

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU



FACULTE DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

# THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie  
Option : Chimie Appliquée

Présentée par  
Mme MITICHE épouse KLALECHE LYNDA

SUJET

**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)**

Soutenue publiquement, devant le jury d'examen composé de :

Mr AKRETCHE Djamel Eddine	Professeur	U.S.T.H.B	Président
Mr SAHMOUNE Amar	Professeur	U.M.M.T.O	Rapporteur
Melle TINGRY Sophie	Chargée de recherche (Habilitation)	Montpellier/France	Examinatrice
Mr INNOCENT Christophe	Chargé de recherche (Habilitation)	Montpellier/France	Examinateur
Mr HOCINE Smain	Professeur	U.M.M.T.O	Examinateur
Mr KAMECHE Mostéfa	Professeur	U.S.T.O	Examinateur

Soutenue le 27 / 05 / 2010

## ***REMERCIEMENTS***

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire des Eaux de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou sous la direction scientifique de Monsieur le Professeur A. SAHMOUNE. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire, pour son aide et ses conseils judicieux, pour sa grande disponibilité et ses qualités humaines, ainsi que pour la sollicitude constante qu'il m'a témoignée lors de l'accomplissement de ce travail.

Je remercie, très sincèrement, Monsieur D. E. AKRETCHE, Professeur à l'USTHB, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance et pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à notre travail.

Je remercie très vivement Mademoiselle Sophie TINGRY, chargée de recherche (Habilitation) à l'Institut Européen des Membranes (CNRS Montpellier-France) pour m'avoir fait l'honneur d'évaluer ce travail en qualité d'examinatrice et pour toute l'aide précieuse qu'elle a apportée à ce travail ainsi que pour sa disponibilité ; je lui en suis très reconnaissante.

Mes sincères remerciements vont également à Messieurs M. KAMECHE, Professeur à l'Université d'Oran et C. INNOCENT, chargé de recherche (Habilitation) à l'Institut Européen des Membranes (CNRS Montpellier-France), pour avoir bien voulu examiner ce travail.

Je tiens à exprimer mes plus respectueux remerciements à Monsieur S. HOCINE, Professeur à l'UMMTO, pour avoir accepté de juger ce travail et pour ses remarques et ses précieux conseils.

Je remercie chaleureusement Monsieur P. SETA, Directeur de recherche à l'Institut Européen des Membranes de Montpellier, d'avoir pris en charge, avec efficacité et ténacité, le suivi de ce travail. J'exprime ma profonde gratitude pour le soutien scientifique qu'il m'a accordé mais surtout pour les nombreux conseils qu'il m'a prodigués ainsi que pour ses qualités humaines.

J'adresse un grand merci à l'ensemble de tous les membres de l'équipe Membranes Bio-inspirées de l'Institut Européen des Membranes de Montpellier, en particulier à Florence LEROY, et également à notre équipe du laboratoire des Eaux de l'UMMTO pour toute leur affection et leurs encouragements. Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Ce travail est dédié à la mémoire de mon père, à ma très chère mère à qui je dois tout, à mon époux Mohammed qui m'a beaucoup soutenu toutes ces années, à mes enfants (Yanis et Hamid), à mes frères et sœurs et enfin à tous ceux qui me sont chères. Par vos prières, vos conseils et votre contribution morale, je suis arrivée au terme de ce travail.

## LISTE DES ABREVIATIONS

- Cyanex 923** : Oxyde tri alkyl phosphinique
- Cyanex 302** : Acide bis-(2, 4, 4-triméthylpentyl) thiophosphinique
- TOPO** : Oxyde de tri-n-octyl phosphine
- TOPS-99** : Acide di-nony phényl phosphorique
- TBP** : Tri-n-butyl phosphate
- TPP** : Triphényl phosphine
- 2H5DBA** : Acide 2-hydroxy-5-dodecylbenzaldehyde
- D2EHPA** : Acide di-2-éthylhexyl phosphorique
- PC 88A** : Acide diéthyl-2-hexyl-phosphonique
- HPBI** : 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one
- HPMBP** : 1-phényl-3-méthyl -4-benzoylpyrazol-5-one
- LIX 984** : LIX 84 + LIX 860 (5-dodecylsalicylaldoxime)
- LIX 973** : Nonyl salicylaldoxime
- LIX 84** : 2-hydroxy-5-nonylacetophenone oxime
- Alamine 336** : Tri-(C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>) amine
- Alamine 304** : Trilaurylamine
- Aliquat 336** : Tri-octyl méthyl ammonium chloride
- TOA** : Tri-n-octylamine
- DB18C6** : Dibenzo-18-crown-6 éther
- DtBuCH18C6** : Di-tert-butylcyclohexano-18-crown-6
- PNP-16-crown-6** : PNP-16-ariate éther
- DEHPA** : Acide di (2-éthylhexyl) phosphorique
- Kelex 100** : 7-(4-éthyl-1-méthyl-octyl)-8-hydroxyquinoline
- DBBP** : Dibutyl butyl phosphate
- DC18C6** : Dicyclohexano-18-crown-6 éther
- MLV** : Membrane liquide épaisse ou volumique
- MLE** : Membrane liquide à émulsion
- MLS** : Membrane liquide supportée
- MPP** : Membrane polymère plastifiée
- TAC** : Triacétate de cellulose
- NPOE** : 2-nitro phényl octyl éther
- DNPE** : Dodecyl nitro phényl éther

