

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE: CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE: CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

Etude du transport de Bi(III) à travers une membrane polymère à inclusion par le salicylate de tri-octyl méthyl ammonium

Présenté par : **Melle Belamiri Kathia**

Soutenu publiquement le 01/10/2022, devant le jury d'examen composé de:

Mr KADOUCHE Slimane	MCA	U.M.M.T.O	Président
Mme KLALECHE/MITICHE Lynda	MCA	U.M.M.T.O	Encadreur
Mr SAHMOUNE Amar	Professeur	U.M.M.T.O	Co-encadreur
Melle CHEBALLAH Karima	MCB	U.M.M.T.O	Examinatrice

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Recherche Physique et Chimie des Matériaux (L.P.C.M) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou sous la direction de Mme KLALECHE / MITICHE Lynda, Maître de Conférences Classe A à l'UMMTO, que je remercie particulièrement pour l'intérêt qu'elle a porté à cette étude, pour ses nombreux conseils, ainsi que pour son soutien et son suivi permanent.

Je remercie également Mr SAHMOUNE Amar, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour ses conseils judicieux et pour toute l'aide qu'il m'a apportée pour la réalisation de ce travail.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Mr KADOUICHE Slimane, Maître de Conférences Classe A à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance et d'évaluer ce modeste travail

Que Melle CHEBALLAH Karima, Maître de conférences Classe B à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, trouve mes vifs remerciements pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à tous les membres d'équipe du laboratoire pour leur sympathie. Enfin, je remercie ma famille pour leur soutien pour leurs encouragements permanents.

DEDICACE

*Je dédie ce travail : Aux êtres les plus chers à mon cœur, ma
Mère (**Naima**) et mon Père (**Madjid**) qui ont toujours veillé sur moi et
sur mes études et m'ont toujours soutenu, que dieu les protèges et les
gardes*

*A mes chers frères : **Merzouk**, **Azouaou** et mon petit ange **Sami***

*A mon très cher Mari : **Djamal***

*A mes grands-mères : **Naha** et **Mani** que le bon DIEU leur accorde
longue vie*

*A ma belle famille et tous mes proches chacun en son nom, en
particulier **Khalti Djidji**, **Tata Fadila**, **Kahina***

*A toutes mes amies qui me sont chères, en particulier **Melha**,
Wissam, **Dalia**, **Kahina**, qu'elles trouvent ici l'expression de mes
sentiments les plus dévoués et mes vœux les plus sincères*



ANNEXES

ANNEXE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Les principaux pays producteurs des métaux rares	05
Figure I.2	Cristal du bismuth	07
Figure I.3	Position du bismuth dans le tableau périodique des éléments chimiques	08
Figure I.4	Schéma d'une membrane sélective	12
Figure I.5	Dispositifs de mise en œuvre de membrane liquide épaisse: (a). A : Alimentation, M : Membrane, R : Réceptrice	13
Figure I.6	Le mécanisme du transport des ions Bi (III) par le Cyanex301	16
Figure I.7	Membrane liquide supportée (MLS)	15
Figure. I.8	Schéma du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée	15
Figure. I.9	Mécanisme du transport des ions Bi (III) par le D2EHPA	16
Figure I.10	Représentation schématique du processus de transfert d'un soluté à travers une membrane liquide. a) transport simple b) transport facilité	17
Figure I.11	Schéma du mécanisme de transport contrôlé par la diffusion dans une MPI	19
Figure II.1	Formule chimique du triacétate de cellulose (TAC)	24
Figure II.2	Formule chimique du 2-nitrophényl octyl éther (2-NPOE)	25
Figure II.3	Formule chimique de Trioctylmethyl ammonium salicylate (TOMAS)	51
Figure II.4	Cellule de transport classique « conventionnelle »	27
Figure II.5	Schéma du dispositif d'étude du transport d'ion métallique à travers une MPI. 1 phase d'alimentation, 2 phase réceptrice, 3 membrane, 4 agitateurs	28
Figure II.6	Appareillage de la Spectrophotométrie d'Absorption Atomique	30
Figure II.7	Instruments de base d'un spectrophotomètre d'absorption	30

	atomique (SAA)	
Figure II.8	Schéma de Spectroscopie Infra rouge à transformée de fourrier (IRTF)	31
Figure II.9	Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage	32
Figure III.1	Variation de la concentration de Bi (III) dans les phases aqueuses source et réceptrice en fonction du temps. Phase source : 20ppm Bi et HCl 1M, phase réceptrice : 0,5M HNO ₃ . Fig III.1.a, PIM (0%TOMAS) et Fig III.1.b, PIM (40%TOMAS).	35
Figure III.2	Effet de la composition de la membrane MPI sur le taux (%) de transport de Bi(III) dans la phase réceptrice après 24h de transport. Phase source (I): 10ppm Bi dans HCl 1M, phase réceptrice (II) : 0,5M HNO ₃ . Membranes : PIM 1(MPI 1 (50% TAC + 50%TOMAS) et MPI 2 (40%TAC + 60%TOMAS).	36
Figure III.3	Effet du plastifiant NPOE sur le transport de Bi(III), (MPI 20%) et (MPI 4 36%) dans la membrane sur le transport de Bi(III) à 10 ppm, Phase II: HNO ₃ :0,5M.	37
Figure III.4	Effet de la concentration du TOMAS (MPI3 25%) et (MPI4 40%) sur le transport de Bi(III) à 20 ppm en présence du plastifiant, Phase II: HNO ₃ :0,5M.	38
Figure III.5	Effet de la concentration de Bi (III) dans la phase réceptrice sur le transport Phase I: Bi(III) 5ppm, 10ppm et 20ppm dans HCl 1M, phase II: HNO ₃ :0,5M, membrane: PIM 4 (24% CTA/ 40% TOMAS/ 36% NPOE). Temps 24h	40
Figure III.6	Effet de la concentration initiale de Bi(III) sur le transport. Phase I: Bi(III) 5ppm, 10ppm et 20ppm dans HCl 1M, phase II: HNO ₃ :0,5M, membrane: PIM 4 (24% CTA/ 40% TOMAS/ 36% NPOE). Temps 24h	41
Figure III.7	Profil des concentrations de Bi (III) dans la phase source, la phase réceptrice et dans la membrane en fonction du temps. Phase d'alimentation: Bi(III) à 20ppm/ HCl 1M, phase réceptrice: HNO ₃ :0,5M, membrane: PIM 4 (24% CTA +40% TOMAS + 36% NPOE). Temps 24h.	42

Figure III.8	Etude comparative de l'extraction de Bi (III) par deux types de membrane MPI et MLS. Phase d'alimentation: Bi(III) à 20ppm/ HCl 1M, phase réceptrice: HNO ₃ :0,5M, membrane: MLS Celgard 2500 imprégné par TOMAS0,1M/CHCl ₃ , PIM 4 (24% CTA +40% TOMAS + 36% NPOE).	43
Figure III.9	Profil des concentrations de Bi(III) dans les phases I et II en fonction du temps. Phase I: 20ppm de Bi(III),1M HCl, phase II : 0.5M HNO ₃ : a) PIM (24% TAC + 40%Aliquat 336 + 36% NPOE) et b) PIM (24 % TAC + 40% TOMAS + 36% NPOE).	44
Figure III.10	Etude comparative du transport de Bi (III) à travers les MPI constituées des extractant-transporteur Aliquat 336 et TOMAS. Phase I: 20ppm de Bi(III),1M HCl, phase II : 0.5M HNO ₃ : a) PIM (24% TAC / 40%Aliquat 336 /36% NPOE) et b) PIM (24 % TAC /40% TOMAS /36% NPOE).	45
Figure III.11	Spectre Infrarouge de la MPP (40% CTA + 60% TOMAS).	46
Figure III.12	Spectre Infrarouge de la PIM 4 (24% CTA/40% TOMAS/36%NPOE).	47
Figure III.13	Image MEB de la membrane avant transport (CTA+TOMAS+NPOE).	49
Figure III.14	Image MEB de la membrane après transport (CTA+TOMAS+NPOE).	49
Figure III.15	Diagramme d'existence des espèces de Bi(III) en milieu chlorure	50
Figure III.16	Mécanisme de transport de Bi (III) à travers une MPI par le TOMAS.	51

ANNEXE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Liste des minéraux critiques aux États-Unis (2017), y compris le Royaume-Unis (Commission européenne, 2020) et Australie (GeoscienceAustralia,	05

Tableau I.2	Propriétés physico-chimiques du bismuth	08
Tableau II.1	Liste des produits chimiques utilisés	22
Tableau II.2	Propriétés du chloroforme	23
Tableau III.1	Effet des paramètres internes de la membrane sur le transport du bismuth	39
Tableau III.2	Valeurs des bandes d'absorption des constituants purs de la membrane MPI	48



LISTE DES ABRÉVIATIONS

LISTE DES ABRÉVIATIONS

TOMAS: salicylate de tri-octylmethylammonium $R_4N^+Sal^-$

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MLE : Membrane liquide à émulsion

MLS : Membrane liquide supportée

MLV : Membrane liquide épaisse ou volumique

MPI : Membrane polymère à inclusion

NPOE : 2-nitro phényloctyl éther

CTA: Triacétate de cellulose

TBP : Tri-n-butyl phosphate

TOA : Tri-n-octylamine

TOPO : Oxyde de tri-n-octyl phosphine

SAA : Spectrophotométrie d'Absorption Atomique

Aliquat 336 : Chlorure de trioctylméthylammonium $R_4N^+Cl^-$

Cyanex 921 : Oxyde de tri-n-oktylphosphine

Cyanex 302 : Acide bis (2, 4, 4-triméthyl- pentyl) monothiophosphinique

Cyanex 923 : Oxyde tri alkyl phosphinique

CYPHOS IL101 : Chlorure de trihexyl(tetradecyl)phosphonium $PR_4^+Cl^-$

CYPHOS IL102 : Bromure de trihexyl(tetradecyl)phosphonium

THTDPCI : Chlorure de trihexyl(tetradecyl)phosphonium

IR: Spectroscopie infrarouge

LI: Liquide ionique

M: Métal

Sal⁻ : $HO-C_6H_4-COO^-$



SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

CHAPITRE I : Etude bibliographique

I.1. Introduction	4
I.2. Généralités sur les métaux critiques	4
I.2.1. Répartition des métaux rares dans le monde	4
I.2.2. Classement mondial des métaux rares en tant que métaux critiques	5
I.2.3. Applications des métaux critiques dans divers équipements	6
I.3. Aspect théorique sur le bismuth	6
I.3.1. Historique du bismuth	7
I.3.1.1. Étymologie	7
I.3.1.2. Premières découvertes	7
I.3.2. Placement du bismuth dans le tableau périodique	8
I.3.3. Propriétés chimiques du bismuth	8
I.3.4. Propriétés physiques.....	9
I.3.5. Domaines d'utilisation	10
I.3.6. Procédé de récupération du bismuth	10
I.4. Aperçu sur le transport à travers les membranes d'affinité.....	11
I.4.1. Introduction	11
I.4.2. Définition d'une membrane	11
I.4.3. Différents types de membrane.....	12
I.4.3.1. Les membranes liquides épaisses ou volumiques (MLV).....	12
I.4.3.2. Les membranes liquides supportées (MLS)	14
I.4.3.3. Les membranes liquides à émulsion (MLE)	15
I.4.3.4. Mécanisme de transport	16
I.4.4. Membranes polymères à inclusion.....	18
I.5. Rappels bibliographiques sur l'extraction et le transport du bismuth.....	19

CHAPITRE II : Matériels et Méthodes

II.1. Introduction.....	22
II.2. Produits chimiques.....	22
II.3. Solvants organiques	22
II.4. Composants d'une membrane polymère à inclusion (MPI)	23
II.4.1. Support polymère.....	23
II.4.2. Plastifiant	24
II.4.3. Salicylate de tri-octyl methyl ammonium (TOMAS).....	25
II.5. Elaboration d'une membrane polymère à inclusion	26

II.6. Cellule de transport	27
II.7. Techniques d'analyses et de caractérisation physico-chimique de la MPI.....	29
II.7.1. Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA)	29
II.7.2. Spectroscopie Infra rouge à transformée de fourrier (IRTF)	31
II.7.3. Microscope Electronique à Balayage (MEB)	32

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction	34
III.2. Effet de la composition de la membrane	34
III.2.1. Effet de la présence du TOMAS dans la MPI	34
III.2.2. Influence de la concentration du transporteur en absence du plastifiant	36
III.2.3. Effet du plastifiant (NPOE) dans la MPI sur le transport de Bi(III)	37
III.2.4. Effet de la concentration du TOMAS sur le transport de Bi(III) en présence du plastifiant	38
III.3. Effet de la concentration de Bi (III) dans la phase d'alimentation sur le taux de transport.....	40
III.4. Profil de concentration de Bi (III) dans les trois phases en fonction du temps	41
III.5. Etude comparative du transport à travers les membranes MPI et MLS	42
III.6. Comparaison du transport de Bi (III) par l'Aliquat 336 et le TOMAS	43
III.7. Caractérisation des membranes	45
III.7.1. Analyse Infrarouge de la membrane MPI.....	45
III.7.1. Analyse Infrarouge de la MPI en présence et absence de plastifiant	45
III.8. Caractérisation des membranes MPI par le MEB	48
III.9. Mécanisme de transport du bismuth par les MPI en solution acide	50
III.10. Conclusion	52
CONCLUSION GENERALE.....	53
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	55



INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

Les nouvelles technologies innovantes développées ces dernières années dont celles liées aux énergies vertes font appel à des métaux dits « critiques et stratégiques ». Il s'agit particulièrement des terres rares nécessaires à la fabrication des panneaux photovoltaïques et aux dispositifs de stockage de l'énergie, du cobalt, du lithium et du lanthane très utilisés dans les véhicules électriques, du platine, du rhodium et du palladium qui sont indispensables pour la fabrication des piles à combustibles, du cadmium, de l'indium et du gallium utilisés dans les technologies du solaire voltaïque. Parmi ces métaux, il y'a également le bismuth qui fait l'objet de notre étude, qui est un élément vert non toxique, rare et coûteux. Il possède des caractéristiques métalliques et semi métallique, il présente également de nombreuses propriétés similaires à celles des semi-conducteurs et des isolants et il est par conséquent, très utilisé dans la fabrication d'alliages spéciaux pour les aimants miniaturisés de hautes performances. Le bismuth est l'un des éléments critiques le plus rare dont l'abondance dans la croûte terrestre est estimée à 2.10^{-5} %.

La majorité de ces métaux sont rares et sont utilisés intensivement en quantités de plus en plus importantes. Ils ont alors été classés comme métaux critiques et stratégiques pour l'économie mondiale à cause du grand risque de leur possible pénurie.

Pour satisfaire la demande et le développement de ces nouvelles technologies sans risque de pénuries, il est nécessaire de mettre au point des méthodes sélectives et non polluantes de production de ces métaux à partir des minerais et de leur récupération des équipements usés.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'extraction et à la récupération du bismuth à l'état de traces (5-20 mg/L) par membrane polymère d'inclusion (MPI) à partir de solution aqueuse acide de chlorure en utilisant un nouveau liquide ionique, le salicylate de tri-octyl méthyl ammonium (TOMA^+S^+) considéré comme une nouvelle classe « d'extractants industriels verts » très sélectif vis-à-vis de l'extraction et de la séparation des métaux.

Nous présentons dans le premier chapitre une étude bibliographique générale sur les métaux critiques et stratégiques et une description plus détaillée du bismuth et les techniques à membranes d'extraction des métaux.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les produits utilisés, les modes opératoires et les techniques d'analyses physico chimiques exploitées dans ce travail.

Le troisième chapitre sera consacré à la présentation des résultats expérimentaux des travaux de transport du bismuth à travers les membranes polymères à inclusion par le salicylate de tri-octyl méthyl ammonium qui seront comparés à des résultats de travaux antérieurs.

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



CHAPITRE I

**ÉTUDE
BIBLIOGRAPHIQUE**

I. Rappels bibliographiques

I.1. Introduction

Les métaux rares sont de plus en plus utilisés dans les nouvelles technologies pour la fabrication de divers équipements à haute performance.

Les technologies de pointe développées ces dix dernières années dans, notamment, les domaines de l'éolien, des voitures électriques, des aimants miniaturisés, du numérique, du solaire photovoltaïque, etc., font appel à ces métaux dont la majorité sont rares, stratégiques et classés comme critiques [1].

Le bismuth est l'un de ces métaux qui est largement utilisé dans de nombreuses technologies. Il existe dans la nature à l'état de trace et ses applications dans diverses nouvelles technologies ont fait qu'il soit classé en tant que métal critique.

I.2. Généralités sur les métaux critiques

Les métaux critiques ou dit métaux stratégiques sont des métaux rares dont la chaîne d'approvisionnement est menacée, car ils se trouvent en faible quantité dans la nature ou juste à l'état de trace. La grande utilisation de ces métaux dus à la croissance rapide de la population et de son niveau de vie, a fait que leur demande soit plus élevée que leur disponibilité sur la croûte terrestre.

I.2.1. Répartition des métaux rares dans le monde

Comme le montre la figure I.1, la Chine est le premier producteur mondial de métaux rares. Quatre autres pays se partagent la presque totalité des 40 % restants : les États-Unis, la Birmanie (Myanmar), l'Australie et le Madagascar.

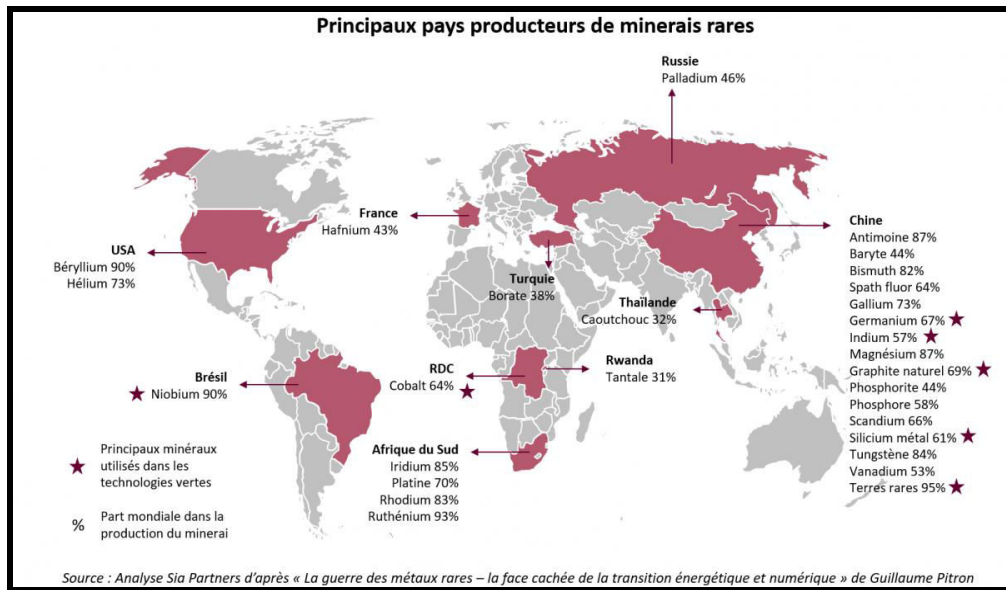


Figure I.1 : Les principaux pays producteurs des métaux rares.

