix[4]résorcinarenes comme transporteurs. Le mélange dichlorométhane-support-transporteur donne des membranes (MPIs) flexibles, résistantes et stables et se détachent facilement de la boîte Pétri. Ces membranes sont amorphes à cause de la distribution anisotrope du squelette polymérique. Les calix[4]résorcinarenes ont également un rôle significatif dans les changements des propriétés thermiques, particulièrement la stabilité.

Le transporteur a été incorporé physiquement à la chaîne et/ou aux pores de la membrane MAC par adsorption avec la combinaison de divers types de forces attractives. Nous avons constaté que ces MPIs favorisent le transport d'ions Pb (II). Le taux de transport a été fortement influencé par les différents paramètres expérimentaux.

V.1.2 Cas de la tri acétate de cellulose

Dans cette partie le transport a été effectué avec trois ions métalliques : Pb(II), Cd(II), Zn(II).

V.1.2.1 Transport passif

Le transport passif ne fait intervenir que les propriétés physiques de la membrane, en effet ce transport est régi par un gradient de concentration entre les deux compartiments.

Dans ce cas l'étude de transport a été réalisée sur des MPIs avec et sans le Plastifiant NPOE [14,15]. Les résultats obtenus ont montré qu'il n'y pas eu de transport des ions, cela nous a mené à conclure que ce type de membrane en absence de transporteur constitue une barrière pour le passage des ions métalliques d'où la nécessité de l'addition d'un transporteur. L'addition des transporteurs au sein des MPIs rend le transport actif.

V.1.2.2 Étude de l'effet de la concentration du transporteur sur le flux

La Figure-IV.7 montre les variations du flux de transport du Pb(II), en fonction de la concentration du calix[4]résorcinarene RC8 sachant que la quantité du transporteur varie entre 0.01 mg/cm^2 et 0.07 mg/cm^2 . Une augmentation linéaire rapide du flux en fonction de la concentration en transporteur a été observée.

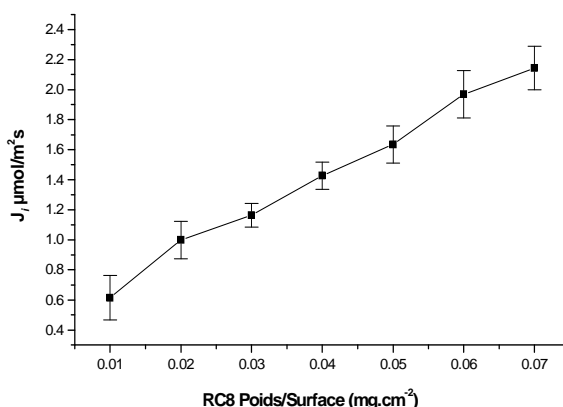


Figure-IV.7 : Effet de la quantité de transporteur calix[4]résorcinarene (RC8) dans la membrane sur le flux du Pb(II). Conditions de transport: phase d'alimentation: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-2}M , $\text{NaNO}_3 = 0.1 \text{ M}$, pH 5.5. Phase de réception: HNO_3 , pH 1. MPI: $(0.01-0.07) \text{ mg}$ de RC8/ cm^2 de membrane + 0.25 ml of plastifiant (2-NPOE). Temps du transport: 24 h à $T=20\pm 1^\circ \text{C}$.

Kusumoray et al [15] Tayeb et al [16] et ont eux aussi observé cette augmentation jusqu'à une concentration de $0.08\text{mg}/\text{cm}^2$ et au-delà de cette dernière un palier est obtenu dû au colmatage de la membrane. Par contre nos résultats sont similaires à ceux obtenus par C.Fontas et al [17] et par Kebiche et al [12]. Il faut signaler que dans notre cas, l'allure de la courbe indique qu'on n'a pas de seuil de percolation [18] cela laisse supposer que la diffusion du complexe est l'étape qui contrôle le processus de transport. Cette diffusion est due à l'effet de solvation du plastifiant qui jouera le rôle de solvant de transporteur, il constitue ainsi le milieu de mobilité du transporteur à l'intérieur de la matrice membranaire [16].

V.1.2.3 Effet de la structure chimique de transporteur

À fin d'étudier l'effet de la structure chimique de transporteur et précisément la longueur de la chaîne alkyle des calix[4]résorcinarènes, nous avons préparé des MPIs à base de deux calix[4]résorcinarènes : RC4 et RC8.

Les résultats de transport obtenus sont donnés dans la Figure-IV.8

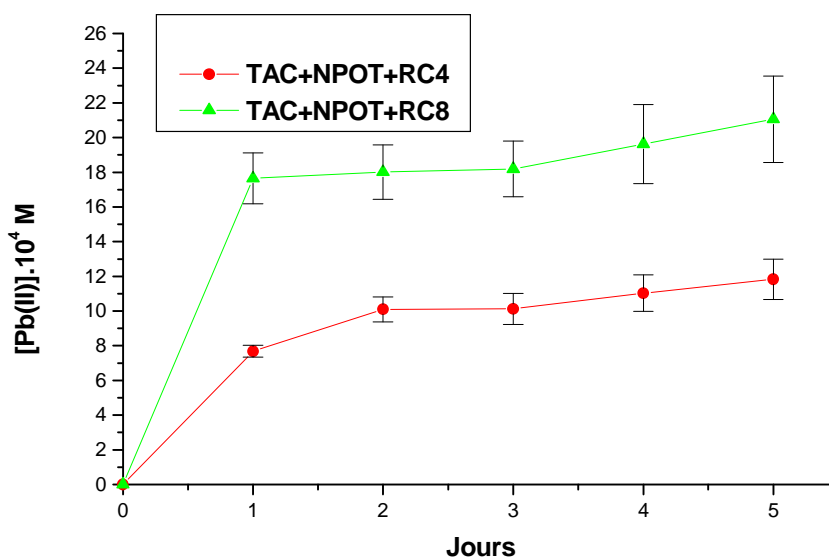


Figure-IV.8: Effet de la structure chimique du transporteur sur le transport du Pb(II)