## Abstract

The aim of this thesis is to investigate the feasibility of 3-phenyl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI) as divalent metal carrier in affinity membranes. The extraction and the facilitated transport of divalent Cu(II), Zn(II), Cd(II) ions mediated by HPBI extractant-carrier have been studied respectively in liquid-liquid system, in supported liquid membrane (SLM) and in polymeric plasticized membrane (MPP).

The results of the extraction study have shown that HPBI extracts quantitatively the divalent ions ( $M^{2+}$ ) as the  $M(PBI)_2$  complex from acidic aqueous medium. Transport experiments of Cu(II) ions through SLM containing HPBI in the solvent chloroform ( $CHCl_3$ ), or 2-nitro phenyl octyl ether (NPOE), or dodecyl nitro phenyl ether (DNPE) were achieved. The efficiency of the membrane transport has been optimized as a function of the pH of aqueous source and receiving phases, the temperature, the concentration of the metal, the complexing agent in phase II and the membrane composition. The results showed that the ions transport depends mainly on the pH and the initial concentration of the carrier. It also, depends very strongly, on the viscosity and dielectric constant of the solvent. The transport efficiency follows the sequence  $CHCl_3 > DNPE > NPOE$ . The  $CHCl_3$  solvent having the lowest viscosity is more convenient for getting the highest fluxes than DNPE or NPOE solvents. The effect of these various experimental variables suggests that the transport mechanism is proton driven and controlled by diffusion of the  $Cu(PBI)_2$  complex in the membrane core.

A comparative study of Cu(II) transport across SLM and PPM membranes, and stability tests performed with NPOE and DNPE as solvent or plasticizer in the same experimental conditions have shown that the flux values are higher in SLM than in PPM, and that the PPM presents a better stability and a constant transport flux after five replicate cycles, each one lasting for 8 h repeated every 24h.

In addition, the selectivity order for Cu(II), Zn(II) and Cd(II) transport experiments through SLM and PPM follows the trend  $Zn(II) > Cu(II) > Cd(II)$ . This work shows the feasibility of HPBI as a carrier not only for trivalent ion transport, but also for divalent metal ions never studied until now in affinity membranes.

**Keywords:** 3-phenyl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI), Supported liquid membrane, Polymeric plasticized membrane, Facilitated transport, cuivre, zinc, cadmium.

## RESUME

L'objectif de cette thèse est d'étudier la faisabilité de l'extractant 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI) comme transporteur de métaux divalents à travers des membranes d'affinité. L'extraction et le transport facilité des ions divalents Cu(II), Zn(II) et Cd(II) par l'extractant-transporteur HPBI ont été étudiés, respectivement, par extraction liquide-liquide et par deux types de membranes : la membrane liquide supportée (MLS) et la membrane polymère plastifiée (MPP).

Les résultats de l'extraction ont montré que le HPBI extrait quantitativement les ions divalents ( $M^{2+}$ ) à partir d'un milieu fortement acide, sous la forme d'un complexe de type  $M(PBI)_2$ . Des expériences de transport des ions Cu(II) par MLS contenant HPBI dissous dans le solvant chloroforme ( $CHCl_3$ ), ou 2-nitro phényl octyl éther (NPOE), ou dodecyl nitro phényl éther (DNPE) ont été réalisées. L'influence de plusieurs paramètres du système (pH de la phase aqueuse source et réceptrice, composition de la membrane, température, concentration du métal, agent complexant dans la phase réceptrice) sur l'efficacité du transport a été examinée. Les résultats obtenus montrent que le transport d'ions dépend principalement du pH et de la concentration initiale du transporteur HPBI. Il dépend aussi fortement de la viscosité et de la constante diélectrique du solvant. L'efficacité de transport suit l'ordre :  $CHCl_3 > DNPE > NPOE$ . Le chloroforme, ayant la plus faible viscosité, permet d'obtenir des flux plus élevés comparé à DNPE ou NPOE. L'effet de ces diverses variables expérimentales suggère que le mécanisme de transport se fait contre le gradient du proton et l'étape limitante est la diffusion du complexe  $Cu(PBI)_2$  dans la membrane.