I.2.2. Classement mondial des métaux rares en tant que métaux critiques

Les métaux stratégiques regroupent une cinquantaine de métaux, nous avons reporté dans le tableau I.1 quelques-uns de ces métaux considérés par les agences européenne, américaine et australienne comme métaux critiques [2].

USA	UE	Australie
Antimoine	Antimoine	Antimoine
Arsenic		
Fluorine	Fluorine	
Bismuth	Bismuth	
Béryllium	Béryllium	
Cobalt	Cobalt	Cobalt
Lithium	Lithium	Lithium
Tungstène	Tungstène	Tungstène

Tableau I.1: Liste des minéraux critiques aux États-Unis (2017), y compris le Royaume-Unis (Commission européenne, 2020) et Australie (Geoscience 2020).

I.2.3. Applications des métaux critiques dans divers équipements

Les métaux rares tels que les lanthanides et certains métaux de transition et du bloc p sont des éléments dont les propriétés physiques sont à l'origine de nombreuses innovations de notre vie quotidienne. Ils sont très utilisés dans un certain nombre de technologies de la transition énergétique et du numérique. Leurs applications comprennent la fabrication des panneaux solaires, des véhicules électriques, des téléviseurs LCD et plasma, des batteries Ni-M-H, des lampes LED, des alliages pour aimants très performants, etc. Ils constituent actuellement un des enjeux majeurs du XXI^{ème} siècle à cause du grand risque industriel lié à leur pénurie. Ils sont, pour cela, classés comme matières premières critiques. Le bismuth est un élément vert qui est l'un des premiers à être proposé pour remplacer des métaux lourds comme le mercure et le plomb. Ces dernières années, l'avènement des nanotechnologies a ouvert la voie à de nouvelles applications du bismuth nanostructuré ou de matériaux associés, avec un marché potentiel jusqu'ici inexploré.

Actuellement, plus de 30 nanomatériaux à base de bismuth dont des nanoparticules, des nanoalliages, des nanocomposites et des couches minces ont été élaborés. Ils ont été, d'une part, caractérisés en vue d'être utilisés par exemple dans des capteurs, des étiquettes anti-contrefaçon, des polymères ignifugeants et des revêtements autolubrifiants. Plusieurs prototypes sont mis au point et ont conduit à de nouveaux produits industriels dont notamment le système à nanofiltre.

I.3. Aspect théorique sur le bismuth

Le bismuth est un métal lourd, non toxique. Il n'existe pas d'opération industrielle dédiée à sa production. En effet, le bismuth, dans sa majeure partie, est un sous-produit du raffinage du plomb, de la valorisation des porphyres à cuivre et or, du raffinage de l'étain, de l'exploitation minière du tungstène. La Chine, premier producteur mondial, le récupère par flottation à partir des minerais de wolframite. Pour plus de 45 % de sa production mondiale, le bismuth est utilisé comme additif dans la fabrication des alliages; en galvanisation 30 % environ de cette production sont destinés aux alliages fusibles, aux soudures et aux munitions, en remplacement du plomb; les 25% restants sont consommés par les industries pharmaceutique et chimique [3].

I.3.1. Historique du bismuth

I.3.1.1.Étymologie

"Bismuth" provient de l'allemand "Wismuth" et désigne une masse blanche. A l'époque médiévale, il était appelé "bisemutum".



Figure I.2 : Cristal du bismuth.

I.3.1.2.Premières découvertes

Il était connu et utilisé, pour ses alliages ou son utilisation en pigments pour la peinture, par les hommes depuis l'Antiquité, le bismuth est produit industriellement depuis le XIX^e siècle en Allemagne. La croissance de cette production intervient au cours du XX^e siècle avec une grande production d'alliages à partir de bismuth et de son intégration dans l'industrie pharmaceutique. Sa première description chimique est faite en 1753 par le chimiste et pharmacien français, Claude François Geoffroy. Avant cela, le bismuth était souvent confondu avec d'autres métaux comme le plomb, l'étain ou encore l'antimoine [3].

I.3.2. Placement du bismuth dans le tableau périodique

Le bismuth est l'élément chimique de numéro atomique 83, de symbole Bi (Figure I.3). C'est le cinquième et dernier élément du groupe des pnictogènes (groupe n° 15).

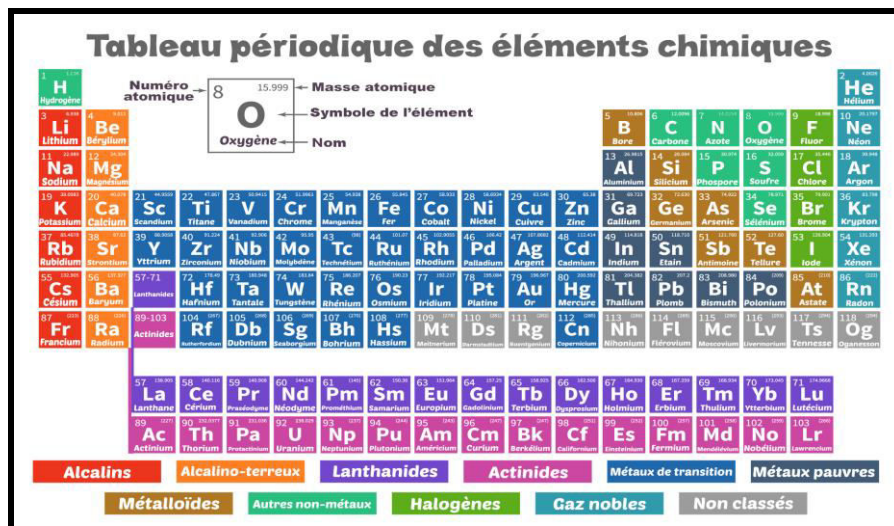


Figure I.3: Position du bismuth dans le tableau périodique des éléments chimiques.

I.3.3. Propriétés chimiques du bismuth

La répartition électronique du bismuth se compose des couches K, L, M, N, O comprenant respectivement 2, 8, 18, 32 et 18 électrons. La couche externe comporte 5 électrons dont la perte fournit les ions Bi^{3+} et Bi^{5+} . Les valences +3 et +5 sont les deux valences principales du bismuth [4].

Bloc	P
Numéro atomique	83
Température de Fusion	271 °C
Température d'ébullition	1420 °C
Configuration électronique	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
Potentiel standard	0,32 V (Bi^{3+}/Bi)
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 18, 32, 18, 5
Masse atomique	208,9804 g/mol

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques du bismuth [4].

Le bismuth décompose à chaud la vapeur d'eau et se combine aux halogènes chlore, brome et iode, pour donner des dérivés du bismuth (III). Les composés les plus communs du bismuth sont les suivants :

➤ **Hydrogénure de bismuth, BiH_3**

Ce composé de nature covalente, gazeux, incolore et très instable brûle à l'air en produisant un nuage d'oxyde de bismuth;

➤ **Trioxyde de bismuth, Bi_2O_3**

Il est stable à basse température, ce composé présente une forme α de structure complexe et une forme cubique, plus fréquente, dans laquelle les ions bismuth sont coordonnés en octaèdre.

Par fusion avec NaOH, le trioxyde de bismuth donne le bismuthate de sodium NaBiO_3 , insoluble dans l'eau et dans l'acide nitrique moyennement concentré;

➤ **Halogénures de bismuth**

L'acide fluorhydrique HF donne le tri-fluorure de bismuth, BiF_3 , à partir de Bi_2O_3 . Un excès de trioxyde conduit à la formation de l'oxy-fluorure, BiOF . L'action du fluor sur le bismuth fondu permet l'obtention du penta-fluorure, BiF_5 , agent fluorant très actif [3].

I.3.4. Propriétés physiques

Le bismuth est un métal solide cristallisé et cassant, blanchâtre avec des reflets légèrement rosés et rouges. Il réagit avec le dioxygène de l'air pour former de l'oxyde de bismuth dont il se recouvre [5], cette couche d'oxyde provoque alors de fortes irisations responsables de son apparence multicolore et brillante. A haute température cette oxydation peut se réaliser par combustion. Il réagit avec l'eau, les dihalogènes et les acides. Il est l'un rare corps à posséder, comme l'eau, une phase liquide plus dense que sa phase solide.

Le bismuth a aussi des propriétés thermoélectriques, accentuées par son contact avec de l'antimoine. Sous sa forme de métal, il est insoluble dans l'eau, mais le devient dans l'eau régale, dans l'acide sulfurique concentré à chaud. Il est attaqué par l'acide nitrique, mais ne l'est pas par l'acide chlorhydrique même à chaud. Il est aussi considéré comme le second métal le plus mauvais conducteur calorifique après le mercure, ce qui lui confère une grande résistance électrique.

I.3.5. Domaines d'utilisation

Sous sa forme métallique, le bismuth est beaucoup utilisé pour la fabrication de moules à formes complexes, notamment pour des petites pièces mécaniques. En alliage avec de l'étain, on obtient un point de fusion très bas, ce qui est utile dans la confection de fusibles pour l'antimoine et du plomb, le bismuth entre dans la composition des plombs de chasse tels que les chevrotines sous sa forme oxydée, il a une place importante dans l'industrie pharmaceutique, atomique. Il est aussi utilisé dans la fabrication de la verrière et de la céramique, notamment pour la création de pigments colorés blanc ou vert et dans l'industrie chimique pour la création de fibres acryliques par exemple. Aussi dans les nouvelles technologies telles que les alliages, les piles de téléphone portable et les batteries de voiture électrique [6].

I.3.6. Procédé de récupération du bismuth

Le bismuth à l'état de métal brut s'obtient à partir de concentrés miniers wolframifères et bismuthifères, ou bien à partir des minerais primaires du plomb du cuivre ou de l'étain.

Dans le traitement des concentrés miniers, le bismuth est obtenu par broyage du minerai et séparation de la gangue par les méthodes classiques de triage. Les oxydes et les carbonates sont dissous en milieu chlorhydrique par dilution, l'oxychlorure précipite. Après un traitement acide suivi de précipitation, une fusion avec du carbone et de la chaux permet d'obtenir le métal.

A partir de minerais primaires de plomb, de cuivre ou de l'étain, le bismuth s'obtient par procédé électrolytique.

Le bismuth obtenu contient d'autres métaux, le procédé d'obtention onéreux, polluant et il nécessite une opération de raffinage.

Il serait intéressant de développer un procédé innovant, non polluant efficace permettant de le concentrer, de le séparer des autres métaux du minerai et de le récupérer. Les procédés à membranes utilisant des liquides ioniques comme extractants verts sont les plus intéressants.

I.4. Aperçu sur le transport à travers les membranes d'affinité

I.4.1. Introduction

La récupération et la séparation d'ions métalliques à l'état de traces constituent le problème majeur dans le traitement des minerais, des équipements usés et des effluents industriels. Parmi les méthodes de traitement appropriées les techniques membranaires sont les procédés les moins polluantes qui permettent de séparer, de concentrer et de récupérer la plupart des métaux stratégiques, les métaux lourds, les terres rares etc. Cependant, ces techniques nécessitent l'utilisation d'agents d'extraction dissous dans des solvants volatils ayant des effets néfastes sur la santé et l'environnement. L'utilisation, ces dernières années, de liquides ioniques (LI) moins toxiques, moins inflammables et moins polluants comme agents d'extraction des ions métalliques a donné un intérêt grandissant à l'application de ces deux techniques à l'échelle industrielle.

La technologie des membranes liquides est largement utilisée dans différents domaines tels que la pharmacie, la biotechnologie, les textiles, la papeterie...etc. Dans le domaine de la séparation sélective, les membranes ont été proposées pour la récupération et la concentration de nombreux métaux à l'état de traces : uranium [7], cuivre [8] et la séparation du zinc et cadmium [9].

I.4.2. Définition d'une membrane

Une membrane est une barrière qui sépare deux milieux. Elle a la forme d'une feuille de quelque centaines de nanomètre à quelque millimètre d'épaisseur qui sert d'interface entre deux milieux liquides, elle permet le transfert ou la rétention de certaines substances entre deux phases liquides ou gazeuses qu'elle sépare, ces substances pouvant être des ions, des molécules ou des particules Mulder qui donne la séparation membranaire[10].

Le transport membranaire est une technique de séparation qui implique le passage d'une molécule ou bien d'un ion métallique à partir des milieux aqueux à travers une membrane plasmique, en se déplaçant entre deux compartiments séparés par une membrane, dont les propriétés et la composition influenceront sur ce transport.

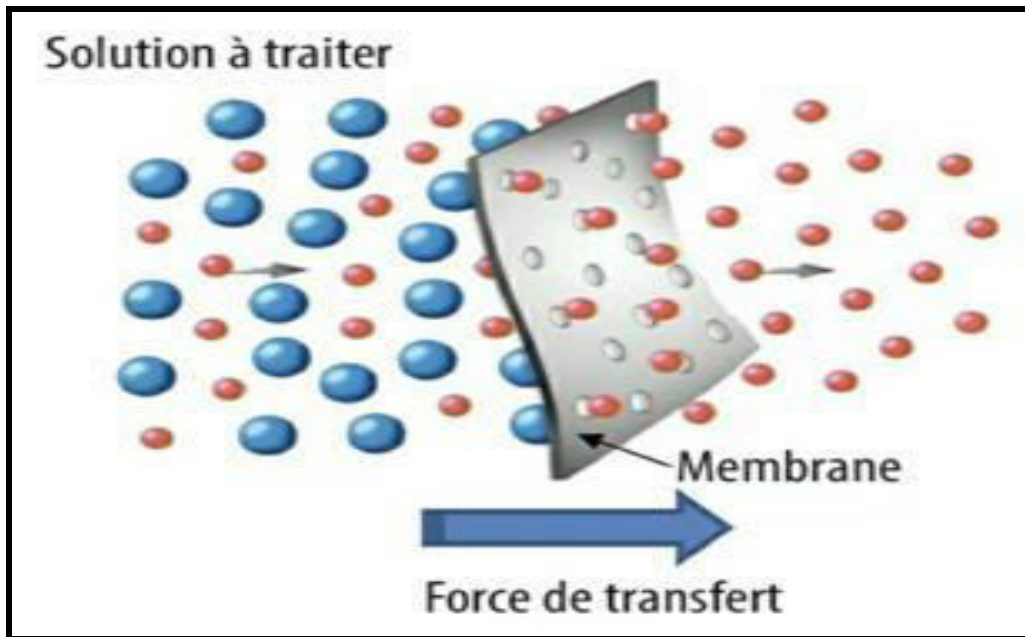


Figure I.4 : Schéma d'une membrane sélective.

I.4.3. Différents types de membranes

On distingue deux catégories de membranes d'affinité, qui sont : les membranes liquides (ML) et les membranes polymères à inclusion (MPI).

Suivant la méthode utilisée pour stabiliser un liquide organique entre deux phases aqueuses, on distingue trois catégories essentielles de membranes liquides.

I.4.3.1. Les membranes liquides épaisses ou volumiques (MLV)

Ce type de membrane liquide est le plus utilisé à l'échelle du laboratoire car il est simple à mettre en œuvre, généralement utilisé pour l'étude théorique du phénomène de transport. Le principe consiste à mettre en contact une solution organique avec deux solutions aqueuses. L'étude du transport se fait au moyen du dispositif pont de Schulmann

(tube en U), le mode de mise en contact des phases doit éliminer tout risque de mélange des phases et doit assurer une surface d'échange stable et importante.

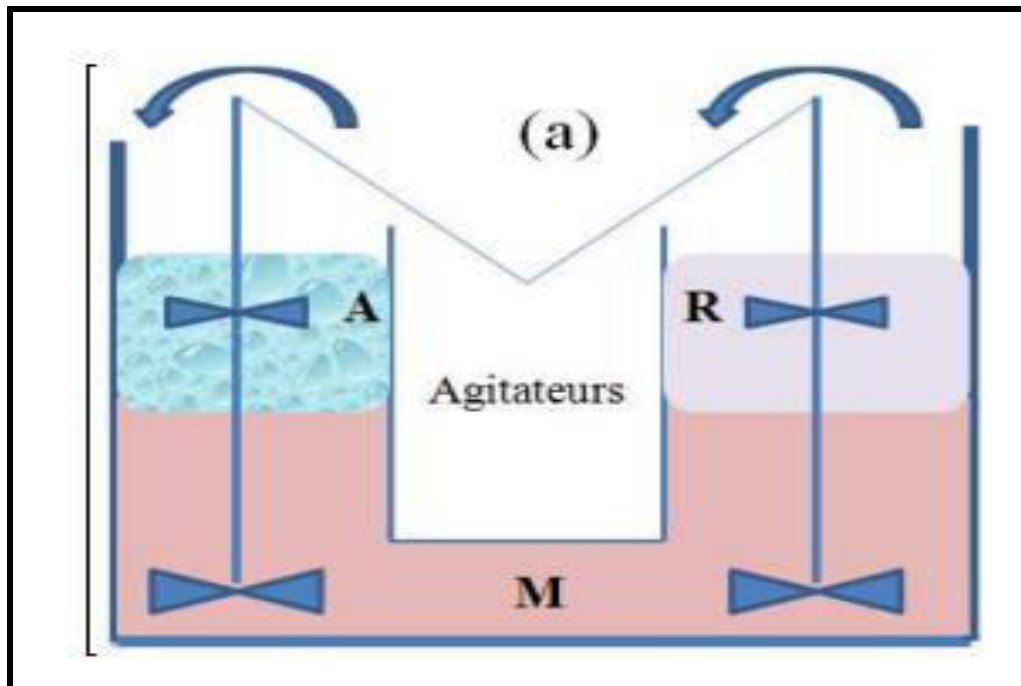


Figure I.5: Dispositifs de mise en œuvre de membrane liquide épaisse: (a).

A : Alimentation, M : Membrane, R : Réceptrice.

Yamini et coll [11], pour leur part, ont développé des membranes liquides volumiques contenant le Cyanex 301 comme extractant et HNO_3 comme agent de réextraction pour la récupération de Bi(III) à partir des échantillons d'alliages (Figure I.6). Ils ont remarqué que le Cyanex présente une bonne sélectivité et efficacité de transport du bismuth. Cette étude montre l'avantage de la technique de la membrane liquide volumique qui permet de combiner l'extraction et la réextraction en un seul processus et en réduisant ainsi la quantité de solvant utilisé.

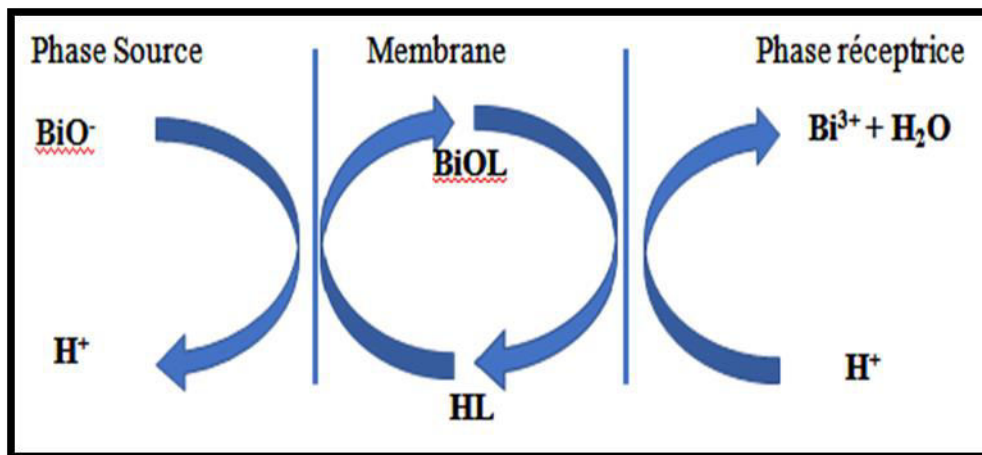


Figure I.6. Le mécanisme du transport des ions Bi (III) par le Cyanex301.