Conditions du transport: phase d'alimentation: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 : 10^{-2}$ M, $\text{NaNO}_3 = 0.1$ M. $\text{pH} = 5.5$, phase de réception: HNO_3 $\text{pH} = 1$. PIM: 1.18×10^{-5} mol: RC4/RC8+ 0.25 ml de NPOT. à $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Le transporteur avec RC8 montre un flux deux fois plus important que celui obtenu avec RC4, en effet l'angle de contact montre que la membrane avec RC8 est plus hydrophobe, ce qui laisse supposer que cette partie hydrophobe du transporteur favorise l'extraction de l'ion métallique dû aux interactions électrostatiques (Cation- π) qui peuvent se manifester entre les cycles aromatiques du calix[4]résorcinarène et l'ion métallique [19].

V.1.2.4 Effet de la structure chimique de plastifiant sur le flux de Pb(II)

L'effet de la structure chimique du plastifiant sur le transport du Pb(II) a été étudié Figure-IV.10.

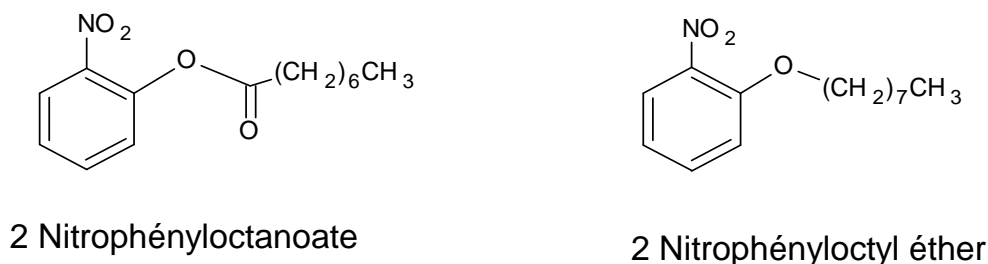


Figure-IV.9: Structure Chimique de la 2-NPOE et la 2-NPOT

Nous avons préparé des membranes avec des quantités équivalentes en NPOE et NPOT. La figure-IV.10 montre que le flux est deux fois plus grand avec NPOE. En effet NPOT a une viscosité et une constante diélectrique plus faible que celles de NPOE. En testant plusieurs plastifiants de structures chimiques différentes dans le transport L'équipe de Fontas [17] a montré que le NPOE donne un meilleur flux par rapport aux autres plastifiants tels que: tri(2-ethylhexyl)phosphate (T2EHP), dioctyl phtalate (DOP), bis (2-ethyl hexylterphtalate (DOTP) ayant des constantes diélectriques entre 4-5[20]. L'effet synergique des deux paramètres (viscosité et constante diélectrique) sur l'efficacité d'association/dissociation du complexe formé a été décrit [11].

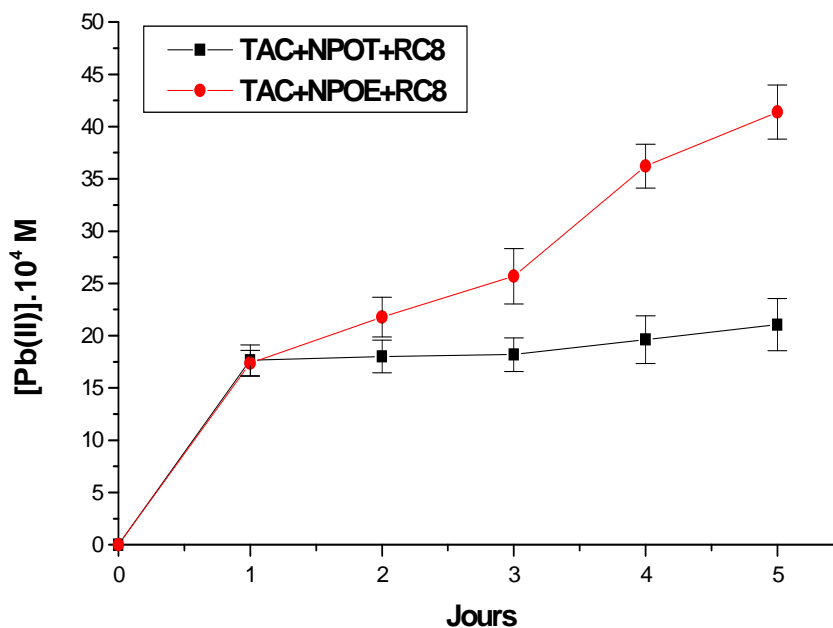


Figure-IV.10 : Effet de la structure chimique du plastifiant sur le transport du Pb(II). Conditions du transport: phase d'alimentation: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 : 10^{-2}$ M, $\text{NaNO}_3 = 0.1$ M. $\text{pH} = 5.5$, phase de réception: HNO_3 $\text{pH} = 1$. MPI: 1.18×10^{-5} mol:RC8+ 9.4×10^{-4} mol du NPOT. À $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$.