Des études comparatives de la stabilité et du transport de Cu(II) à travers les membranes MLS et MPP réalisées avec le NPOE et le DNPE, comme solvant ou comme plastifiant dans les mêmes conditions expérimentales, ont révélé que les valeurs des flux sont plus élevées dans la MLS que dans la MPP. Cependant, la MPP présente une meilleure stabilité et des flux constants après cinq cycles de 8 h répétés toutes les 24 h.

Par ailleurs, l'ordre de sélectivité obtenu lors du transport individuel de Cu(II), de Zn(II) et de Cd(II) à travers la MLS et la MPP est  $Zn(II) > Cu(II) > Cd(II)$ . L'ensemble de ce travail met en évidence la faisabilité du HPBI comme transporteur non seulement des ions trivalents mais également des ions divalents qui n'ont jamais été étudiés jusqu'ici dans le transport membranaire.

**Mots-clés :** 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI), Membrane liquide supportée, Membrane polymère plastifiée, Transport facilité, cuivre, zinc, cadmium.

# **SOMMAIRE**

## SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
----------------------------	---

**Chapitre I : EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE D'IONS MÉTALLIQUES**

I.1. Introduction.....	5
I.2. Définition.....	5
I. 3. Paramètres d'extraction.....	6
I. 4. Loi de distribution-Constante de distribution.....	9
I. 5. Coefficient de distribution $D_M$ .....	10
I. 6. Rendement ou efficacité de l'extraction ( $E_M$ ).....	10
I. 7. Facteur de séparation ( $\alpha_{MN}$ ).....	11
I. 8. Processus d'extraction.....	11
I. 8.1. Extraction de cations métalliques par échange d'anions.....	11
I. 8. 2. Extraction de cations métalliques par solvatation.....	12
I. 8. 3. Extraction de cations métalliques par échange de cations.....	13
I. 8. 4. Extraction de cations métalliques par chélation.....	14
I. 8. 5. Phénomène de synergie.....	14
I. 9. Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par HPBI.....	15
I. 10. Conclusion.....	16

**Chapitre II : GÉNÉRALITÉS SUR LE TRANSPORT FACILITÉ D'IONS MÉTALLIQUES PAR LES MEMBRANES D'AFFINITÉ**

II.1. Introduction.....	18
II. 2. Définition.....	19
II. 3. Les membranes liquides.....	20
II. 3. 1. Les membranes liquides épaisses ou volumiques (MLV).....	20
II. 3. 2. Les membranes liquides à émulsion (MLE).....	22
II. 3. 3. Les membranes liquides supportées (MLS).....	24
II. 3. 3. 1. Définition.....	24
II. 3. 3. 2. Composantes d'une membrane liquide supportée.....	27
II. 3. 3. 2. 1. Choix du solvant.....	27
II. 3. 3. 2. 2. Choix du transporteur.....	28
II. 3. 3. 2. 3. Choix du support.....	29
II. 3. 3. 3. Préparation des membranes liquides supportées.....	29
II. 3. 3. 3. 1. Imprégnation par immersion dans une chambre de vide poussé.....	29
II. 3. 3. 3. 2. Imprégnation sous vide.....	30
II. 3. 3. 3. 3. Imprégnation par simple immersion.....	30
II. 3. 3. 4. Les paramètres fondamentaux influençant le transport.....	30
II. 3. 3. 4. 1. Paramètres internes.....	31
II. 3. 3. 4. 1. a. Concentration du transporteur dans la membrane.....	31

II. 3. 3. 4. 1. b. Stabilité du complexe transporteur-soluté et densité des sites de complexation .....	31
II. 3. 3. 4. 2. Paramètres externes liés aux phases aqueuses .....	31
II. 3. 3. 4. 2. a. Composition de la phase source .....	31
II. 3. 3. 4. 2. b. Composition de la phase réceptrice .....	32
II. 3. 3. 4. 2. c. Nature du contre-ion .....	32
II. 3. 3. 5. Instabilité des membranes liquides supportées .....	32
II. 3. 3. 6. Stabilisation des membranes liquides supportées .....	33
II. 3. 4. Applications des membranes liquides .....	34
II. 4. Les membranes polymères plastifiées .....	36
II. 4. 1. Composition d'une membrane polymère plastifiée .....	36
II. 4. 1. 1. Polymère .....	36
II. 4. 1. 2. Plastifiant .....	37
II. 4. 1. 3. Transporteur .....	39
II. 5. Mécanisme de transport associé aux membranes liquides .....	40
II. 5. 1. Description du mécanisme de transport .....	40
II. 5. 2. Types de transport .....	42
II. 5. 2. 1. Transport simple .....	43
II. 5. 2. 2. Transport facilité simple .....	43
II. 5. 2. 3. Transport couplé .....	44
II. 5. 2. 3. 1. Co-transport .....	44
II. 5. 2. 3. 2. Contre-transport .....	45
II. 6. Mécanismes de transport dans les membranes polymères plastifiées .....	46
II. 7. Conclusion .....	48