I.4.3.2. Les membranes liquides supportées (MLS)

Dans ce type de membranes, on imprègne des pores fins d'un solide poreux inerte avec un liquide organique contenant un extractant. La phase organique est maintenue par capillarité dans le support ce qui exige l'utilisation de ligands très lipophiles pour ces systèmes. En plus des avantages habituels des processus membranaires, tels qu'une faible consommation d'énergie, un faible coût, une grande facilité de mise en œuvre et un fonctionnement en continu, les MLS sont hautement sélectives, en raison de la spécificité du complexe transporteur-substrat [12].

Une MLS est composée, généralement, de trois composantes principales : le support, le transporteur et le solvant. Le transport est principalement affecté par les caractéristiques physico-chimiques de ces trois composantes.

Les membranes liquides supportées (MLS) ont trouvé leurs applications principales dans la technologie de séparation. Leur utilisation pour la séparation et la récupération des métaux est largement étendue.

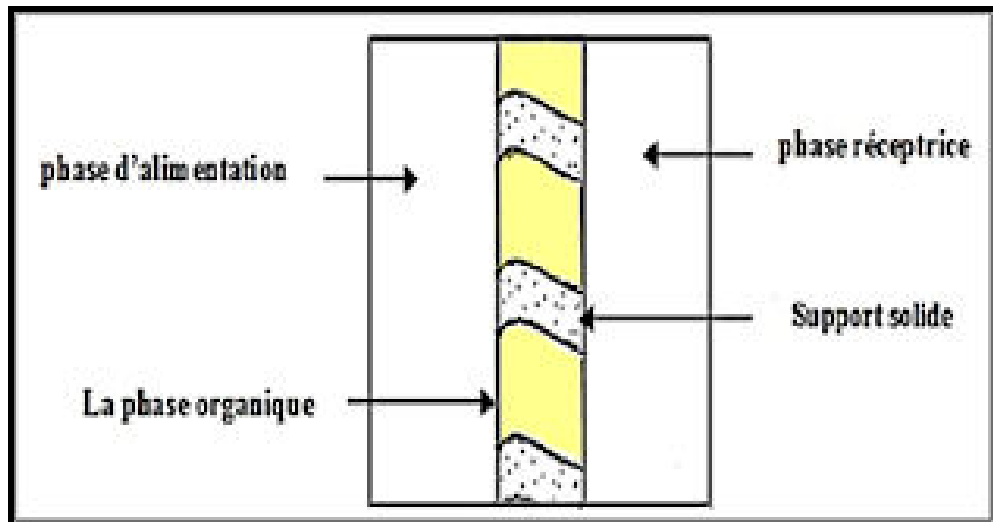


Figure I.7: Membrane liquide supportée (MLS).

I.4.3.3. Les membranes liquides à émulsion (MLE)

Le principe de ce type de membrane est la formation d'une émulsion entre deux solutions non miscibles, une solution aqueuse et un liquide organique, qui est favorisée par une réduction de la tension superficielle inter-faciale entre ces deux liquides non miscibles. L'ajout d'un tensio-actif au système permet d'obtenir une émulsion « eau dans huile » qui assure « l'encapsulation » de la phase aqueuse dans la phase organique.

L'élaboration de ce type de membrane s'effectue par la mise en contact d'une phase aqueuse (qui est la phase réceptrice) avec un solvant organique contenant un tensio-actif et l'extractant transporteur.

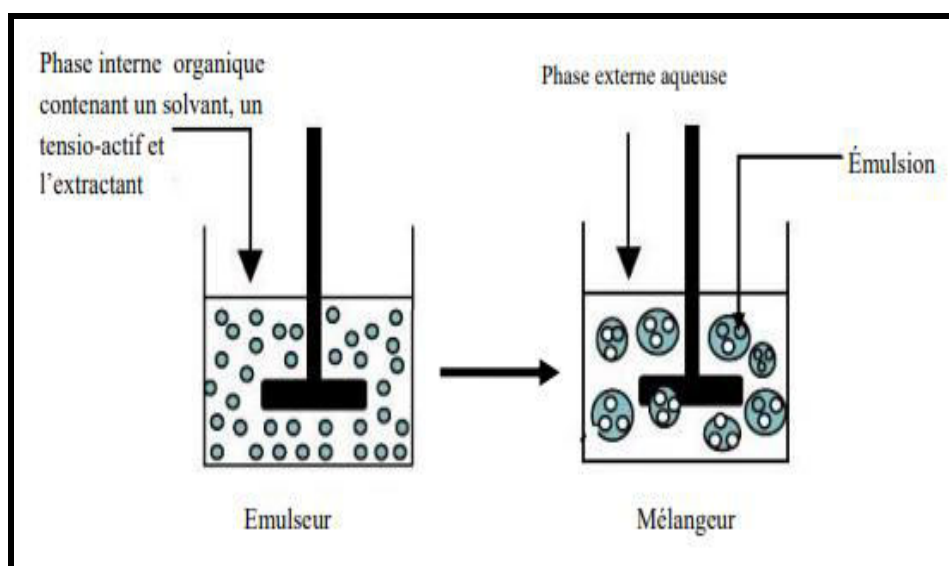


Figure I.8: Schéma du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée.

La MLE peut constituer une technique attractive par rapport à l'extraction commune liquide-liquide utilisée en hydrométallurgie processus [12,14]. Elle améliore la cinétique et la sélectivité des espèces à éliminer et diminue également le rapport volumique nécessaire de la phase organique à la solution d'alimentation aqueuse, un aspect environnemental important.

En outre, elle est caractérisée par sa simplicité et sa haute efficacité. Outre ces avantages, les procédés MLE permettent des taux de transfert de masse très élevés dus à une grande surface dans les globules d'émulsion et les gouttelettes internes [15,16]. Dans cette technique, l'extraction et la réextraction sont effectuées en une seule étape. La technique à MLE est un système de dispersion triphasé dans lequel une émulsion primaire est dispersée dans une phase continue la phase à traiter.

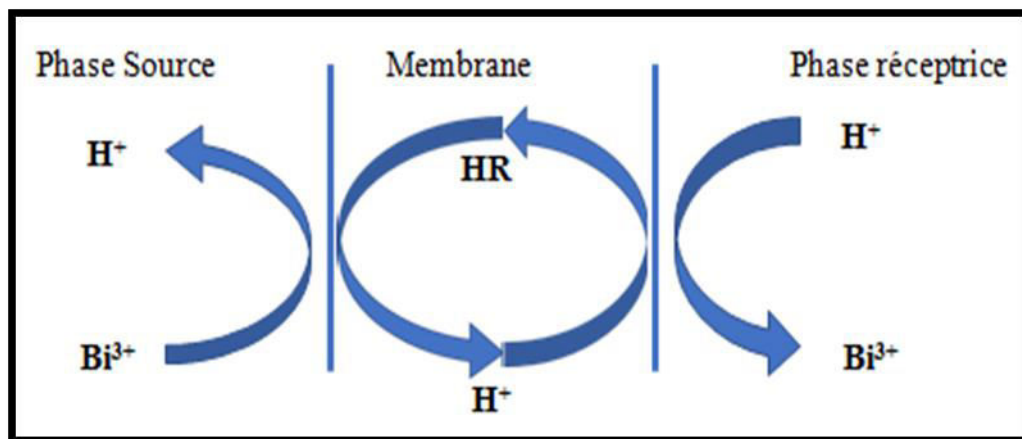


Figure I.9. Mécanisme du transport des ions Bi (III) par le D2EHPA.

I.4.3.4. Mécanisme de transport

Le mécanisme de transport dans les membranes liquides, contenant un porteur, peut être formellement décrit comme la combinaison simultanée en une seule étape d'une opération d'extraction et de réextraction dans des conditions de non-équilibre [18]. Tout d'abord, l'ion métallique, qui se trouve initialement dans la phase d'alimentation, réagit à l'interface membrane-phase I avec le transporteur, formant ainsi un complexe lipophile. Ensuite, ce dernier diffuse à travers la membrane et est libéré à l'interface membrane-phase II. Ce processus est connu sous le nom de séparation membranaire facilitée par un transporteur.

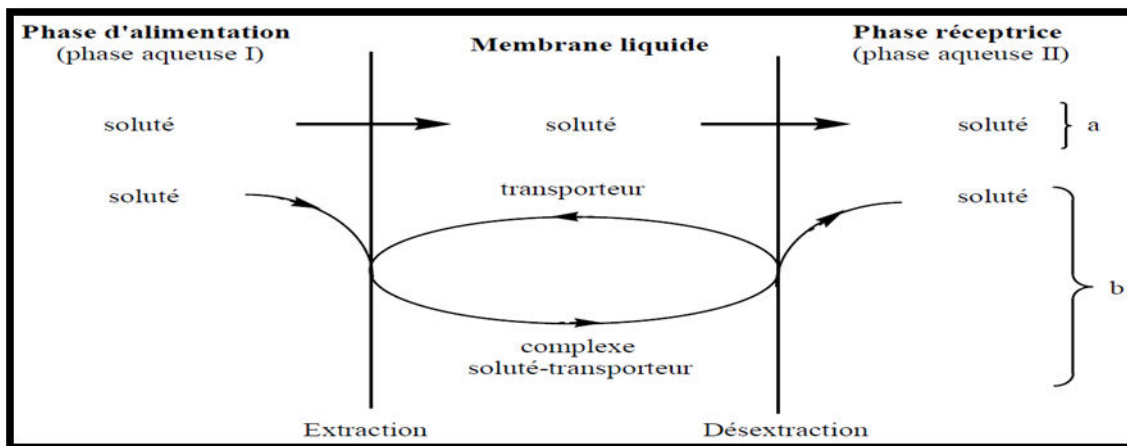


Figure I.10: Représentation schématique du processus de transfert d'un soluté à travers une membrane liquide. a) transport simple b) transport facilité.

Les espèces métalliques sont transportées à travers la membrane contre leur gradient de concentration par un transport qui se poursuivra jusqu'à ce que toutes les espèces métalliques soient transférées de l'alimentation vers la réceptrice, à condition que la force motrice du processus soit maintenue constante [17,18].

Différents auteurs [18,19] ont proposé des modèles mathématiques pour expliquer le flux de métal à travers la membrane comprenant les différentes étapes se produisant pendant le transport. En appliquant la loi de Fick pour la diffusion et en supposant des gradients de concentration linéaires, lorsque la concentration de l'espèce métallique est beaucoup plus petite que celle de l'agent porteur, le flux à travers la membrane, J , et le coefficient de perméabilité, P , peuvent s'exprimer comme suit :

$$P = \frac{J}{C}$$

Lorsque les réactions interfaciales sont très rapides, le flux J à travers la membrane, peut être exprimé comme suit :

$$J = \frac{dC}{dt} \cdot \frac{V}{S}$$

où V est le volume de la phase de charge aqueuse et S est la surface efficace de la membrane.

La forme intégrée de l'équation d'écoulement peut être exprimée comme suit :

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{S}{V} \cdot P \cdot t$$

où C_0 est la valeur de C au temps 0 et P , la valeur de perméabilité du système.

Par conséquent, la valeur de perméabilité peut être calculée à partir de la pente de la ligne obtenue à tracer $\ln (C/C_0)$ en fonction du temps.

La caractérisation du système membranaire en déterminant expérimentalement le coefficient de perméabilité, les ML peuvent fournir différents types d'informations en mesurant la concentration totale du métal dans la phase réceptrice :

A l'équilibre, la concentration correspondante à la phase réceptrice est proportionnelle soit à la concentration totale, soit à celle des ions métalliques libres dans la solution source, selon la nature de la phase réceptrice et les volumes des deux phases.

Le flux à travers la membrane sur un temps d'accumulation court peut fournir la concentration en espèces métalliques libres, l'ensemble des complexes labiles ou des complexes lipophiles selon les caractéristiques du dispositif utilisé [20].

Ensuite, avec la conception appropriée du système membranaire, y compris les paramètres chimiques et physiques, les ML peuvent être utilisées comme outil de préconcentration des espèces métalliques, facilitant ainsi leur détermination, et ils peuvent également être utilisés comme capteurs pour mesures de spéciation. Les deux aspects ont été indiqués dans les sections précédentes.

I.4.4. Membranes polymères à inclusion

Les membranes polymères à inclusion ont été élaborées pour leur stabilité accrue, et donc leur durée de vie prolongée comparée aux membranes liquides supportées.

Les membranes polymères à inclusion sont composées d'un polymère de base, un plastifiant pour fournir l'élasticité et un transporteur pour assurer le transport facilité des espèces chimiques à séparer [21].

La diffusion du complexe métal-complexant à travers une membrane MPI se fait par un transport par saut entre sites fixes de complexation (fixed-sites jumping) [22, 23]. Il peut se faire aussi par transport contrôlé par la diffusion du complexe métal-complexant à

travers la membrane, qui est le plus probable et qui s'explique par le fait que lorsque la concentration en transporteur augmente au sein du polymère plastifié, des micro-domaines liquides ou des molécules décomplexant deviennent solvatées par le plastifiant, coalescent pour former une sorte de réseau de chemins continus qui arrivent à joindre les deux interfaces [24]. La figure I.11 illustre le mécanisme de transport à travers une MPI.

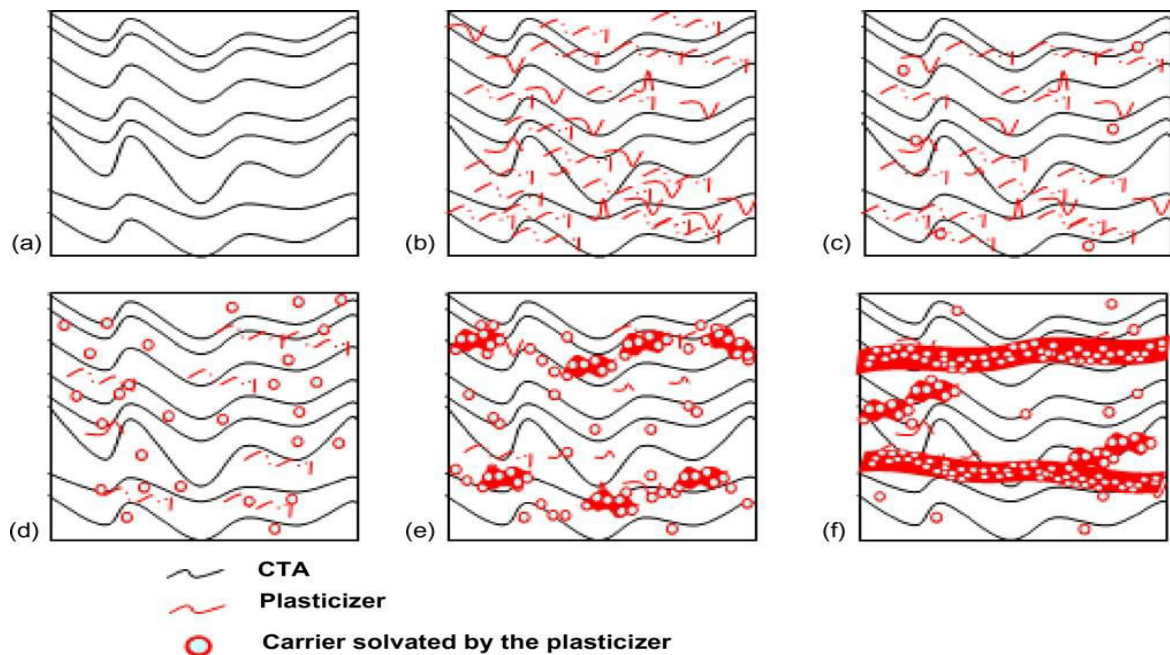


Figure I .11. Schéma du mécanisme de transport contrôlé par la diffusion dans une MPI.

I.5. Rappels bibliographiques sur l'extraction et le transport du bismuth

Très peu d'études ont porté sur le transport du bismuth à travers les membranes d'affinité, d'autres ont utilisés le Cyphos IL 101 et le TOMAS en tant qu'agents d'extraction, on peut citer quelques travaux réalisés dans ce cadre.

G. Elias et coll [25] ont évalué deux liquides ioniques différents comme agents d'extraction basés sur le même cation (trioctylméthylammonium) mais portant l'anion thiosalicylate (TOMATS) ou le salicylate (TOMAS). Les deux LI ont été incorporés en tant que vecteurs dans des membranes d'inclusion de polymères (PIM), et le mercure (Hg) a été préconcentré en utilisant un appareil spécial. Les résultats montrent que parmi les LI testés, TOMATS a donné de meilleurs résultats une PIM composé de 50% de triacétate de

cellulose, de 30% de TOMATS et de 20% de nitrophényloctyl éther en tant que plastifiant a permis un transport efficace du mercure dans une solution de cystéine à 10^{-3} M

L'extraction et la séparation du bismuth (III) des solutions aqueuses a été étudié par le Cyanex-925 dans le xylène, il a été extrait avec de l'acide nitrique 2,0 M [26].

Le tri butyle phosphate (TBP) a été utilisé pour l'extraction de Bi (III) à partir d'une solution d'acide chlorhydrique. Les résultats ont montré que les espèces extraites dans la phase organique sont principalement constituées de $\text{BiCl}_3 \cdot x\text{TBP}$ ($x = 2$ ou 3). Un taux de 98,5% du bismuth a été extrait de la solution de lixiviation dans les conditions optimales. De plus, l'oxalate a été exploré en tant qu'agent de séparation par précipitation pour le complexe $\text{BiCl}_3 \cdot x\text{TBP}$, dans lesquels le Bi(III) a été extrait sous la forme de $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Le pourcentage de réextraction obtenu est de 99,3% dans un seul stade au rapport de phase de 1 et TBP pourrait également être recyclé [27].

D'autres auteurs ont proposé la séparation et l'extraction de Bi (III) à partir de solutions acides ou fortement acides (HCl) en utilisant l'oxyde de tri-n-octylphosphine (TOPO) [28] et le Cyanex 302 [29] en tant qu'agent d'extraction.

Récemment, Rabea et coll [30] ont appliqué l'extraction liquide-liquide et les membranes polymères à base de triacétate de cellulose, de polypropylène pour une application dans la récupération de l'élément rare et critique le bismuth, par les liquides ioniques: le chlorure de trioctylmethylammonium (Aliquat 336) et le chlorure de trihexyl(tetradecyl)phosphonium (THTDPCl). Ces deux liquides ioniques extraient fortement le bismuth ($\approx 100\%$) sous forme d'une paire d'ions ($\text{Q}^+\text{BiCl}_4^-$) dans le chloroforme. Les membranes MPI et MLS composées de THTDPCl ou bien de l'Aliquat 336 permettent d'extraire et de récupérer sélectivement et quantitativement le bismuth à partir de solutions simples et mixtes d'ions métalliques sous forme de l'espèce cationique $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2^+$ dans HNO_3 0.5M. La réutilisation de la MPI constituée de THTDPCl durant plusieurs cycles de transport du bismuth est possible et la MPI garde toutes ses performances. Les membranes ont été caractérisées par la microscopie électronique à balayage MEB et la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR).