V.1.2.5 Effet du pH de la phase de Réception

La Figure-IV.11 montre la variation de la concentration du Pb(II) en fonction du pH de la phase de réception, le pH de la phase d'alimentation est fixé à 5.5.

Le gradient de pH entre les deux phases alimentation/réception est la force dérivante du transport du Pb(II) à travers les MPIs où le milieu acide de la phase de réception est nécessaire pour extraire les ions du plomb.

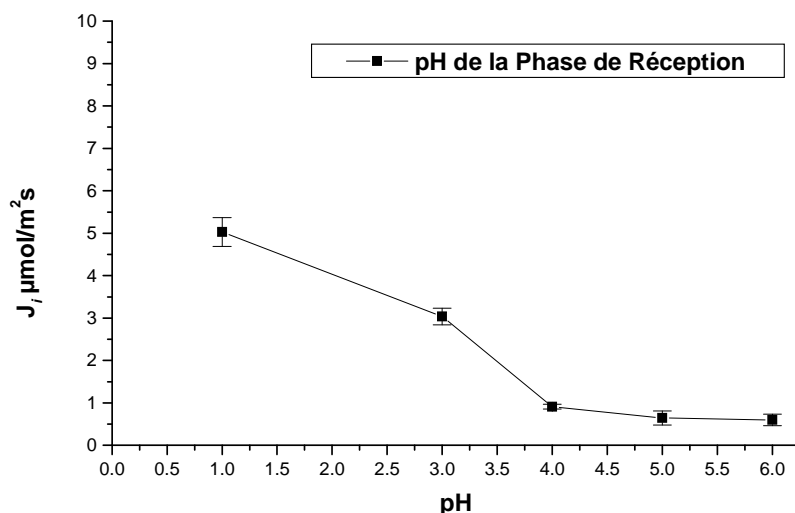


Figure-IV.11: Effet de pH de la phase de réception sur le flux du Pb(II) pour une MPI contenant le calix[4]resorcinarene (RC8). Conditions de transport: phase d'alimentation: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 : 10^{-2}$ M, $\text{NaNO}_3 = 0.1$ M. $\text{pH} = 5.5$, phase de réception: HNO_3 $\text{pH} =$ varie de 1 à 6. MPI: 0.01g de RC8 + 0.25 ml de plastifiant (2-NPOE). Temps de transport: 24h. à $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Dans le cas où la différence de pH des deux phases est grande ($1 < \text{pH} < 5.5$) un flux important a été observé, par contre lorsque la différence de pH est faible ($6 > \text{pH} > 5.5$) le flux diminue, ces résultats suggèrent l'existence d'un contre transport d'ions généré par la différence de concentration en protons entre les deux phases. Nos résultats concordent avec ceux de Ageuilar [10].

V.1.2.6 Détermination de la quantité du métal retenue par la MPI

Pour déterminer la quantité du métal retenue par la MPI au cours de processus de transport, nous avons dosé les deux phases pour déduire la quantité retenue en ions métalliques, la Figure-IV.12 représente l'évolution de la quantité du métal dans les deux phases, cette quantité augmente durant les trois premiers jours de transport puis devient constante dû à l'équilibre de la membrane qui s'établit avec les deux phases aqueuses. (Tableau-IV.1).

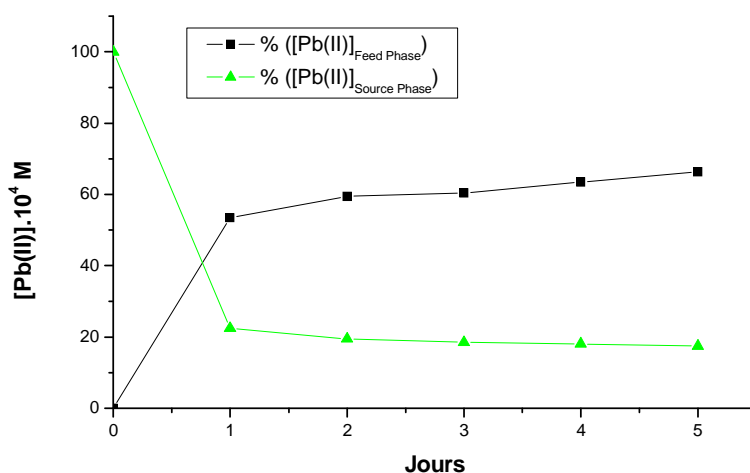


Figure-IV.12 : Profile de concentration de Pb(II) dans les deux phases en fonction de temps. Phase d'alimentation Pb(II) : 10^{-2} M in 0.1 M NaNO₃, pH= 5.5; phase de réception : HNO₃, pH=1. MPI : (CTA-NPOT-RC8).

Tableau-IV.1 : Quantité du métal retenue par la MPI

Durée de transport/ jours	Quantité du métal retenue par la MPI. 10^4 M
1	1.631
2	1.872
3	2.21
4	2.22
5	2.56

V.1.2.7 Transport compétitif et séparation des ions toxiques

Le transport compétitif du mélange équimolaire des ions Pb(II), Cd(II), Zn (II) (10^{-2} M), à travers les MPI a été étudié. La cinétique de transport d'ions en fonction de temps est donnée dans la Figure-IV.13.

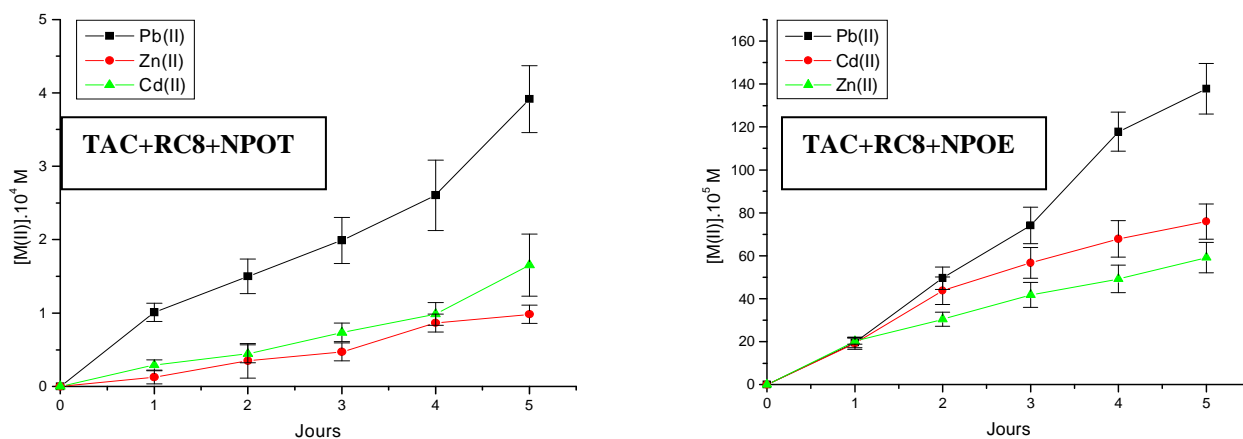


Figure-IV.13: Transport compétitif du Zn(II), Cd(II), et du Pb(II) à travers la MPI. Conditions de transport: phase d'alimentation: mélange équimolaire du nitrate du Zn(II), Cd(II), and Pb(II) à 0.01 M de concentration, pH=5.5; phase de réception: HNO₃, pH=1; membrane CTA+RC8+plastifiant.

Le flux, l'ordre de sélectivité et le facteur de sélectivité sont donnés dans le Tableau-IV.2. Nous avons remarqué que l'ordre de sélectivité trouvé avec nos membranes est comparable à celui obtenu par Kozlowski et al [21] et différent de celui trouvé par Ulewicz et al [22].

Le flux est important avec le plastifiant ordinaire NPOE, alors que la sélectivité est meilleure avec NPOT. Le flux obtenu avec nos membranes qui est de l'ordre de $5.03 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ est comparable à celui de la littérature ($5.56 \mu\text{mol}/\text{molm}^2\text{s}$) [12, 16, 22, 23].

Tableau-IV.2 : Flux, ordre de sélectivité et facteur de sélectivité de transport de métaux à travers la MPIs

Plastifiant	L'ions	Le Flux, J_i (μ mol/m²s)	L'ordre de Sélectivité et le facteur de sélectivité
2-NPOT	Zn(II)	0.26	
	Cd(II)	0.54	Pb(II) > Cd(II) > Zn(II)
	Pb(II)	1.43	2.6 5.57
2-NPOE	Zn(II)	1.18	
	Cd(II)	2.63	Pb(II) > Cd(II) > Zn (II)
	Pb(II)	5.03	1.78 2.5

Les calix[4]résorcinaréne présentent une préférence d'extraction pour les ions métalliques ayant des diamètres larges tels que le Pb(II) (0.118nm), comparé au Zn (0.075nm) et au Cd(0.095nm). La haute sélectivité des calix[4]résorcinaréne au Pb(II) peut s'expliquer par la complémentarité de la taille de la cavité du calix[4]résorcinaréne et le rayon ionique du Pb(II).

Conclusion

Les calix[4]résorcinarénes ont été synthétisés avec succès, ces derniers sont incorporés au sein des membranes polymériques à inclusions. Les MPIs préparées sont caractérisées et appliquées pour une étude de transport et séparation des métaux toxiques.

La caractérisation des MPIs laisse supposer que les différents constituants sont maintenus ensemble à l'intérieur de la matrice membranaire par des interactions (non covalentes) assez faibles de types liaison hydrogènes et/ou Van der Waals.

Un nouveau plastifiant 2-NPOT a été synthétisé, caractérisé et ensuite testé dans l'élaboration des membranes polymériques à inclusion.

L'étude comparative entre NPOT et NPOE a montré qu'ils ont un comportement comparable vis-à-vis du support. NPOE reste un plastifiant de choix pour l'élaboration des MPIs. Le milieu acide dans la phase de réception semble être un paramètre essentiel pour l'extraction des ions ce qui nous amène à proposer le mécanisme de contre-transport.

VI. Étude comparative de transport entre les deux types des MPIs

Nous avons comparé les flux de transport du plomb (II) à travers les MPIs à base de deux types de supports (mono acétate de cellulose et triacétate de cellulose). La Figure-IV.14 montre le profile de la quantité transportée des ions de plomb en fonction de temps.