CHAPITRE II

**MATÉRIELS
ET MÉTHODES**

II.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'exposer et de décrire les méthodes et les protocoles expérimentaux que nous avons utilisés pour mener à bien notre travail. Cela passe par une présentation des produits chimiques, du matériel et des techniques expérimentales d'analyse et de caractérisation utilisées pour l'étude de transport de bismuth à travers les membranes à inclusion.

II.2. Produits chimiques

Les réactifs chimiques utilisés dans les expériences de transport membranaire du bismuth à travers les membranes polymères à inclusion (MPI) développées dans cette étude sont consignés dans le tableau III.1.

Réactif	Masse molaire (g/mole)	Fournisseur
Bi₂O₃	465,96	Biochem
Salicylate de sodium	160,11	Fluka, Suisse
Chloroforme	119,38	Panreac
HCl	36,47	Fluka
HNO₃	63,01	Fluka

Tableau II.1: Liste des produits chimiques utilisés.

II.3. Solvants organiques

Le chloroforme est défini comme étant un solvant ou un agent d'extraction industriel, il est utilisé au cours de notre travail comme diluants dans la synthèse du liquide ionique TOMAS et le chloroforme est aussi utilisé comme diluant de la phase organique dans les expériences d'extraction liquide-liquide du bismuth. Leurs propriétés physiques sont illustrées dans le tableau II.2.

Formule	CHCl₃
Masse volumique	1,49 g/cm³
Masse molaire	119,38 g/mol
Point d'ébullition	61,2 °C
Nom IUPAC	Trichloromethane
Point de fusion	-63,5 °C
Classification	Composé organique

Tableau II.2 : Propriétés du chloroforme.

II.4. Composants d'une membrane polymère à inclusion (MPI)

Une membrane polymère à inclusion (MPI) est composée de trois constituants (un support, un transporteur ou ligand et un plastifiant). Chacun de ces constituants doit présenter quelques caractéristiques pour que la membrane élaborée soit performante et stable avec une durée de vie prolongée.

II.4.1. Support polymère

Le support polymérique utilisé dans cette étude est le triacétate de cellulose (CTA). Il constitue le support polymère le plus utilisé dans l'élaboration des MPI car il présente de bonnes propriétés mécanique et chimique ainsi que la facilité de sa mise en œuvre. Le CTA est un polymère polaire avec des groupements hydroxyles et acétyles qui sont capables de former des liaisons hydrogène fortement orientés. C'est un produit de Fluka, il présente une solubilité de 0,1 g dans 10 ml de chloroforme. Sa structure chimique est représentée sur la figure II.1.

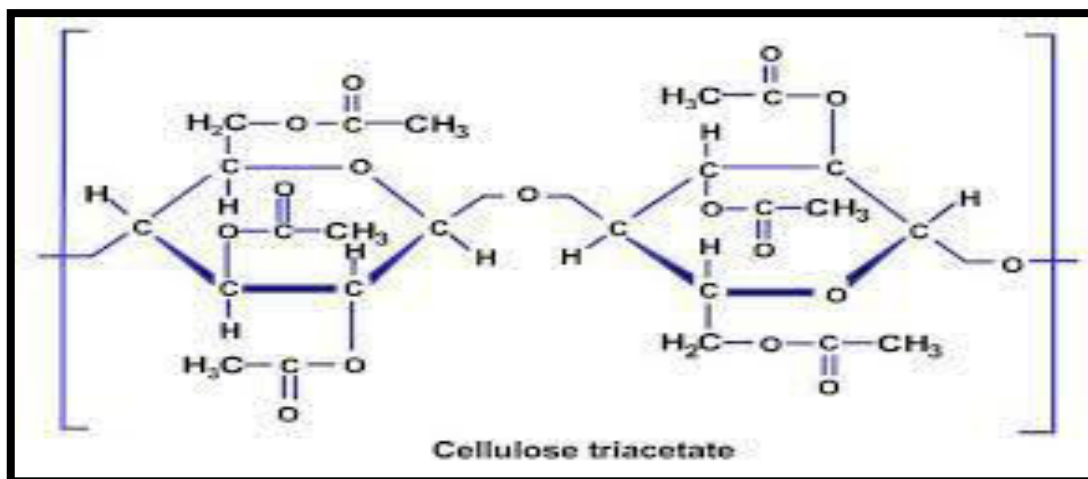


Figure II.1: Formule chimique du triacétate de cellulose (CTA).

II.4.2. Plastifiant

L'ajout d'un plastifiant à un polymère de base permet de diminuer sa rigidité et d'obtenir une membrane flexible et d'augmenter la distance entre les molécules polymères, et réduire ainsi l'intensité des forces intermédiaires qui existent entre les chaînes du polymère.

Dans notre étude, nous avons utilisé le 2-Nitrophenyl octyl éther (2-NPOE) qui est un liquide jaunâtre (produit de Fluka) de formule brute (C₁₄H₂₁NO₃), sa masse molaire est de 251,33 g.mol⁻¹, de viscosité 11,1 cPet sa formule chimique est représentée sur la figure II.2. C'est l'un des solvants organiques principalement utilisé comme plastifiant dans l'élaboration des membranes d'affinité incorporant un complexant spécifique. Il présente un caractère hydrophobe très élevé. Ce plastifiant présente les meilleures caractéristiques pour assurer le compromis de stabilité du complexe (soluté-transporteur). En effet, sa constante diélectrique élevée ($\epsilon=23,1$), lui permet de solubiliser, facilement, le transporteur et le complexe (métal-transporteur) formé à l'interface (phase source-membrane).

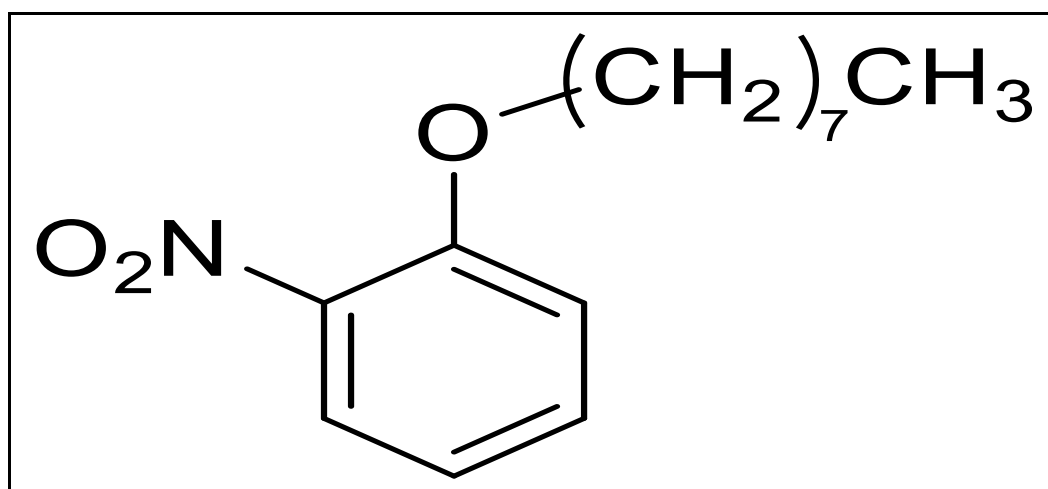


Figure II.2: Formule chimique du 2-nitrophényl octyl éther (2-NPOE).

II.4.3. Salicylate de tri-octyl méthyl ammonium (TOMAS)

Le transporteur est un ligand organique dotée d'atomes d'oxygène, d'azote, de phosphore ou de soufre riches en électrons et capable de complexer un ion métallique. Il peut avoir un caractère acide échangeur de cations, basique échangeur d'anions ou bien être neutre. Le choix du transporteur est donc très important dans les procédés membranaires et se fait selon la forme chimique dans laquelle se trouve le métal à extraire. Il doit être également très sélectif vis-à-vis du métal à extraire, hydrophobe, non volatil et non toxique.

Dans le cas de notre travail, le transporteur utilisé est le salicylate de tri-octyl-méthyl ammonium (TOMAS) considéré comme un solvant «vert» non dangereux pour l'environnement et possédant de remarquables propriétés d'extraction vis-à-vis des métaux.

Le TOMAS est un liquide ionique à base d'ammonium quaternaire de formule brute ($C_{25}H_{54}N^+$) noté Aliquat 336 et de l'anion salicylate ($HO^-C_6H_4.COO^-$). Il est visqueux, légèrement jaunâtre avec une densité de $0,942 \text{ g.ml}^{-1}$ qui ne gélifie pas au moins à $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ [31], il est immiscible à l'eau. Il a été testé comme agent d'extraction et de transport des ions de bismuth (III) [32].

Les ions ammonium quaternaires sont des amphiphiles, c'est à dire .ils possèdent à la fois un groupe hydrophile et un groupe hydrophobe. Cette structure originale leur permet

d'être solubles en milieu aqueux sous forme ionique (R_4N^+) et d'exister en milieu organique engagés dans des paires d'ions faiblement liés (R_4N^+ , X^-) [33].

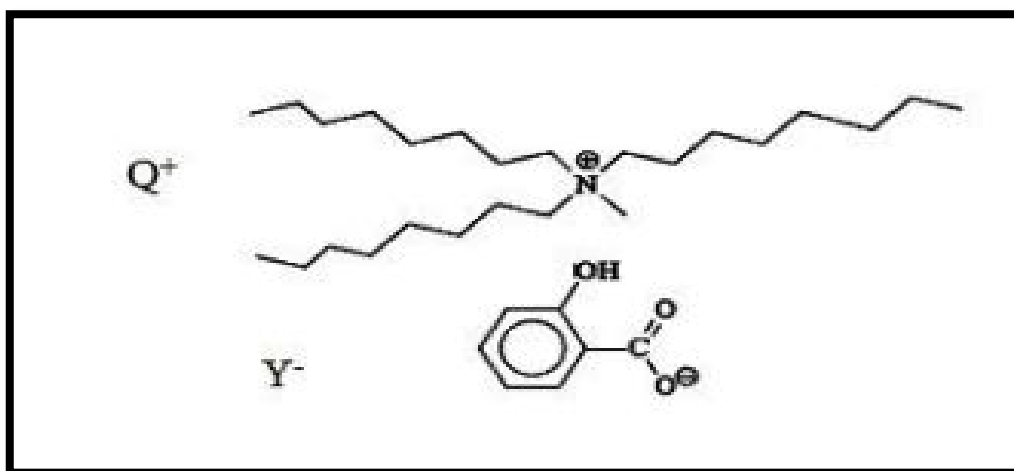


Figure II.3 : Formule chimique de tri-octyl-méthyl ammonium salicylate (TOMAS).

II.5.Elaboration d'une membrane polymère à inclusion

Pour élaborer une membrane polymère à inclusion (MPI), nous avons adopté le protocole de Sugiura, décrit par L. Mitiche [21] comme suit :

- On dissout une masse de 0.2 g (24%) de TAC dans 18 ml de chloroforme, puis on laisse agiter pendant 5 heures,
- Après une dissolution complète, on ajoute sous agitation magnétique une masse de 0.33g (36%) du NPOE qui joue le rôle d'un plastifiant.
- On rajoute une masse de 0.3g (40%) du TOMAS qui joue le rôle d'extractant, on laisse agiter pendant 2h,
- On verse la solution obtenue dans un pétri de 7 cm de diamètre et on la couvre légèrement avec un papier filtre. Le pétri est déposé sur une surface extrêmement plane pour obtenir une épaisseur uniforme sur toute la surface de la membrane,
- On laisse la solution pour l'évaporation du solvant pendant 24 heures ou 48 heures, puis on décolle la membrane délicatement du pétri on y ajoutant quelques gouttes d'eau distillée, en utilisant un cutter et une pince à membrane, puis sécher avec du papier absorbant.

Les quantités de TAC et de plastifiant jouent un rôle important dans la préparation de la membrane. Ils confèrent à la membrane les propriétés d'élasticité et de rigidité. En effet, l'utilisation d'une faible quantité de TAC ou du plastifiant conduit à la formation d'une membrane trop élastique. Cependant, un volume du plastifiant élevé rend la membrane rigide et elle s'effrite facilement.

II.6. Cellule de transport

Les expériences de transport du bismuth (III) sont réalisées dans une cellule en téflon représentée sur la figure II.3. Ce dispositif est constitué de deux compartiments d'un volume de 150 cm^3 chacun : Un compartiment source pour recevoir la solution aqueuse contenant le cation métallique Bi(III) à transporter et un compartiment récepteur contenant la solution de réextraction du soluté. Ces deux compartiments sont séparés par une membrane et serrés ensemble et les deux phases sont maintenues sous agitation à l'aide d'agitateurs mécaniques à la même vitesse. Ces deux réservoirs ont sur leur face de contact une ouverture circulaire de 1cm de rayon. La membrane de surface $3,14 \text{ cm}^2$ est placée entre les deux joints; puis par simple serrage, l'ensemble support-joint-cellule est maintenu fixe. Le transport est effectué à une température ambiante.

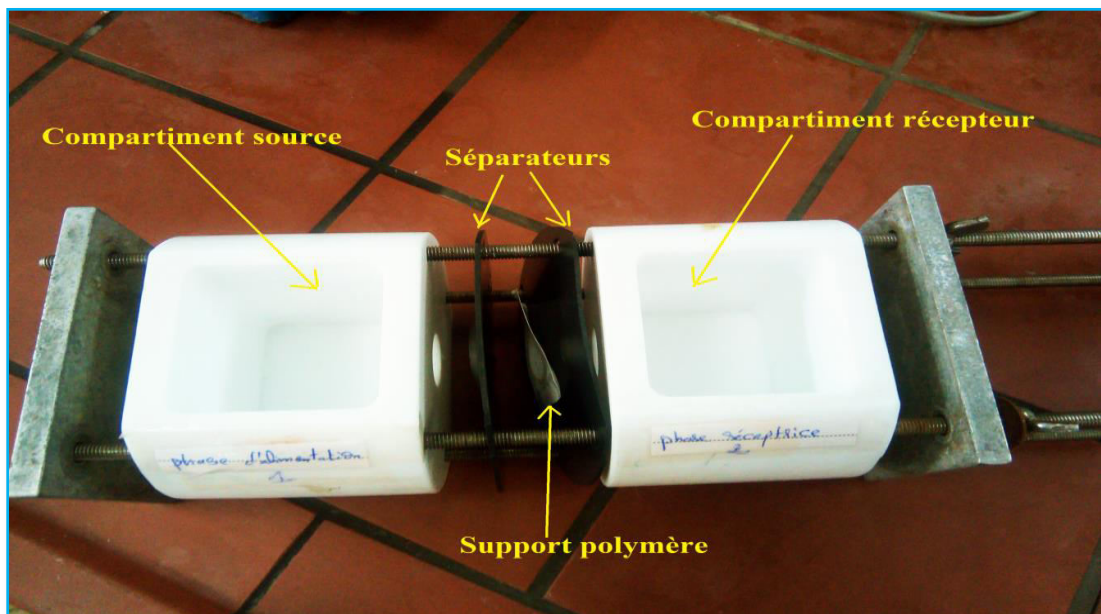


Figure II.4 : Cellule de transport classique « Conventionnelle ».

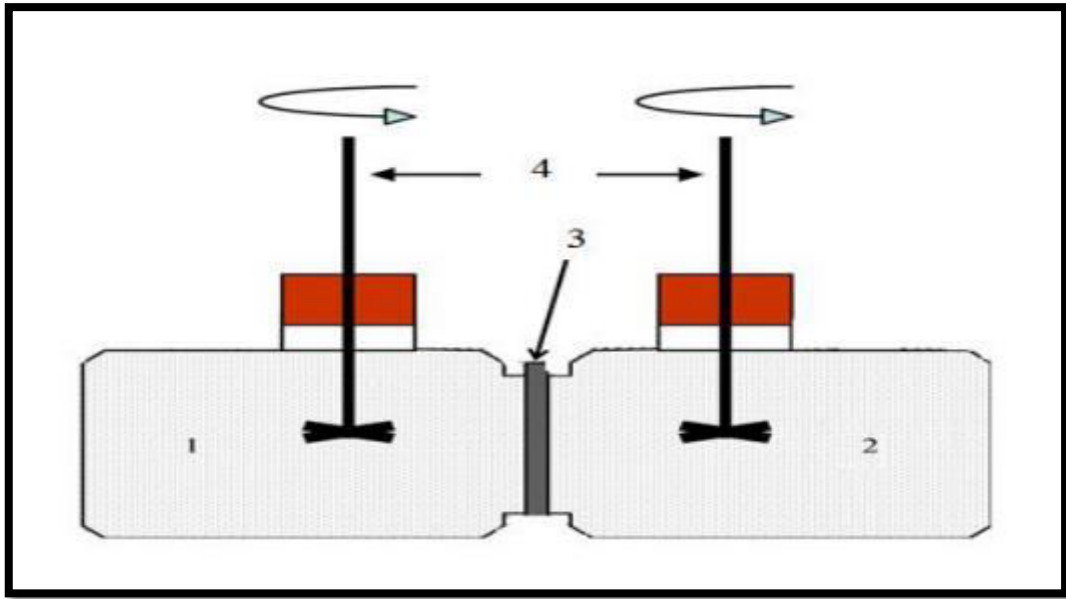


Figure II.5: Schéma du dispositif d'étude du transport d'ion métallique à travers Une MPI. 1 phase d'alimentation, 2 phase réceptrice, 3 membrane, 4 agitateurs.

Des prélèvements de 0.5 mL des deux solutions source et réceptrice sont effectués à des intervalles de temps réguliers et la quantité du métal est dosée par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA).

La concentration du métal M est déterminée dans les deux phases, en utilisant les relations suivantes :

$$[M^{2+}]_S = \frac{C_0 \text{ source} - C_t \text{ source}}{C_0 \text{ source}} \quad (1)$$

$$[M^{2+}]_R = \frac{C_t \text{ Réceptrice}}{C_0 \text{ source}} \quad (2)$$

Où C_0 est la concentration initiale du métal dans la phase d'alimentation, C_t source et C_t réceptrice représentent, respectivement, les concentrations du métal dans les phases source et réceptrice à l'instant t.

II.7. Techniques d'analyses et de caractérisation physico-chimique de la MPI

Les différentes techniques auxquelles nous avons eu recours au cours de cette étude ont permis d'effectuer l'analyse quantitative des ions métalliques et de caractériser les membranes.

II.7.1. Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA)

La Spectrophotométrie d'Absorption Atomique est l'une des méthodes très sensibles et largement utilisées pour doser plus de 70 éléments du tableau périodique. Elle permet le dosage de ces éléments à l'état de traces. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à flamme du type SHIMADZU AA-6800.

➤ Principe

La solution contenant l'élément à doser est aspirée à travers un capillaire et dirigée vers le nébuliseur. Elle est ensuite pulvérisée à très grande vitesse à travers une chambre où s'éliminent les grosses gouttes grâce à une bille brise-jet. La solution ainsi vaporisée est entraînée par le combustible à travers le brûleur à la sortie duquel a lieu la combustion. Après dissociation thermique dans la flamme, les radiations incidentes qui sont fournies par une lampe à cathode creuse qui émet le spectre de l'élément que l'on veut doser sont absorbées. La mesure de cette absorption permet de déterminer la concentration de l'élément à doser.