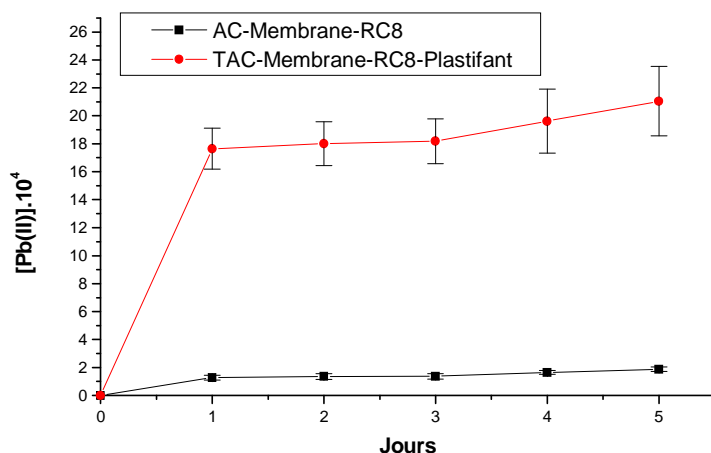


Figure-IV.14 : Transport du Plomb (II) à travers la membrane TAC-RC8-Plastifiant NPOT et la membrane MAC-RC8. La membrane à base de la MAC. Conditions du transport: phase d'alimentation: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-2}M , $\text{NaNO}_3= 0.1\text{M}$, pH 5.8, phase de réception: HNO_3 , pH 2.8, à $T=20\pm 1$ °C. La membrane à base de la TAC Conditions du transport: phase d'alimentation: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-2} M, $\text{NaNO}_3= 0.1$ M. pH=5.5, phase de réception: HNO_3 pH=1 à $T= 20\pm 1$ °C

Cette étude a montré que le flux est plus important dans le cas de la triacétate de cellulose due à la présence du plastifiant. Ce résultat prouve que le plastifiant a un rôle important dans l'efficacité de transport car il constitue un milieu de mobilité favorable pour la diffusion du complexe formé lors de transport à travers les MPIs. Par conséquent, l'hypothèse proposée sur le transport suggérant la formation de gouttelettes de plastifiant (solvant) à l'intérieur de la matrice membranaire reste envisageable.

VII. Etude de la stabilité des MPIs

VII.1 Étude de la stabilité de la MPI à base de la mono acétate de cellulose (MAC)

La stabilité des MPIs a été étudiée en réalisant des cycles d'expériences continues tout en renouvelant les deux phases aqueuses alimentation/ réception toutes les 5h avec la même membrane. Le flux obtenu après chaque cycle est représenté sur la Figure-IV.15.

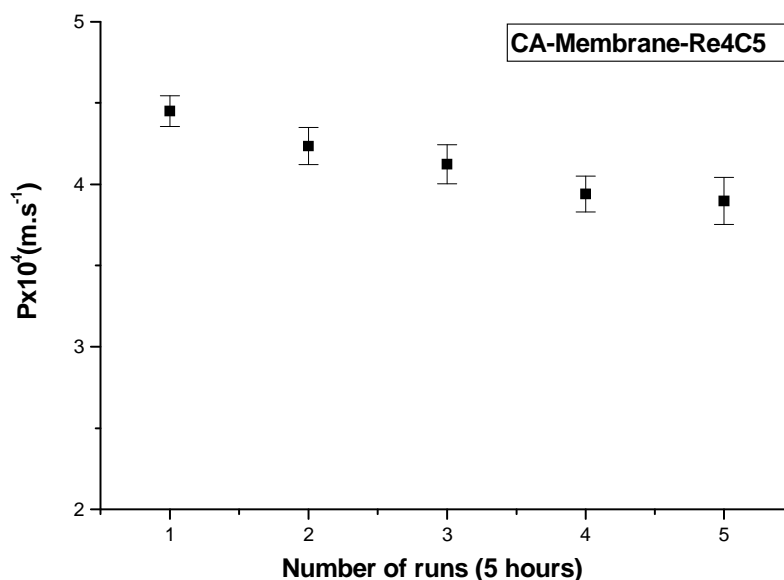


Figure-IV.15 : Expériences de transport consécutif à travers la MPIs à base de la MAC-RC5
Perméabilité en fonction de nombre de cycle

Nous observons une légère diminution du transport du plomb en fonction de l'augmentation de nombre de cycles d'utilisation qui est de l'ordre de 12% après 5 cycles. Cette diminution est due éventuellement à la saturation des pores (les sites complexants). Aucun signe de détérioration de la MPI n'a été observé. En effet, nous avons confirmé par UV l'absence de relargage du transporteur dans la phase aqueuse après les cycles d'utilisation de la MPI (absence de pic caractéristique des calix[4]résorcinarène à 290 nm).

VII.2 Étude de la stabilité de la MPI à base de la tri acétate de cellulose (TAC)

Cette étude de stabilité a été réalisée avec les MPIs à base du plastifiant ordinaire (2-NPOE) et le plastifiant synthétisé (2-NPOT). Ces deux types de membranes ont été réutilisés dans des expériences de transport successives pendant 5 cycles (un cycle correspond à une journée) où les deux phases aqueuses sont renouvelées après chaque cycle. Les résultats de cette étude sont regroupés dans le Tableau-IV.3.

Tableau-IV.3: Valeurs de flux de Pb(II) après 5 cycle de transport

Nombre de cycle de transport (durée de chaque cycle est 24h)	Flux du Pb(II) J_i (μ mol/m ² s)	
	2-NPOE	2-NPOT
1	3.864	0.1347
2	3.724	0.1218
3	3.673	0.1101
4	3.527	0.0798
5	3.184	0.0367

Le flux du Pb(II) varie légèrement pour les 3 premiers jours de transport pour les deux MPIs.

Au-delà du troisième jour nous observons une diminution de 20% avec NPOE et 40% avec NPOT.

VIII. Mécanisme du transport à travers les MPIs

Le mécanisme de transport à travers les membranes polymériques à inclusions est réagit soit par le saut des ions entre sites complexants ou par la diffusion du complexe à travers les pores de la membrane où le plastifiant est supposé jouer le rôle de solvant.

Dans le cas de la membrane à base de la mono acétate de cellulose sans plastifiant, la possibilité de diffusion du complexe en présence de solvant à l'intérieurs des pores de la membrane ne peut être envisagée, mais nous pouvons supposer que le transporteur crée des canaux intra-membranaires entre chaînes de polymère où le complexe formé peut diffuser librement. Ces suggestions concordent avec celles proposées par Fontas[17]. Le transport des ions plomb est contrôlé par le contre-transport facilité qui est correspond à la différence de pH entre les deux phases. (Figure-IV.16)

Le mécanisme de transport basé sur la diffusion du complexe à travers l'interface phase d'alimentation/membrane a été déjà décrit dans le cas des membranes liquides supportées (SLMs). Nous avons démontré à partir des différentes techniques d'analyse que le transporteur n'est pas lié au support par des liaisons covalentes dans les MPIs à base de la triacétate de cellulose, ceci implique que le complexe formé diffuse à l'intérieur de la membrane suite à l'effet de solvation du plastifiant jouant le rôle de solvant et constituant ainsi le milieu de mobilité de transporteur à l'intérieur des chaînes du polymère.

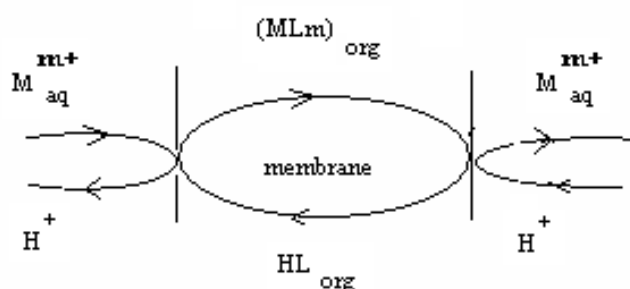


Figure-IV.16 : Représentation schématique du principe du contre-transport

Bibliographie

- [1] T. Rhlalou, M. Ferhat, M.A. Frouji, D. Langevin, J.F. Verchère, *J. Membr. Sci.* 168 (2000) 63.
- [2] N. Tebeur, T. Rhalou, M. Hlaibi, D. Langevin, M. Métayer, J. Verchère, *Carbohydr. Res* 329(2000)409.
- [3] M. Hedidi, S.M. Hamdi, T. Mazari, B. Boutemour, C. Rabia, F. Chemat, M. Hamdi, *Tetrahedron* 62 (2006) 5652.
- [4] N. Benosmane, B. Guediura, S.M. Hamdi, M. Hamdi, B. Boutemour, *Mater. Sci. Eng. C* 30(2010)860.
- [5] O. Arous, H. Kerdjoudj, P. Seta, *J. Membr. Sci.* 241(2004)177.
- [6] C. Fontas, R. Tayeb, M. Dhabbi, E. Gaudichet, F. Thamimette, P. Roy, K. Steenkeste, M.T.P. Aupert, S. Tingry, P. Seta, *J. Membr. Sci.* 290(2007)62.
- [7] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, *Desalination* 151(2002)87.
- [8] J.C. Aguilar, M. Sanchez-Castellanos, E. Rodriguez de San Miguel, J. de Gyves, *J. Membr. Sci.* 190 (2001) 107.
- [9] A.J.B. Kemperman, D. Bargeman, T. VandenBoomgaard, H. Strathmann, *Sep. Sci. Technol.* 31 (1996) 2733.
- [10] J.C. Aguilar, M. E. Rodriguez de San Miguel, J. de Gyves, J.R.A. Bartsc, M. Kim, *Talanta* 65(2001)1195.
- [11] N. Benosmane, S.M. Hamdi, M. Hamdi, B. Boutemour, *Sep. Purif. Technol* 65(2009)211.
- [12] O. Kebiche-Senhadjji, L. Mansouri, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor, *J. Membr. Sci.* 310 (2008) 438.
- [13] N. Pont, V. Salvado, C. Fontas, *J. Membr. Sci.* 318(2008)340.
- [14] A.J.M. Valente, A.Y.K. Polischun, H.M. Burrows, V.M.M. Lobo, *Eu. Polymer. J* 41 (2005)275.
- [15] S.P. Kusumorahyo, T. Kananosi, K. Somaru, S. Aomatsu, H. Matsmuyama, M. Teranoto, T. Shinbo, *J. Membr. Sci.* 244(2004)251.
- [16] R. Tayeb, C. Fontas, M. Dhabbi, S. Tingry, P. Seta, *Sep. Purif. Technol.* 42 (2005) 189.
- [17] C. Fontas, R. Tayeb, S. Tingry, M. Hidalgo, P. Seta, *J. Membr. Sci.* 263 (2005) 96.
- [18] E.L. Cussler, R. Aris, A. Bhowan, *J. Membr. Sci.* 43 (1989) 149.
- [19] J.D. Faul, P. Wissman, V. KAuptra, *Thin solid Films* 457(2004)87.
- [20] M. Scindia, A.K. Pandey, A.V.R. Reddy, *J. Membr. Sci.* 249 (2005) 143
- [21] C.A. Kozlowski, *Desalination* 198 (2006) 132
- [22] M. Ulewicz, U. Lesinska, M. Bochenska, W. Walkowiak, *Sep. Purif. Technol.* 54(2007) 299.