Figure II.6 : Appareillage de la Spectrophotométrie d’Absorption Atomique.

Les instruments de base d’un dispositif de spectrophotomètre d’absorption atomique comportent quatre parties principales : une source (lampe à cathode creuse), un brûleur et un nébuliseur, d’un monochromateur et un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d’acquisition.

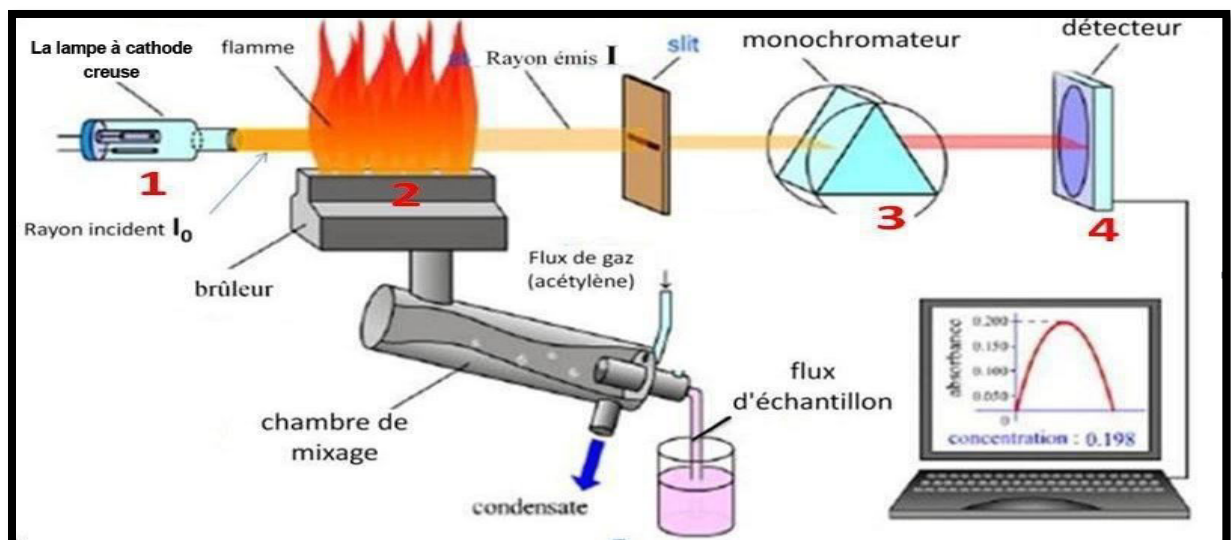


Figure II.7 : Instruments de base d’un spectrophotomètre d’absorption atomique (SAA).

Le dosage du bismuth est effectué par le spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme à la longueur d'onde 223.1 nm. La courbe d'étalonnage est tracée à partir de solution de bismuth de concentrations : 5 ppm ; 10ppm ; 15 ppm et 20 ppm.

II.7.2. Spectroscopie Infra rouge à transformée de fourrier (IRTF)

La spectroscopie Infra rouge à transformée de fourrier est une technique de caractérisation qui permet de déterminer la nature de liaison chimique d'un matériau. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié. En pratique, un faisceau de radiations électromagnétiques est envoyé sur l'échantillon analysé. Ces radiations ont des fréquences dans le domaine de l'infrarouge moyen, comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} (les longueurs d'onde varient donc entre 2,5 et 25 μm); elles sont ainsi absorbées par les molécules quand elles excitent de manière résonante les vibrations moléculaires.

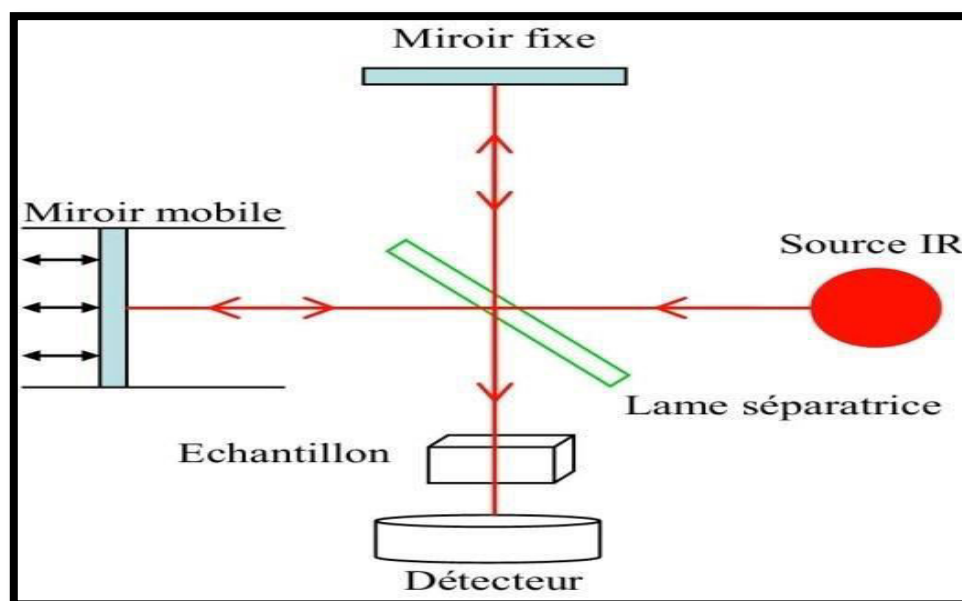


Figure II.8 : Schéma de Spectroscopie Infra rouge à transformée de fourrier (IRTF).

Les spectres IR des membranes MPI ont été obtenus en utilisant un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier compact IRAfinity-1S (Shimadzu). Les mesures ont été prises dans la gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 0.5 cm^{-1} pour voir s'il existe des interactions entre les différents constituants de la membrane.

III.7.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de la topographie ou du relief des surfaces avec une résolution importante (quelques nanomètres dans les meilleures conditions). Elle est basée sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon.

Le principe de la microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à utiliser un faisceau d'électrons très fin qui balaie point par point et ligne par ligne la surface de l'échantillon. Un microscope électronique à balayage (MEB) est constitué essentiellement (Figure III.11) :

- D'une source d'électrons
- D'une colonne maintenue sous vide secondaire
- D'un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs
- D'un porte objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions
- D'un détecteur qui permet d'analyser le signal émis par l'échantillon

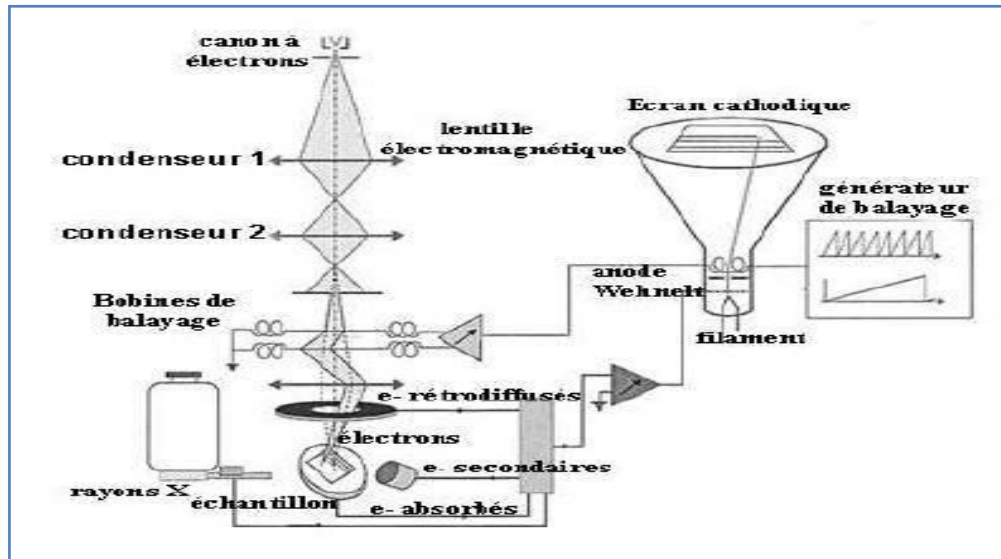


Figure II.9. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

Les membranes élaborées ont été caractérisées par un microscope électronique à balayage de type Scanning Electron Microscope (Philips XL 30 à 20 KV) en mode électronique secondaire (SE).



CHAPITRE III

**RESULTATS ET
DISCUSSIONS**

III.1. Introduction

Cette partie expérimentale a pour objectif l'élaboration de membranes polymères à inclusion (MPI) constituées de triacétate de cellulose (TAC) comme support polymérique, du salicylate de tri-octyl méthyl ammonium (TOMA^+S^-) comme transporteur avec et/ou sans le nitrophényl octyl éther (NPOE) comme plastifiant avec des compositions différentes pour la récupération des ions de bismuth(III). Elle fait suite à des travaux antérieurs réalisés sur la récupération du bismuth par la technique d'extraction liquide-liquide, par membranes liquides supportées (MLS) et polymères plastifiées MPI réalisés avec des liquides ioniques comme extracants.

Pour cela, cinq membranes MPI de composition différente ont été préparées avec le liquide ionique (TOMA^+S^-) et leur efficacité à transporter les ions de Bi(III) d'une solution acide chlorhydrique 1M d'extraction (phase I) vers une autre solution acide nitrique 0,5M de récupération (phase II) a été étudiée.

Les résultats obtenus sont comparés avec ceux de ces travaux antérieurs. .

III.2. Effet de la composition de la membrane

Afin d'obtenir les meilleures performances des MPI plusieurs paramètres telles que la concentration du transporteur, de bismuth dans la phase d'alimentation et la présence du plastifiant ont été étudiées.

III.2.1. Effet de la présence du TOMAS dans la MPI

Des expériences préliminaires de transport du bismuth par deux membranes polymères à inclusion en présence et en absence du transporteur le chlorure de tri-octyl méthyl ammonium (TOMA^+S^-).

La figure III.1 montre la variation de la concentration de Bi (III) à 20 ppm en fonction du temps dans les deux phases aqueuses d'alimentation (I) et réceptrice (II) en présence et en absence du TOMAS.

Les résultats obtenus montrent que le transport de Bi (III) n'est possible qu'en présence du transporteur (TOMA⁺S⁻), le transport est nul en absence de ce dernier. Cela nous mène à conclure que la membrane joue le rôle d'une barrière en absence de l'extractant-transporteur TOMAS.

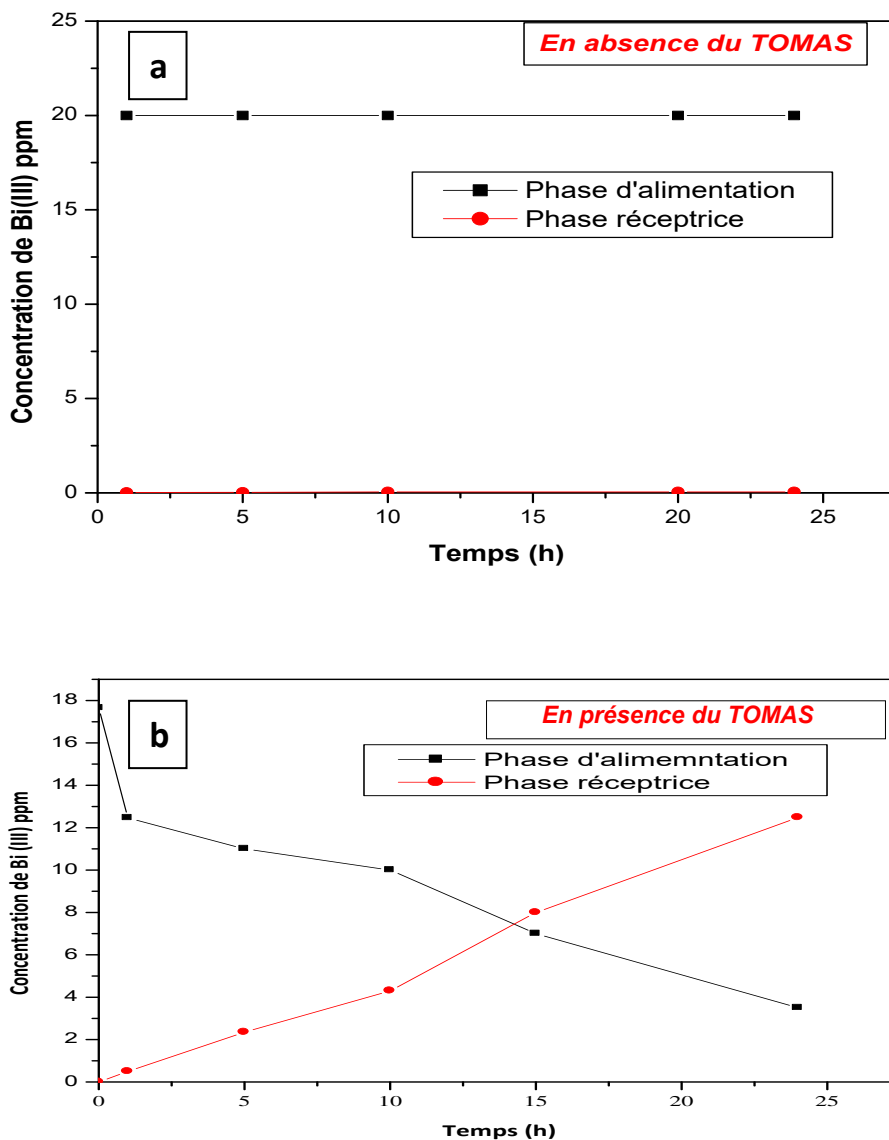


Figure III.1 : Variation de la concentration de Bi (III) dans les phases aqueuses source et réceptrice en fonction du temps. Phase source : 20ppm Bi et HCl 1M, phase réceptrice : 0,5M HNO₃. (a) PIM (0% TOMAS), (b) PIM (40% TOMAS).

Sur la figure III.1, on remarque qu'en présence du TOMAS la concentration du bismuth (III) dans la phase alimentation diminue régulièrement en fonction du temps, tandis que celle de la phase réceptrice augmente. Un taux maximal de Bi (III) égal à 71 % est transféré de la phase I vers la phase II à travers la membrane polymère à inclusion après 24 heures de transport.

III.2.2. Influence de la concentration du transporteur en absence du plastifiant

Afin d'examiner l'influence de la composition de la membrane sans plastifiant sur le taux de transport de Bi(III), nous avons préparé deux MPI, l'une d'entre elles est constituée de 50 % de TOMAS et 50 % de CTA (MPI 1) tandis que l'autre est composée de 60% de TOMAS et 40% de CTA (MPI 2), la concentration de la phase d'alimentation en Bi(III) est égale à 10 ppm. La figure III.2 sous forme d'histogrammes illustre les taux de transport de Bi(III).

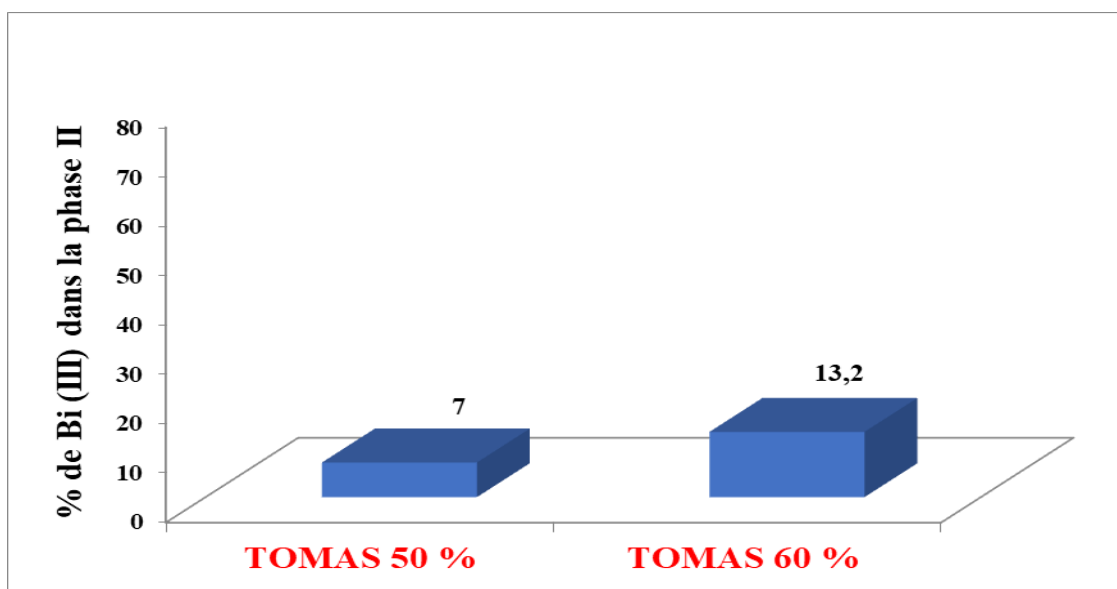


Figure III. 2 : Effet de la composition de la membrane MPI sur le taux (%) de transport de Bi(III) dans la phase réceptrice après 24h de transport. Phase source (I): 10ppm Bi dans HCl 1M, phase réceptrice (II) : 0,5M HNO₃. Membranes : PIM 1(MPI 1 (50% TAC + 50% TOMAS) et MPI 2 (40% TAC + 60% TOMAS).

De ces résultats, nous pouvons conclure que, d'une part, le transport des ions de Bi(III) par les membranes polymères à inclusion MPI par le TOMAS est très faible en absence du plastifiant NPOE. Le plastifiant est donc un des composants de la membrane qui joue un rôle très important dans le transport du bismuth et qu'il faut étudier.

III.2.3.Effet du plastifiant (NPOE) dans la MPI sur le transport de Bi(III)

Le choix de la matrice membranaire est très important pour assurer de bonnes performances de la membrane et aussi améliorer le taux de transport. D'après les expériences précédentes, nous avons remarqué que l'utilisation du (TOMAS+CTA) seul dans la membrane ont mené à des résultats faiblement satisfaisant.

Dans le but d'augmenter le taux de transport de Bi(III), nous avons joué sur la composition de la membrane en ajoutant un plastifiant (NPOE). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.3.

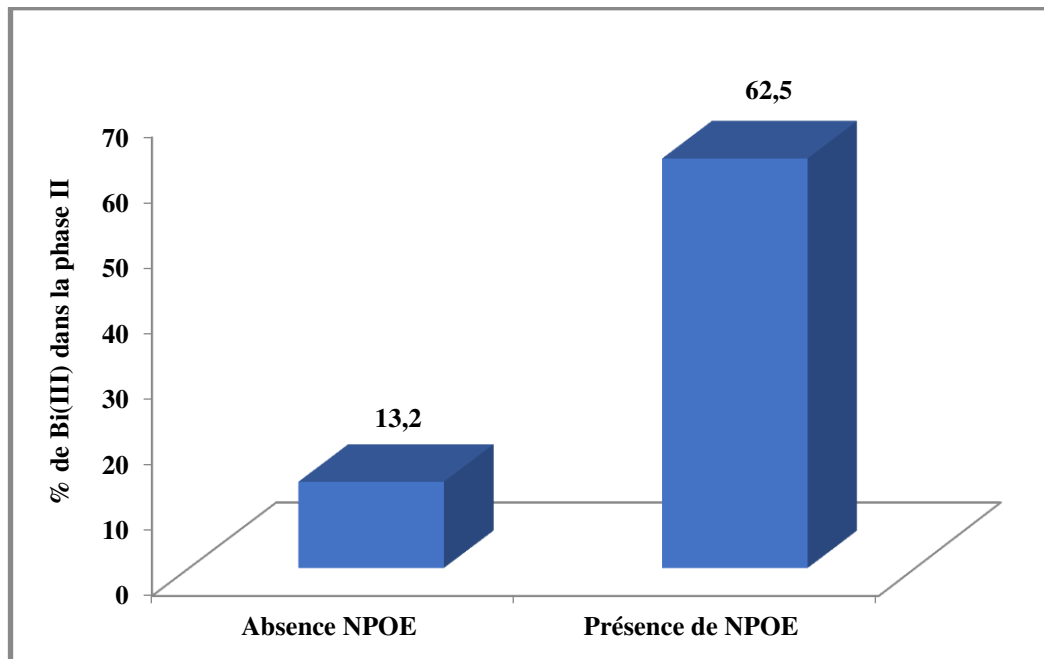


Figure III.3 : Effet du plastifiant NPOE sur le transport de Bi(III), (MPI 20%) et (MPI 4 36%) dans la membrane sur le transport de Bi(III) à 10 ppm, Phase II: HNO_3 :0,5M.

D'après ces résultats, nous constatons que le taux de transport de Bi (III) à 10 ppm de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice augmente en présence d'une certaine quantité du plastifiant (NPOE) dans la membrane.

Ce qui veut dire que l'ajout du plastifiant à la matrice membranaire est très important pour l'obtention des membranes ayant de meilleures caractéristiques physiques. La nature chimique de l'agent plastifiant influe également sur le flux de transport et renforce la flexibilité de la membrane.

III.2.4. Effet de la concentration du TOMAS sur le transport de Bi(III) en présence du plastifiant

Après avoir testé l'effet favorable du plastifiant sur le transport du bismuth(III) par le liquide ionique TOMAS, nous avons par la suite étudié l'influence de la concentration du transporteur sur les performances de la membrane. Nous avons opté pour des membranes contenant le plastifiant à des quantités fixes, tout en variant les quantités du TOMAS introduites et cela dans le but d'avoir de meilleurs rendements de transport.

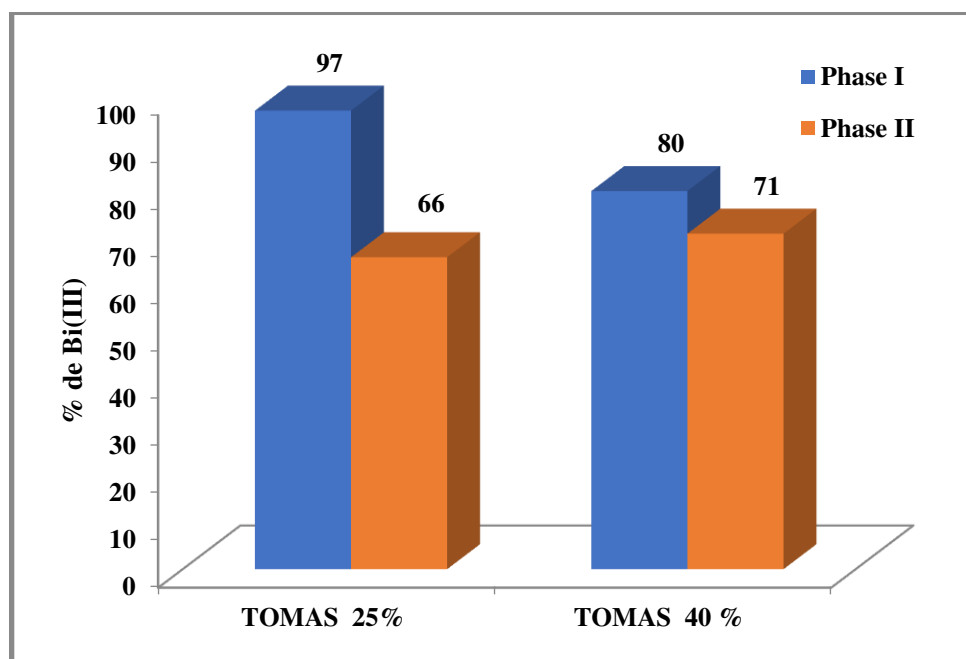


Figure III.4: Effet de la concentration du TOMAS (MPI3 25%) et (MPI4 40%) sur le transport de Bi(III) à 20 ppm en présence du plastifiant, Phase II: HNO_3 : 0,5M.

Les résultats obtenus montrent que la capacité de la membrane MPI (en présence du plastifiant) à transporter le Bi(III) de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice augmente lorsque la concentration de TOMAS augmente.

Effectivement, d'après les résultats de la figure III.4, nous remarquons une augmentation du taux de transport de Bi(III) à travers la membrane dont les pourcentages sont de 66% lorsque la proportion du TOMAS dans la MPI est de 25%, et de 71% quand celle-ci est à 40%.

Dans le tableau III. 1, nous avons récapitulé les membranes PIM de composition différente préparées ainsi que les taux du bismuth transporté à la phase réceptrice II.

MPI	CTA (%)	TOMAS (%)	NPOE (%)	(%) Bi récupéré dans phase II
MPI 1	50%	50%	/	7%
MPI 2	40%	60%	/	13,2%
MPI 3	30%	25%	45%	66%
MPI 4	24%	40%	36%	71%

Tableau.III.1 : Effet des paramètres internes de la membrane sur le transport du bismuth.

Comme nous le constatons, la composition optimale de la PIM qui a donnée de meilleurs résultats est la PIM 4 dont la composition est de : 24% CTA/ 40% TOMAS+ /36% NPOE.

III.3. Effet de la concentration de Bi (III) dans la phase d'alimentation sur le taux de transport

Les expériences de transport ont été réalisées dans des conditions optimales à partir de solutions maintenues à différentes concentrations initiales en bismuth (III) allant de 5 à 20 ppm.

Les résultats sont illustrés sur la figure III.5 et III. 6 qui montrent que le taux de transport augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du bismuth (III) dans la phase d'alimentation.

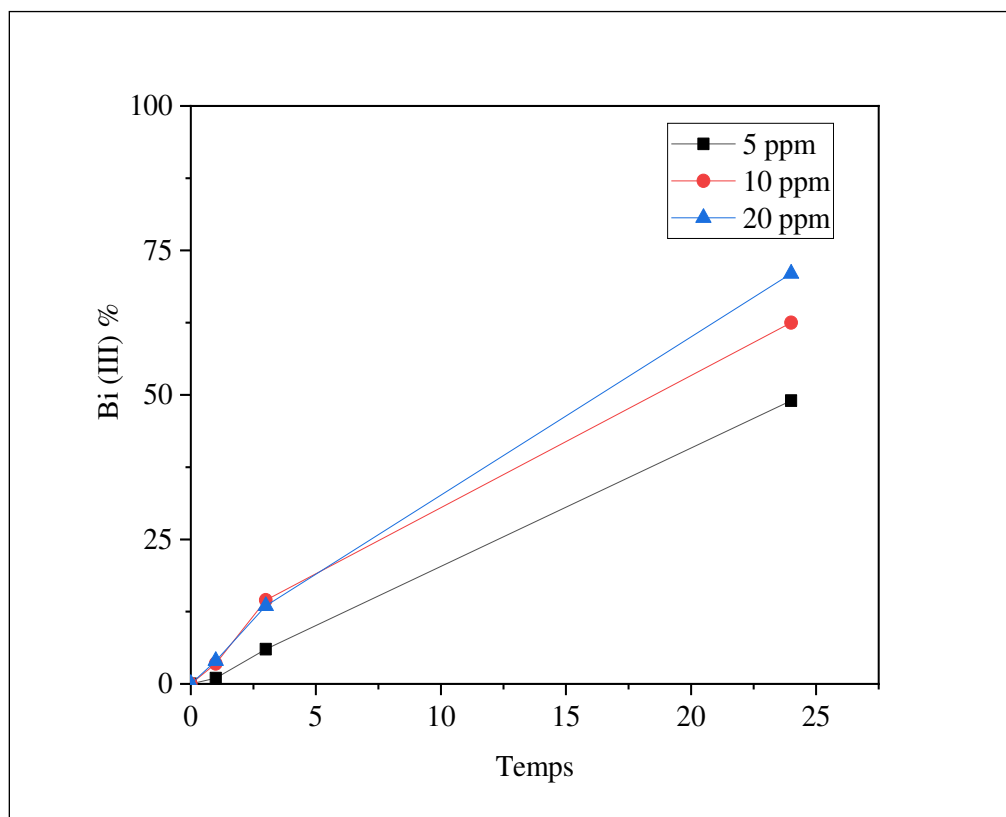


Figure III. 5: effet de la concentration de Bi (III) dans la phase réceptrice sur le transport Phase I: Bi(III) 5ppm, 10ppm et 20ppm dans HCl 1M, phase II: HNO₃ :0,5M, membrane: PIM 4 (24% CTA/ 40% TOMAS/ 36% NPOE). Temps 24h

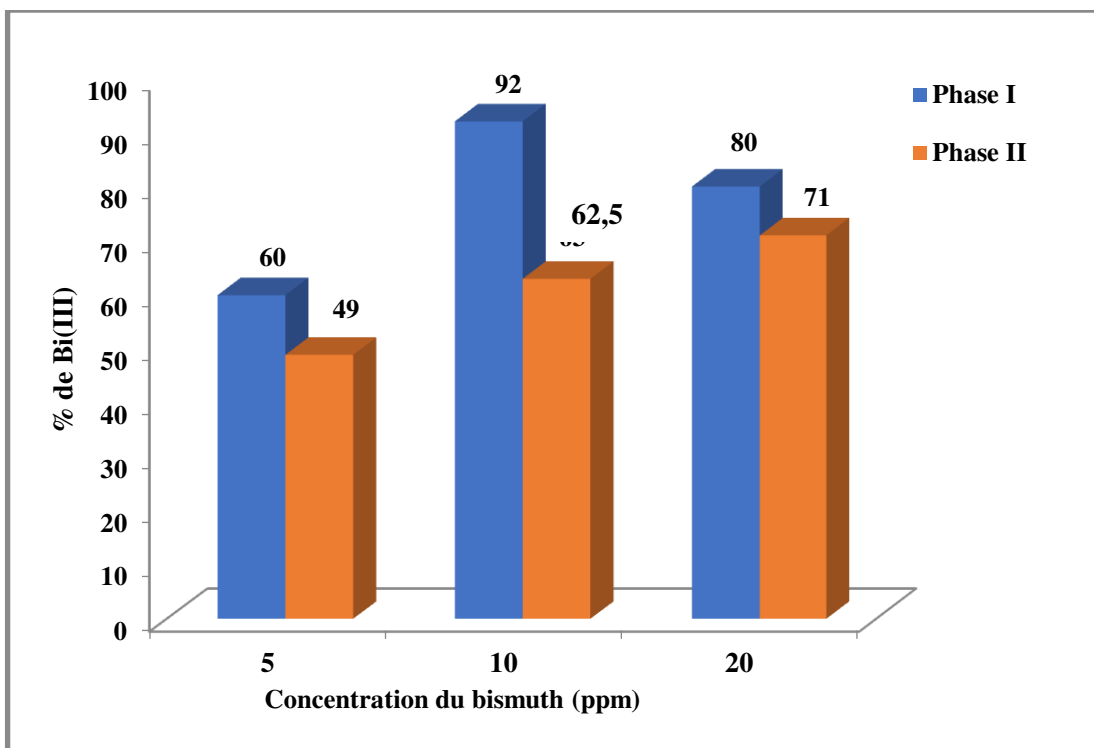


Figure III.6: Effet de la concentration initiale de Bi(III) sur le transport. Phase I: Bi(III) 5ppm, 10ppm et 20ppm dans HCl 1M, phase II: HNO₃ :0,5M, membrane: PIM 4 (24% CTA/ 40% TOMAS/ 36% NPOE). Temps 24h

III.4. Profil des concentrations en Bi(III) dans les trois phases en fonction du temps

Sur la figure III.7, nous avons représenté le profil des concentrations en Bi(III) dans les deux phases d'alimentation et réceptrice et dans la membrane. Nous constatons que le pourcentage du bismuth extrait de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice via la membrane augmente avec le temps. Au bout de 7 heures de transport, la quantité de Bi (III) extraite de la phase d'alimentation vers la membrane atteint 47% alors que celle récupérée dans la phase réceptrice n'est que de 20 %. Nous remarquons également qu'une quantité importante de bismuth est retenue dans la membrane et qu'un taux maximal de bismuth égal à 71 % est extrait dans la phase réceptrice après 24 heures de transport.

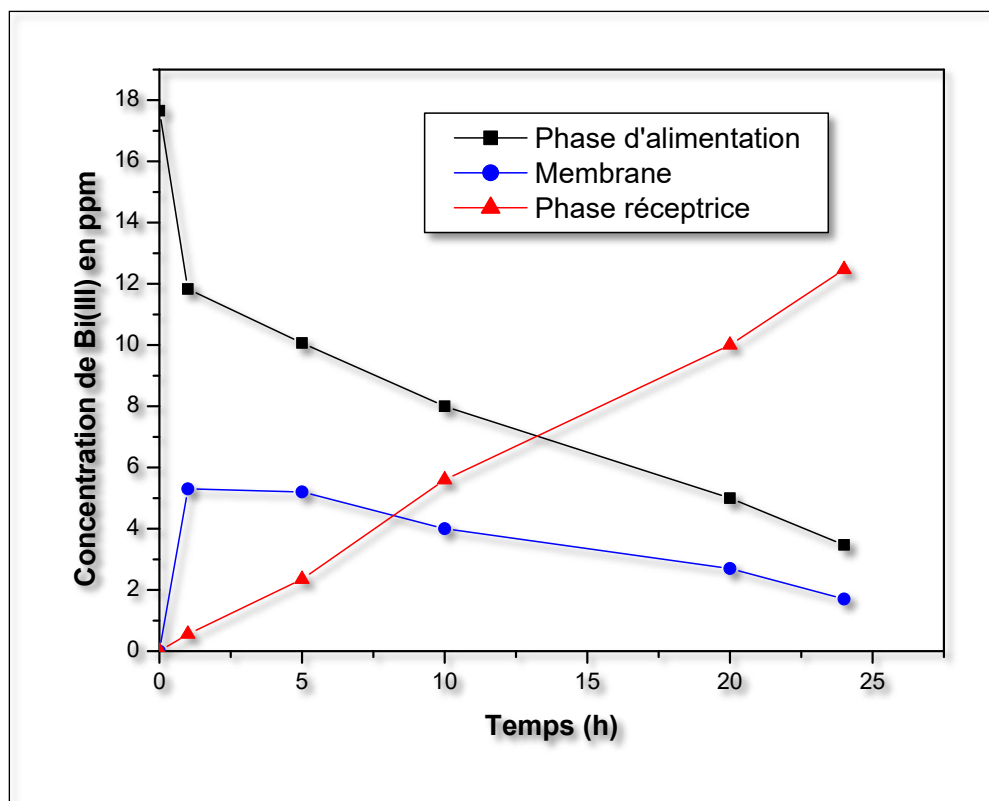


Figure III.7: Profil des concentrations de Bi (III) dans la phase source, la phase réceptrice et dans la membrane en fonction du temps. Phase d'alimentation: Bi(III) à 20ppm/ HCl 1M, phase réceptrice: HNO₃ :0,5M, membrane: PIM 4 (24% CTA +40% TOMAS + 36% NPOE). Temps 24h.

III.5. Etude comparative du transport à travers les membranes MPI et MLS

Nous avons comparé l'efficacité de la membrane PIM 4 à extraire le bismuth de la phase I à celle d'une membrane liquide supportée MLS obtenue dans un travail antérieur avec le même extractant-transporteur TOMAS. Sur la figure III.8, nous avons représenté les taux d'extraction de Bi (III) de la phase I par les deux types de membranes; la membrane polymère à inclusion PIM 4) et la membrane liquide supportée MLS.

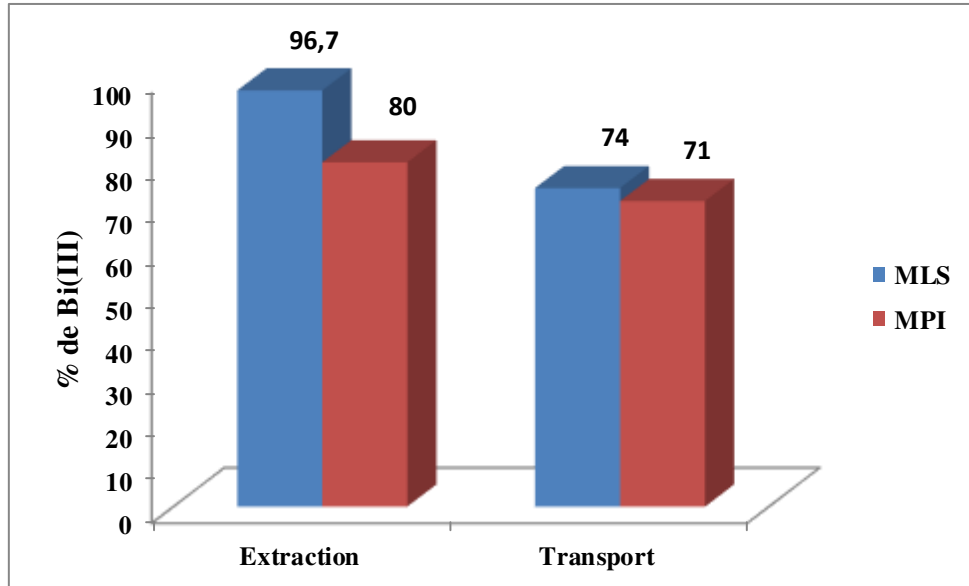


Figure III.8: Etude comparative de l'extraction de Bi (III) par deux types de membrane MPI et MLS. Phase d'alimentation: Bi(III) à 20ppm/ HCl 1M, phase réceptrice: HNO₃ :0,5M, membrane: MLS Celgard 2500 imprégné par TOMAS 0,1M/CHCl₃, PIM 4 (24% CTA +40% TOMAS + 36% NPOE). Temps 24h.

D'après cette étude comparative, on constate que le taux d'extraction du bismuth de la phase d'alimentation par la MLS est de 96,75% et un taux de 80% est extrait par la MPI. Les membranes liquides supportées (MLS) donnent de meilleurs résultats avec un bon rendement.

III.6. Comparaison du transport de Bi (III) par l'Aliquat 336 et le TOMAS

Une étude comparative du transport de Bismuth par la membrane PIM 4 avec le TOMAS comme extractant-transporteur et par celui effectué par une membrane MPI constituée de l'Aliquat 336 [30] comme extractant-transporteur a été effectuée. Les compositions des deux membranes sont : PIM (24% TAC + 40%Aliquat 336 + 36% NPOE) et b) PIM (24 % TAC + 40% TOMAS + 36% NPOE).

Les courbes (a) et (b) représentées sur la figures III.9 montrent la variation du taux d'extraction de la phase aqueuse I et celui de la phase aqueuse II en fonction du temps durant 24h de transport obtenu par les deux membranes PIM.