Conclusion générale

Les calix[4]résorcinarénes ont été synthétisés au laboratoire ont été incorporés en tant que transporteurs lors de l'élaboration des membranes polymériques à inclusions à base de la mono et de la triacétate de cellulose. Ces dernières sont caractérisées et appliquées dans le transport et séparation des métaux toxiques.

La caractérisation des MPIs laisse supposer que les différents constituants sont maintenus ensemble à l'intérieur de la matrice membranaire par des interactions (non covalentes) faibles de types liaison hydrogènes et/ou Van der Waals. La membrane montre une bonne compatibilité avec le plastifiant de synthèse (NPOT), ce dernier montre une bonne résistance au relargage vers le milieu extérieur. Les résultats de l'analyse thermiques nous ont permis d'évaluer l'affinité de notre membrane vis-à-vis du nouveau plastifiant, en effet les analyses de ce dernier sont similaires à celles de NPOE. De même la structure amorphe des MPIs confirme l'inclusion de transporteurs au sein des chaînes polymériques du support avec une nature hydrophobique des MPIs après ajout d'additifs au support.

Un nouveau plastifiant 2-NPOT a été synthétisé, caractérisé, testé ensuite dans l'élaboration des membranes polymériques à inclusion en le comparant au plastifiant ordinaire NPOE. L'étude comparative entre NPOT et NPOE a montré qu'ils ont un comportement comparable vis-à-vis du support. NPOE reste un plastifiant de choix pour l'élaboration des MPIs. Le milieu acide dans la phase de réception semble être un paramètre essentiel pour l'extraction des ions ce qui nous a permis de proposer le mécanisme de contre-transport.

Les résultats obtenus lors de l'étude de séparation des ions métalliques montrent que le flux est plus élevé dans le cas du plastifiant ordinaire alors que la sélectivité est meilleure avec le nouveau plastifiant NPOT.

Les résultats obtenus durant cette thèse ouvrent la voie à de nombreuses applications telles que la reconnaissance moléculaire pour cela il convient de :

- Modifier la partie basse des calix[4]résorcinarénes qui permet de générer une cavité hydrophile et pré organisée qui confère aux macrocycles des propriétés de reconnaissance avec des sélectivités meilleures.
- Reprendre l'élaboration des membranes polymériques dopées par ces nouveaux calix[4]résorcinarénes fonctionnalisés qui permettraient de mener des études dans le domaine de reconnaissance sélective.

- Poursuivre ces études pour le développement des MPIs capables de reconnaître des molécules biologiques et de permettre la séparation des mélanges chiraux.

Liste des figures

Figure-I.1 : Schéma des trois principaux types de membranes synthétiques

Figure-I.2 : Flux de matière lors d'une précipitation par évaporation du solvant

Figure-I.3 : Flux de chaleur Q accompagnant un abaissement de température lors d'une précipitation thermique.

Figure-I.4 : Flux de matière à partir d'une solution polymère (polymère-solvant -non-solvant) lors d'une précipitation par évaporation contrôlée.

Figure-I.5 : Orientation des flux de matière (solvant et non-solvant) lors d'une immersion précipitation

Figure-I.6 : Orientation des flux de matière (solvant et non-solvant) lors d'une précipitation par une phase vapeur de non-solvant.

Figure-I.7 : Structure de la cellulose

Figure-I.8 : Structure chimique des plastifiants

Figure-I.9 : Structure chimique des transporteurs

Figure-I.10: Description schématique du transport facilité à travers une membrane polymérique à inclusion

Figure-I.11 : Représentation schématique du principe du co-transport.

Figure-I.12 : Représentation schématique du principe du contre-transport

Figure-I.13 : Structure générale des calix[n]arènes

Figure-I.14 : Structure des produits de condensation p-alkylphénol/formol

Figure-I.15 : 2,8,14,20-tetra-résorcine[4]arène

Figure-I.16 : Structure et numérotation de 2,8,14,20-Tetraméthylrésorcine[4]arène

Figure-I.17 : Différentes formes isomériques du calix[4]résorcinearène

Figure-I.18 : Conformères observés pour les isomères rccc et rctt

Figure-II.1 : Mécanisme réactionnel de formation des calix[4]résorcinearènes

Figure-II.2 : Spectre FTIR de la 2-NPOT

Figure-II.3 : Spectre de masse du 2-NPOT

Figure-II.4a-b: Thermogrammes (DSC) de la membrane de TAC et de la membrane TAC-NPOT

Figure-III.1 : Photo de cellule de transport

Figure-III.2a-c : Spectres FTIR des MPIs à base de MAC

Figure-III.3 : Photos MEB des différentes membranes élaborées

Figure-III.4a-i : Diffractogramme des MPIs à base de MAC

Figure-III.5 : Thermogrammes de membrane MAC (a), RC4-but pure (b) et la membrane MAC-RC4-but (c).