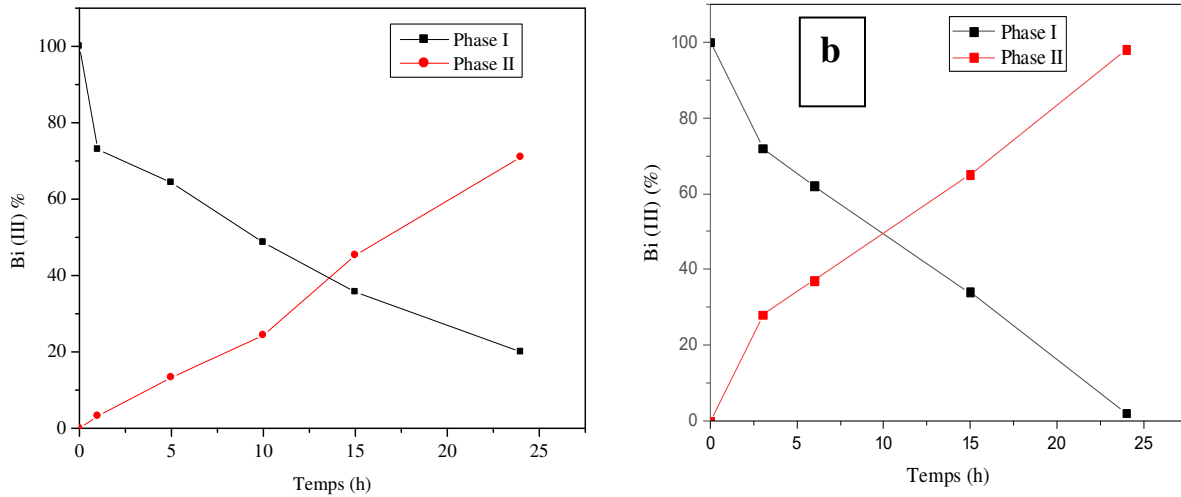


Figure III.9: Profil des concentrations de Bi(III) dans les phases I et II en fonction du temps. Phase I: 20ppm de Bi(III), 1M HCl, phase II : 0.5M HNO₃: a) PIM (24% TAC + 40% Aliquat 336 + 36% NPOE) et b) PIM (24 % TAC + 40% TOMAS + 36% NPOE).

On remarque que l'allure des deux courbes est la même, dans les deux cas que la concentration de Bi(III) dans la phase I diminue et celle de la phase II augmente au cours du temps. On observe un état stationnaire après 10h de transport avec l'Aliquat 336 et après 14h de transport avec le TOMAS.

Sur la figure III.10, nous avons représenté sous forme d'histogrammes les taux d'extraction de bismuth en fonction des deux extractants précédemment étudiés. On voit que la quantité de Bi (III) extraite par l'Aliquat 336 de la phase d'alimentation est de 100 % et 98 % sont passées de la membrane vers la phase réceptrice. Par contre en présence du TOMAS, la quantité de Bi (III) extraite de la phase I est de 80% et 71 % sont transférées de la membrane vers la phase aqueuse réceptrice.

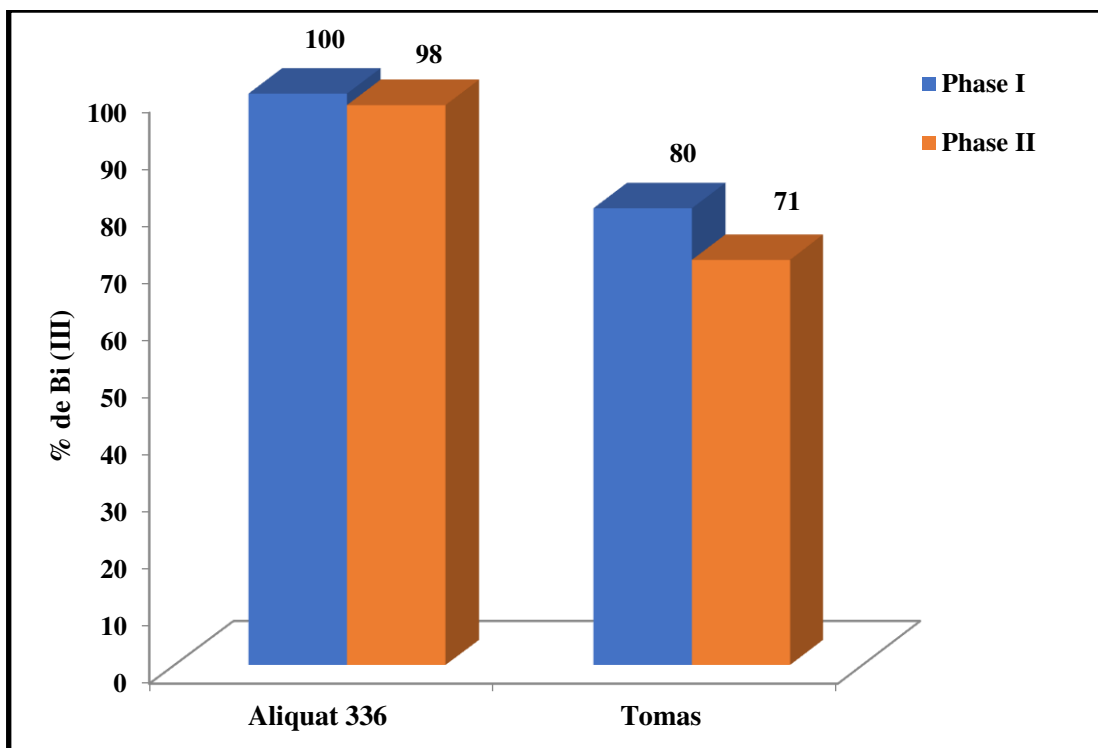


Figure III.10 : Etude comparative du transport de Bi (III) à travers les MPI constituées des extractant-transporteur Aliquat 336 et TOMAS. Phase I: 20ppm de Bi(III),1M HCl, phase II : 0.5M HNO₃: a) PIM (24% TAC / 40% Aliquat 336 /36% NPOE) et b) PIM (24 % TAC /40% TOMAS /36% NPOE).

Les résultats des expériences de transport obtenus nous ont permis d'établir une comparaison entre l'efficacité des deux extractants à transporter le bismuth à travers la MPI. On peut dire que l'Aliquat présente une meilleure affinité pour le bismuth (III) et le taux de transport atteint 98% par contre il n'est que de 71% en présence du TOMAS.

III.7. Caractérisation des membranes

III.7.1. Analyse Infrarouge de la membrane MPI

III.7.1. Analyse Infrarouge de la MPI en présence et absence de plastifiant

Sur la figure III.11 est reporté les spectres IR des membranes MPI constituées du polymère TAC et de l'extractant-transporteur TOMAS avant et après les expériences de transport. Les deux spectres sont superposables car ils présentent les mêmes bandes d'absorption caractéristiques du TAC et du TOMAS dans les deux MPI. Ceci indique qu'il n'y a pas d'interactions entre les différents constituants dans la membrane.

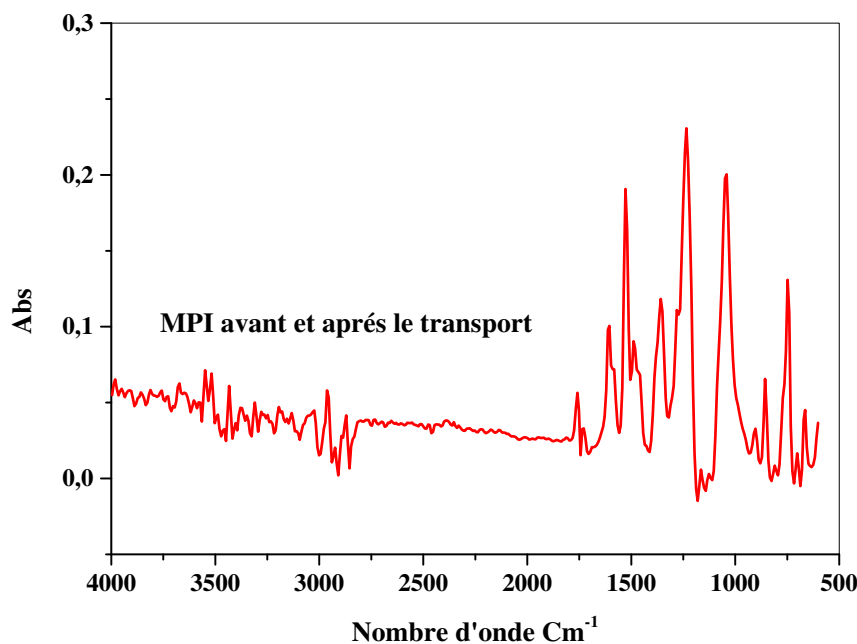


Figure III.11: Spectre Infrarouge de la MPP (40% CTA + 60% TOMAS).

En présence de plastifiant, les spectres IR (figure III.12) montrent que les membranes MPI avant et après transport présentent également les mêmes bandes d'absorption correspondantes aux constituants de la MPI : le polymère TAC, l'extractant-transporteur TOMAS et le plastifiant NPOE.

Ce fait indique l'absence d'interactions entre les différents constituants de la membrane MPI comme rapportés dans la littérature [35,36].

Les spectres des MPI suggèrent que les supports et les plastifiants étaient enchevêtrés dans la matrice polymère sans aucun changement chimique.

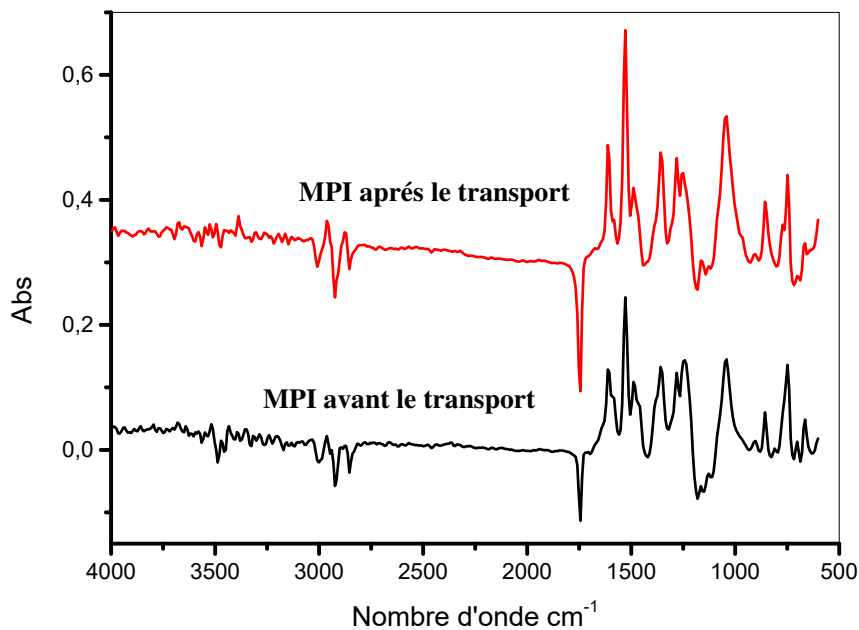


Figure III.12: Spectre Infrarouge de la PIM 4 (24% CTA/40% TOMAS/36% NPOE).

Les valeurs différentes bandes caractéristiques d'absorption des constituants à l'état purs sont récapitulées dans le tableau III.1. On remarque que les bandes caractéristiques des trois constituants des MPI à l'état purs apparaissent aussi sur les spectres des deux membranes MPI.

Composés	Bande et pic (cm ⁻¹)	Groupe ment
2-NPOE	1526	NO ₂
	1357	C–N
	1609–1583	C=C (aromatique)
	1054	C–O
TOMAS	2924 and 2860	(-CH ₃)
	1636	(C=O)
	1587	(C=C) (aromatique)
	856	(C-H)
	/	C–N
TAC	1741	C=O
	1037	(C-O)
	1281	C-O-C
	2932	C–H of -CH ₃

Tableau III. 2. Valeurs des bandes d'absorption des constituants purs de la membrane MPI.

III.8. Caractérisation des membranes par le MEB

Les analyses par MEB permettent de déterminer la microstructure des matériaux membranaires, tout en exposant la bonne distribution de l'extractant dans la matrice polymère qui joue un rôle important dans l'efficacité du transport de la membrane.

La surface des membranes a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les figures (III.13 et III.14) représentent les images MEB des surfaces des membranes: (TOMAS+TAC+NPOE) avant transport, (TOMAS+TAC+NPOE) après transport qui présentent une surface uniforme, dense et sans porosité apparente indiquant la bonne incorporation de

l'extractant ainsi que le plastifiant dans la matrice polymère. Notons que l'image de la surface de la membrane MPI après transport des ions de Bi(III) figure III. 13) présente des microstructures irrégulières en forme de cristaux peu importants.

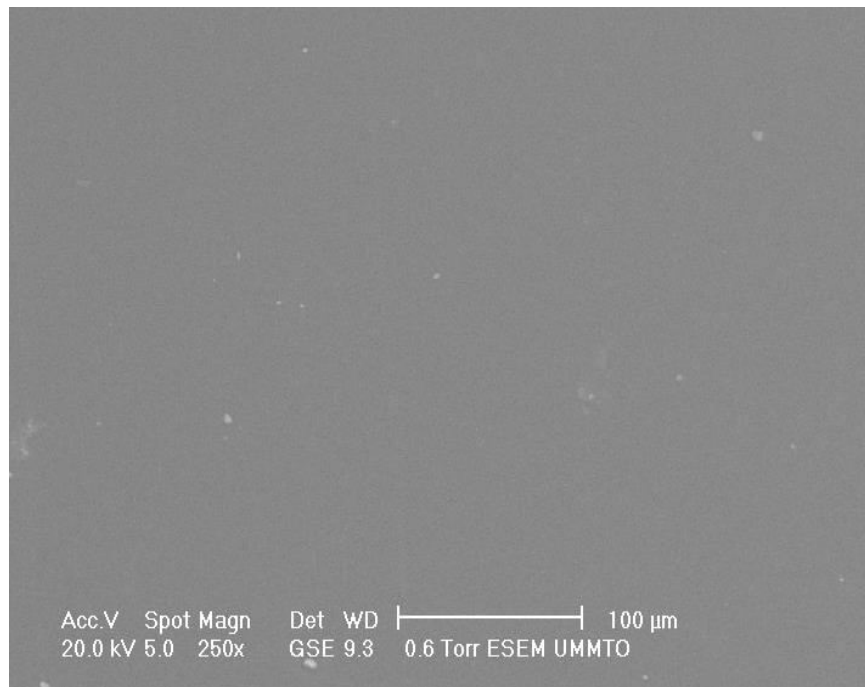


Figure.III.13 : Image MEB de la membrane avant transport (CTA+TOMAS+NPOE).

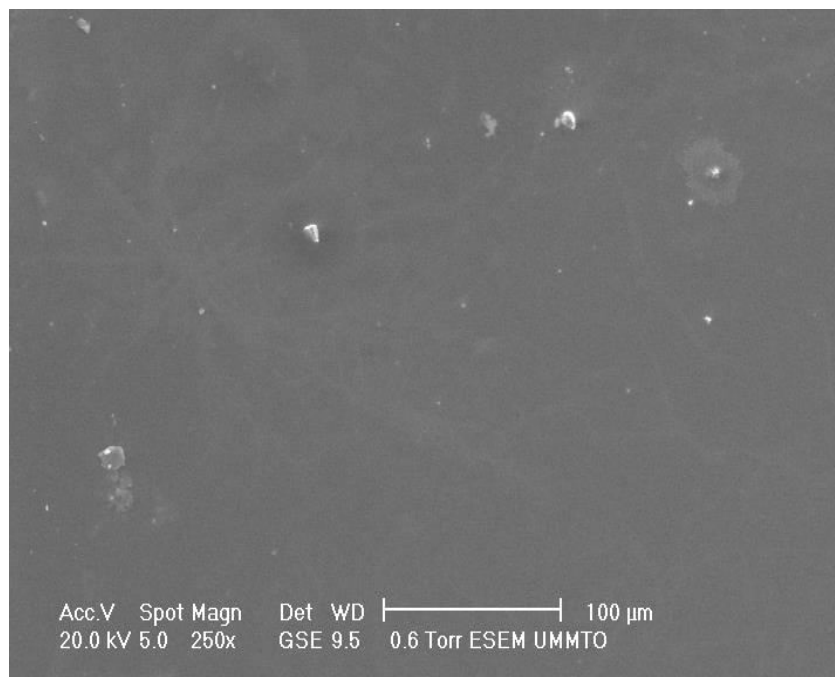


Figure.III.14 : Image MEB de la membrane après transport (CTA+TOMAS+NPOE).

III.9. Mécanisme de transport du bismuth par les MPI en solution acide

Le transport d'une espèce métallique d'une phase aqueuse I à travers une membrane dans une phase aqueuse II résulte de la combinaison de deux processus physico chimiques : un processus réactionnel et un processus diffusionnel. La performance de la membrane est fortement liée à son pouvoir extractant et désextractant, il existe une relation étroite entre la cinétique d'extraction et la cinétique de transport. Elle est fonction, à la fois, de la cinétique des réactions chimiques aux interfaces entre la membrane et les phases aqueuses I et II et des vitesses de diffusion de l'espèce métallique présentes dans la membrane et les phases aqueuses I et II.

Le métal peut être extrait et transporté, en fonction de la nature de la phase aqueuse source et réceptrice et de la nature de l'extractant, soit sous forme d'un complexe neutre soit d'une paire d'ions.

L'espèce majoritaire du bismuth présent en milieu acide en fonction de la concentration en chlorure a été déterminée en utilisant le logiciel MINTEC [30]. L'espèce de Bi(III) majoritaire en solution est BiCl_4^- .

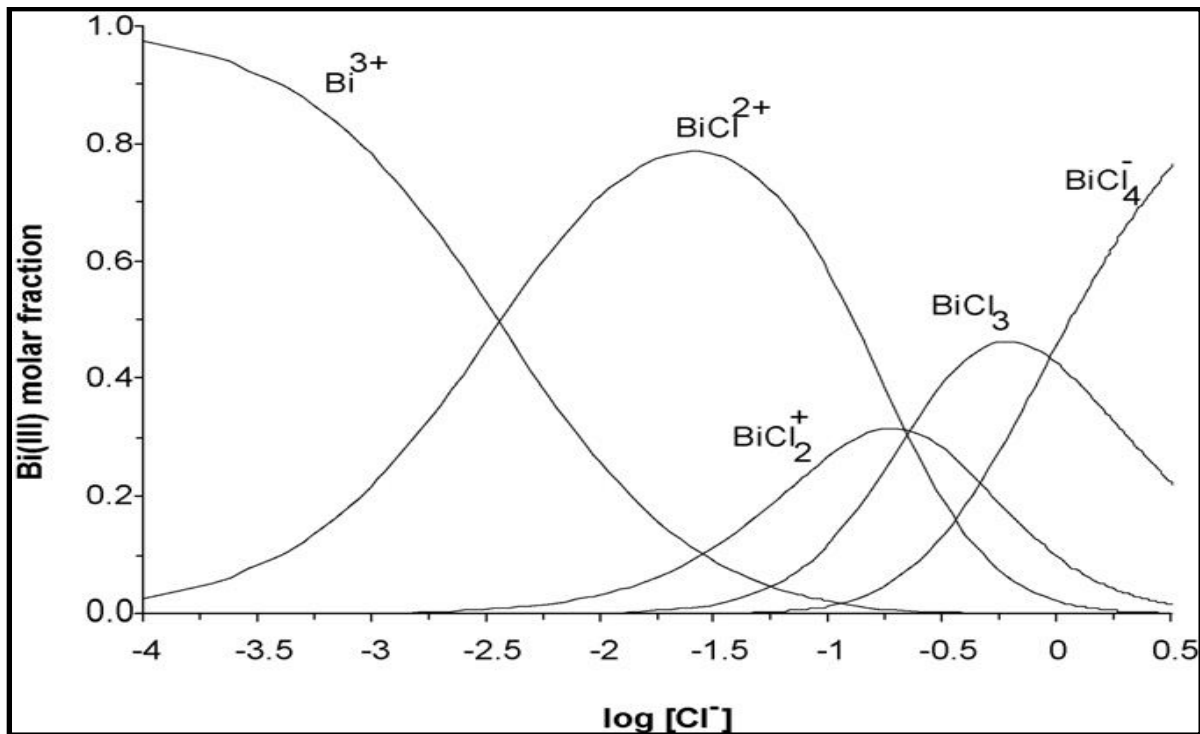
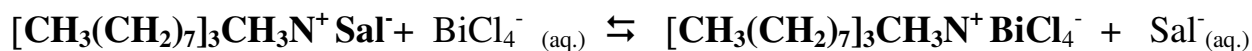


Figure III. 15 : Diagramme d'existence des espèces de Bi(III) en milieu chlorure.