Figure-III.6a-g : Spectre FTIR des MPIs à base TAC

Figure-III.7a-b : Domaine des vibrations du groupement O—H dans les MPIs

Figure-III.8 : Domaine de vibration du groupement C=O et la fonction Nitro NO₂ dans les MPIs

Figure-III.9 : Photos de la Microscopie Électronique à Balayage de différentes membranes élaborées

Figure-III.10a-c : Thermogramme des MPIs à base de TAC

Figure-III.11a: Thermogrammes de la membrane de: TAC-NPOE-Transporteur RC8, TAC-NPOT-Transporteur RC8

Figure-III.11b: Thermogrammes de la membrane de: TAC-NPOE-Transporteur RC8, TAC-NPOT-Transporteur RC4.

Figure-III.11c: Thermogrammes du Transporteur RC4 et RC8

Figure-III.12 : Thermogrammes (DSC) de la membrane TAC-NPOE, TAC-NPOE-RC8

Figure-III.13: Diffractogrammes de la membrane de TAC, TAC-plastifiant, TAC-plastifiant-transporteur et transporteur pur

Figure-III.14 : Schéma proposé d'interaction : plastifiant-transporteur-polymère

Figure-IV.1 : Cellule de transport

Figure-IV.2: Effet de la variation de la concentration de NaNO₃ dans la phase d'alimentation sur le flux de plomb à travers la MPI MAC-RC5

Figure-IV.3 Effet de la vitesse d'agitation dans les deux phases sur le flux de plomb

Figure-IV.4 Effet de la concentration initial en plomb (II) dans la phase d'alimentation sur le flux de plomb, conditions du transport

Figure-IV.5. Effet de pH de la phase de réception sur le flux de Pb(II) à travers la MPI-RC5.

Figure-IV.6: Effet de la nature chimique de transporteur sur le flux de Pb(II) en fonction de temps pour les MPIs à base de la MAC et différent calix[4]resorcinarenes.

Figure-IV.7 : Effet de la quantité de transporteur calix[4]resorcinarene (RC8) dans la membrane sur le flux du Pb(II).

Figure-IV.8: Effet de la structure chimique du transporteur sur le transport du Pb(II)

Figure-IV.9: Structure Chimique de la 2-NPOE et la 2-NPOT

Figure-IV.10 : Effet de la structure chimique du plastifiant sur le transport du Pb(II).

Figure-IV.11: Effet de pH de la phase de réception sur le flux du Pb(II) pour une MPI contenant le calix[4]resorcinarene (RC8).

Figure-IV.12 : Profile de concentration de Pb(II) dans les deux phases en fonction de temps.

Figure-IV.13: Transport compétitif du Zn(II), Cd(II), et du Pb(II) à travers la MPI.
Conditions de transport.

Figure-IV.14 : Transport du Plomb (II) à travers la membrane TAC-RC8-Plastifiant NPOT et la membrane MAC-RC8.

Figure-IV.15 : Expériences de transport consécutif à travers la MPIs à base de la MAC-RC5
Perméabilité en fonction de nombre de cycle

Figure-IV.16 : Représentation schématique du principe du contre-transport

Liste des Tableaux

Tableau-I.1 : Teneur en cellulose de quelques espèces végétales.

Tableau-I.2 : Valeurs de flux et de viscosité à travers des MPIs à base des plastifiants: O-NPOE, O-NPPE, DOA.

Tableau-I.3 : Différentes familles des transporteurs employées lors de la préparation des MPIs.

Tableau-I.4 : Les macromolécules et les macrocycles utilisés dans les MPIs comme transporteurs.

Tableau-I.5 : Expressions de flux de transfert en fonction de la nature de la force motrice.

Tableau-I.6 : La durée de vie dans les MPIs.

Tableau-I.7 : Différentes formes possibles pour les métaux dans l'eau.

Tableau-II.1 : Produits synthétisés comparés avec ceux décrits par Madani et ses collaborateurs.

Tableau-II.2 : Propriétés physico-chimiques du plastifiant ordinaire NPOE et du composé de synthèse NPOT.

Tableau-III.1: Bande d'absorption FTIR des échantillons des membranes.

Tableau-III.2 : Caractéristiques physico-chimiques des membranes élaborées.

Tableau-III.3 : Bandes principales d'absorption observées sur les spectres IR des échantillons des membranes examinées.

Tableau-III.4 : Épaisseur de différentes membranes élaborées.

Tableau-III.5 : Valeurs d'angle de contact de différentes membranes élaborées.

Tableau-IV.1 : Quantité du métal retenue par la MPI.

Tableau-IV.2 : Flux, ordre de sélectivité et facteur de sélectivité de transport de métaux à travers la MPIs.

Tableau-IV.3: Valeurs de flux de Pb(II) après 5 cycles de transport.