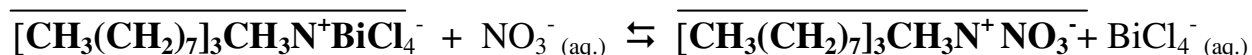
Dans le cas de notre étude, la concentration en chlorure est de 1M, nous avons donc considéré que BiCl_4^- est l'espèce de Bi(III) mise en jeu dans l'extraction et le transport de ce dernier.

Le mécanisme de transport de Bi(III) sous la forme BiCl_4^- par l'extractant-transporteur TOMAS $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7)_3\text{CH}_3\text{N}^+ \text{Sal}^-]$ à partir de la phase d'alimentation (I) de composition Bi(III), HCl 1M vers la phase réceptrice (II) de composition HNO_3 0,5 M peut être représenté par les équilibres suivants :

Réaction à l'interface I : Phase I-membrane



Réaction à l'interface II : Membrane-phase II



Le schéma du mécanisme du transport est donné sur la figure suivante :

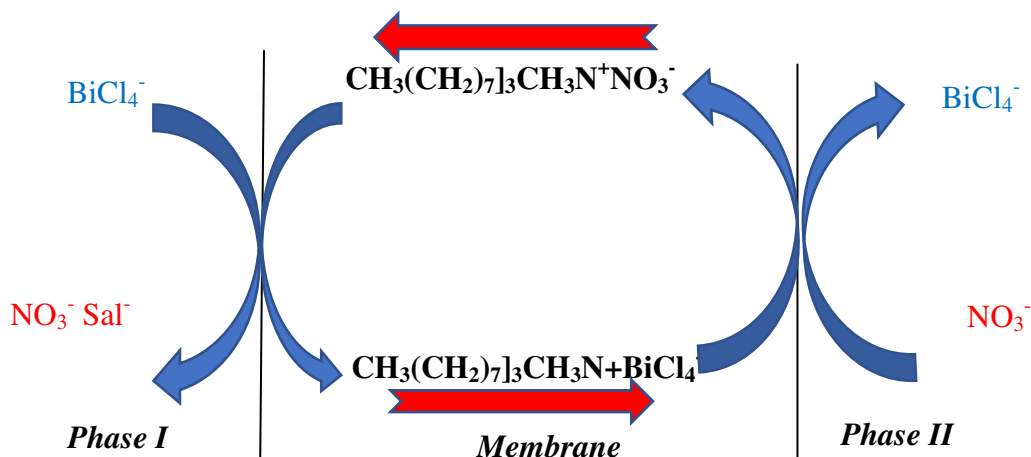


Figure III.16 : Mécanisme de transport de Bi (III) à travers une MPI par le TOMAS.

III.10. Conclusion

Les résultats des expériences de transport de Bi(III) à travers les différentes membranes ont montré que le taux de transport de Bi(III) dépend de plusieurs paramètres dont la concentration du bismuth (III) dans la phase d'alimentation, la composition de la membrane tel que la concentration en extractant-transporteur et en plastifiant. Les meilleurs résultats et la meilleure efficacité de la membrane est obtenue en utilisant une membrane polymère d'inclusion (MPI) contenant un plastifiant dont la composition est (24% CTA/ 40% TOMAS/ 36% NPOE) employée dans les conditions opératoires optimales des phases aqueuses I: Bi (III) à 20 ppm dans HCl 1M la phase II : HNO₃ 0,5M.



CONCLUSION GÉNÉRALE

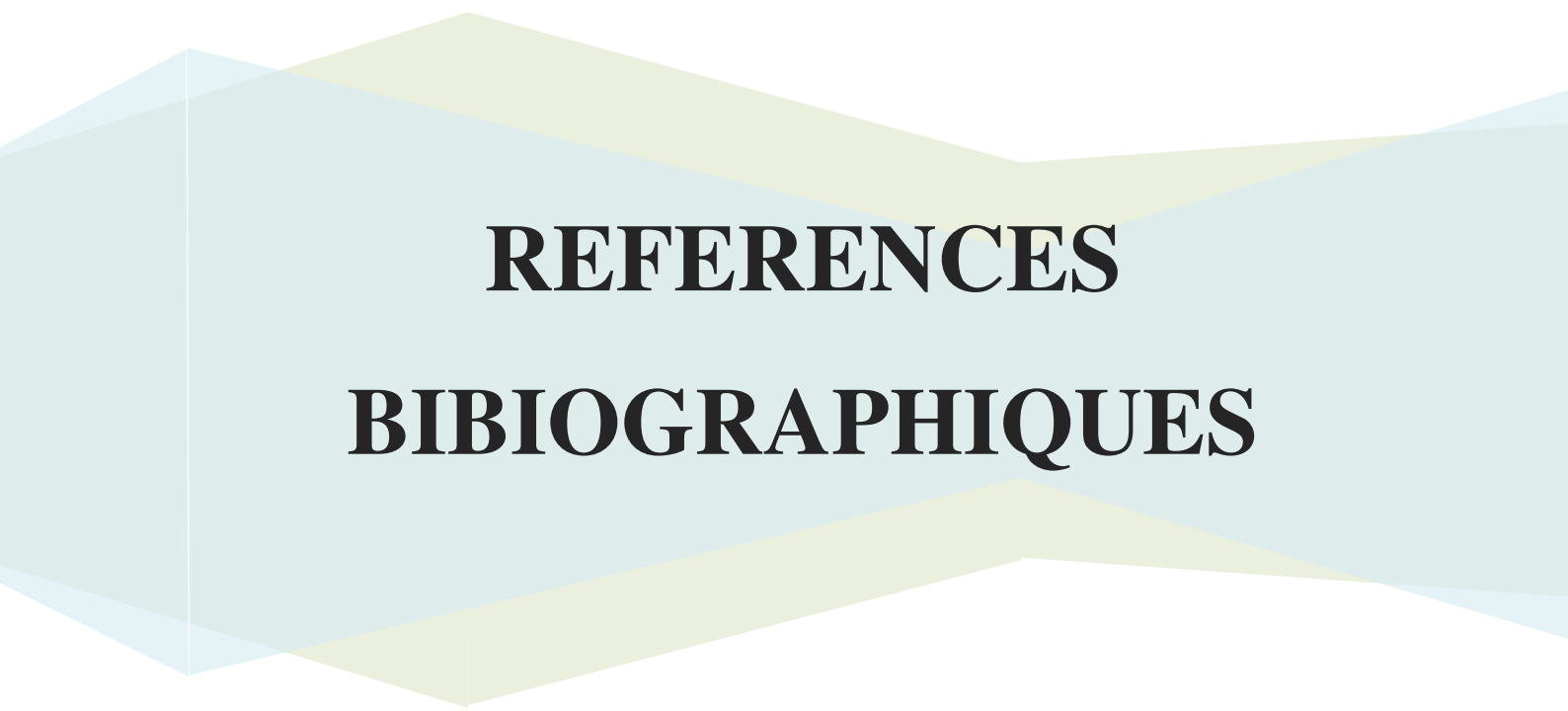
CONCLUSION GENERALE

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques de liquides ioniques et à leur application dans les procédés d'extraction par membranes polymères à inclusion MPI des ions métalliques du bismuth (III) à partir de solutions d'acide chlorhydrique. Le liquide ionique utilisé dans cette étude est le salicylate de trioctyl méthyl ammonium (TOMA^+S^-) qui est un sel organique considéré comme un nouveau solvant dit « vert » et qui a la particularité d'être liquide à température ambiante et même à la température de 100°C , donc non volatil et non inflammable à cette température.

Ce liquide ionique est d'un point de vue des applications dans le domaine de l'extraction et de la séparation des métaux s'est avéré être un extractant très performant et très sélectif.

Les résultats des expériences de transport de Bi(III) à travers les différentes membranes ont montré que le taux de transport de Bi(III) dépend de plusieurs paramètres dont la concentration du bismuth (III) dans la phase source, de la concentration en extractant-transporteur et de la présence de plastifiant dans la matrice des membranes polymères à inclusion. La composition de la membrane joue un rôle important sur l'extraction et la récupération du bismuth et le transport n'est possible qu'en présence de plastifiant. Un rendement de récupération égal à 71% dans la phase réceptrice a été, obtenu avec la MPI de composition suivante : 24% de CTA comme polymère, 40% de TOMA^+S^- comme extractant et 36% de NPOE comme plastifiant et sous les conditions opératoires optimales des phases aqueuses I: Bi (III) à 20ppm dans HCl 1M et la phase II avec HNO_3 à 0,5M.

Comparativement à d'autres liquides ioniques, le TOMA^+S^- en tant qu'extractant-transporteur dans les membranes polymériques présente de bonnes propriétés d'extraction. Le transport du bismuth de la phase source vers la phase réceptrice via la membrane se fait sous forme de la paire d'ions $[\text{TOMA}^+\text{BiCl}_4^-]$.



REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Philippe Saint-Aubin 2019_03_métaux_strategiques.pdf la dépendance aux métaux stratégiques : quelles solutions pour l'économie, 28/01/2019.
- [2] Recovery of strategically important critical minerals from mine tailings, Journal pre-prof ; Journal of environmental chemical Engineering, page 3, 10 octobre 2021.
- [3] P. Blazy, V. Hermant, rappel des propriétés du bismuth métallurgie extractive du bismuth, article: M2316 v1, 10 sept. 2013.
- [4] C. K. Gupta, N. Krishnamurthy, Extractive Metallurgy of Rare Earths, CRC Press, 2005.
- [5] N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements 2nd Edn., Oxford: Butterworth - Heinemann. ISBN 0-7506-3365-4, 1997.
- [6] Yann, Définition et caractéristiques de l'élément chimique du bismuth, super-prof, 23 février 2018.
- [7] W. C. Babcock, R. W. Baker, E. D. Lachapelle et K. L. Smith, (Coupled transport membranes III : The rate-limiting step in uranium transport with a tertiary amine), J. Mem. Sci., 7(1), 89-100, (1980).
- [8] R. W. Baker, M. E. Tuttle, D. J. Kelly et H. K. Lonsdale, (Coupled transport membranes I. Copper separations), J. Mem. Sci., 2, 213-233, 1977.
- [9] P. R. Danesi, R. Chiarizia, A. Catstagnola, (Transfer rate and separation of Cd(II) and Zn(II) chloride species by a trilaurylammonium chloride-triethyl-benzene supported liquid membrane), J. Mem. Sci., 14(2), 161-174, 1983.
- [10] G. Dauphin, F. Rene, P. Aimar, Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire, Ed. Lavoisier Tec and Doc. 1998.
- [11] Y. Yamini, M. Chaloosi, H. Ebrahimzadeh, Highly selective and efficient transport of bismuth in bulk liquid membranes containing Cyanex 301, Sep. Purif. Technol. 28 (1) 43-51, 2002.
- [12] P.R. Danesi, Separation of Metal Species by Supported Liquid Membranes, Sep. Sci. Technol. 19, 857-894, 1984.
- [13] R.A. Kumbasar, Selective transport of cobalt (II) from ammoniacal solutions containing cobalt (II) and nickel (II) by emulsion liquid membranes using 8-hydroxyquinoline, J. Ind. Eng. Chem. 18, 145-151, 2012.

- [14] A.L. Ahmad, A. Kusumastuti, C.J.C. Derek, B.S. Ooi, Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: an overview on emulsion stabilization and destabilization, *Chem. Eng. J.* 171, 870–882, 2011.
- [15] S. Saravanan, K.M. MeeraSheriffa Begum, N. Anantharaman, Removal of hexavalent chromium by emulsion liquid membrane technique, *J. Univ. Chem. Technol. Metallurgy* 41 (3), 333–342, 2006.
- [16] M. Gameiro, P. Bento, M. Ismael, M. Reis, J. Carvalho, Extraction of copper from ammoniacal medium by emulsion liquid membranes using LIX 54, *J. Membr. Sci.* 293 151–160, 2007.
- [17] L. Mitiche, S. Tingry, P. Seta, A. Sahmoune, Facilitated transport of copper (II) across liquid supported membrane and polymeric plasticized membrane containing 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone.. *J. Memb. Sci.* 325, 605-611, 2008.
- [18] P.S. Kulkarni, S. Mukhopadhyay, M.P. Bellary, S.K. Ghosh, Studies on membrane stability and recovery of uranium(VI) from aqueous solutions using a liquid emulsion membrane process, *Hydrometallurgy* 64, 49–58, 2002.
- [19] J. Buffle, N. Parthasarathy, L. Djane, L. Mattheiasson, Permeation liquid membranes for field analysis and speciation of trace compounds in waters, in: J. Buffle, G. Horvai (Eds.), *Situ Monit. Aquat. Syst. Chem. Anal. Speciat.*, John and Wiley & Sons Ltd., West Sussex, UK. 407-493, 2000.
- [20] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, 2a ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992.
- [21] L. Mitiche, thèse Doctorat, « Extraction et transport des ions Cu(II), Zn(II) et Cd(II) par membrane liquide supportée (MLS) et par membrane polymère plastifiée (MPP) contenant la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI) », Université M. Mammeri de Tizi-Ouzou, 2010.
- [22] J. A. Riggs, B. D. Smith, « Facilitated Transport of Small Carbohydrates through Plasticized cellulose triacetate membranes. Evidence for fixed-site jumping Transport Mechanism ». *Journal of the American Chemical Society* 119, 2765-2766, 1997.
- [23] 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) ion transport ». *J. Mem. Sci.*, 228, 149-157, 2004.
- [24] C. Fontas, R. Tayeb, M. Dhahbi, E. Gaudichet, F. ThomINETTE, P. Roy, K. Steenkeste, MP Fontaine-Aupart, S. Tingry, E. Tronel-Peyroz, P. Seta, « polymer inclusion membranes: The concept of fixed sites membrane revised ». *J. Mem. Sci.*, 290, 62-72, 2007.

- [25] G. Elias, S. Díez, C. Fontàs, «System for mercury preconcentration in natural waters based on a polymer Inclusion membrane incorporating an ionic liquid», *Journal of Hazardous Materials*, 371, 316-32, 2019.
- [26] J. N. Iyer, P. M. Dhadke, Solvent extraction and separation studies of antimony (III) and bismuth (III) by using Cyanex-925, *Indian. J. Chem. Tech*, 10, 665-669, 2003.
- [27] W. Zhi-jian, D. Feng-hua, Z. Jing, Z. Chuan-fu, Solvent extraction mechanism and precipitation stripping of bismuth (III) in hydrochloric acid medium by tributylphosphate, *J. Cent. South Univ*, 23, 3085–3091, 2016.
- [28] A K. Abdar, A K. Vanjara. Solvent extraction and separation of Bi(III) and Sb(III) from HCl and HBr media using tri-n-octyl phosphine oxide (TOPO), *Ind J Chem. Technol*, 8 (2001), 239–243.
- [29] S G. Sarkar, P. M. Dhadke, Solvent extraction separation of antimony (III) and bismuth (III) with bis (2, 4, 4-trimethylpentyl) monothiophosphinic acid (Cyanex 302), *J. Sep. Pur Tech*, 15, 131–138, 1999.
- [30] R. Meziani, L. Mitiche, C. Fontas, A. Sahmoune, Polymer inclusion membranes with ionic liquids for the recovery of the technology-critical element Bi(III). *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 175, 2022.
- [31] V. M. Egorov, D. I Djigailo, D. S. Momotenko, D. V. Chernyshov, I. I Torocheshnikova, S. V Smirnova, et I. V Pletnev. « Task-specific ionic liquid trioctylmethylammonium salicylate as extraction solvent for transition metal ions ». *Talanta*, 80(3), 1177-1182, 2010.
- [32] V. M. Egorov, Dmitry I. Djigailo, Dmitry S. Momotenko, Denis V. Chernyshov, Irina I. Torocheshnikova, Svetlana V. Smirnova, Igor V. Pletnev, *Talanta*, 80, 1177- 1182, 2010.
- [33] K. Cheballah, Récupération du chrome hexavalent par de nouveaux procédés chimiques, thèse de doctorat, ummto, 19.10.2017.
- [34] E. R. San Miguel, J. C. Aguilar, J. Gyves, (Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: Dependence of transport profiles on nature of active plasticizer), *J. Mem. Sci.*, 307(1), 105-116, 2008.
- [35] C. Caia, F. Yang, Z. Zhao, Q. Liao, R. Baia, W. Guoa, P. Chena, Y. Zhanga, C. Key, Promising transport and high-selective separation of Li(I) from Na(I) and K(I) by a 34 functional polymer inclusion membrane (PIM) system, *J. Memb. Sci.*, 579, 1- 10, 2019.
- [36] B. Wang, Z. Li, Q. Lang, M. Tan, C. Ratanatamskul, M. Lee, Y. Liu, Y. Zhang, a comprehensive investigation on the components in ionic liquid-based polymer inclusion membrane for Cr(VI) transport during electro dialysis, *J. Memb. Sci.*, 604, 118016, 2020.

RÉSUMÉ

L'objectif de ce présent travail est l'élaboration de membranes à inclusion (MPI) constituées de triacétate de cellulose TAC comme support polymérique, de salicylate de tri-octyl méthyl ammonium (TOMA^+S^-) et de nitro phényl octyl ether NPOE pour la récupération du bismuth à partir de solution acide chlorhydrique. Quelques paramètres influant le transport du bismuth ont été examinés et les résultats des expériences obtenus par la MPI de composition optimale sont comparés à d'autres résultats antérieurs déterminés avec un autre liquide ionique ainsi qu'à ceux obtenus par une membrane liquide supportée MLS avec le TOMA^+S^- . Les résultats ont montré que les MPI contenant le TOMA^+S^- comme transporteur permettent d'extraire et de récupérer le Bi(III) à partir de la solution acide. Un rendement de récupération de 71% est obtenu avec la MPI de composition de 24% de TAC, 40% de TOMAS et 36% de NPOE, à partir d'une phase d'alimentation de composition: Bi (III) à 20ppm, HCl 1M et de la phase II contenant HNO_3 à 0,5M.

MOTS CLÉS

Bismuth, salicylate de tri-octyl méthyl ammonium, membranes polymères, liquide ionique.