### **Chapitre III : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES**

III. 1. Les expériences d'extraction liquide-liquide .....	50
III. 1. 1. Les phases aqueuses et organiques .....	50
III. 1. 2. Description du montage d'extraction liquide-liquide .....	50
III. 2. Réalisation des expériences de transport des ions métalliques à travers les membranes d'affinité .....	52
III. 2. 1. Produits chimiques .....	52
III. 2. 1. 1. Sels métalliques .....	53
III. 2. 1. 1. 1. Le cuivre .....	53
III. 2. 1. 1. 2. Le zinc .....	54
III. 2. 1. 1. 3. Le cadmium .....	55
III. 2. 1. 2. Transporteur .....	56
III. 2. 1. 3. Solvants et plastifiants .....	56
III. 2. 1. 3. 1. Le 2-nitro phényl octyl éther (NPOE) .....	57
III. 2. 1. 3. 2. Le dodecyl nitro phényl éther (DNPE) .....	57
III. 2. 1. 4. Matrices polymères .....	58
III. 2. 1. 4. 1. Supports polymères des MLS .....	58
III. 2. 1. 4. 2. Supports polymères des MPP .....	58
III. 2. 2. Elaboration des membranes .....	59
III. 2. 2. 1. Elaboration d'une membrane liquide supportée .....	59
III. 2. 2. 2. Elaboration d'une membrane polymère plastifiée .....	59
III. 2. 3. Cellule de transport .....	60
III. 3. Méthode d'analyse et de caractérisation .....	61
III. 3. 1. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) .....	61

III. 3. 2. Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Visible) .....	63
III. 3. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	64
III. 3. 4. Spectroscopie infrarouge (IR) .....	67
III. 3. 5. Résonance magnétique nucléaire (RMN) .....	68
III. 3. 6. Analyse élémentaire .....	70

#### **Chapitre IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE HPBI**

IV. 1. Préparation de la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI) .....	72
IV. 1. 1. Mode opératoire .....	72
IV. 2. Partition entre phases liquides et dissociation de HPBI .....	74
IV. 2. 1. Titration de HPBI en système biphasique .....	75
IV. 2. 2. Détermination de la constante d'acidité globale de HPBI ( $pK_A$ ) .....	76
IV. 2. 3. Détermination du coefficient de partage ( $K_d$ ) .....	77
IV. 2. 4. Détermination de la constante d'acidité ( $K_a$ ) .....	79
IV. 3. Détermination de la structure moléculaire de HPBI .....	81
IV. 3. 1. Microanalyse élémentaire.....	82
IV. 3. 2. Spectre Infrarouge de la molécule HPBI.....	82
IV. 3. 3. Spectre RMN de la molécule HPBI .....	83
IV. 3. 3. 1. RMN du proton $^1H$ de HPBI .....	83
IV. 3. 3. 2. RMN du carbone $^{13}C$ de HPBI.....	85
IV. 4. Conclusion.....	87

#### **Chapitre V : EXTRACTION DES CATIONS DIVALENTS ( $M^{2+}$ ) PAR HPBI**

V. 1. Introduction .....	89
V. 2. Mécanisme de complexation .....	89
V. 3. Extraction du cuivre (II) par le HPBI dans le chloroforme .....	91
V. 3. 1. Effet de l'acidité de la phase aqueuse sur l'extraction de Cu(II) .....	91
V. 3. 2. Influence de la concentration en HPBI.....	92
V. 4. Extraction du zinc (II) par le HPBI dans le chloroforme.....	93
V. 4. 1. Effet de l'acidité de la phase aqueuse sur l'extraction de Zn(II).....	93
V. 4. 2. Influence de la concentration en HPBI.....	94
V. 5. Extraction du cadmium (II) par le HPBI dans le chloroforme .....	95
V. 6. Détermination des constantes d'extraction ( $K_{ex}$ ).....	97
V. 7. Conclusion .....	98

#### **Chapitre VI : TRANSPORT FACILITÉ DE CATIONS MÉTALLIQUES DIVALENTS À TRAVERS LES MLS ET LES MPP**

VI. 1. Introduction .....	100
VI. 2. Transport des cations métalliques divalents ( $M^{2+}$ ) par HPBI à travers les membranes liquides supportées (MLS).....	101
VI. 2. 1. Transport des ions cuivre(II) à travers une MLS .....	101
VI. 2. 1. 1. Transport passif .....	101
VI. 2. 1. 2. Transport actif .....	102
VI. 2. 1. 2. 1. Paramètres liés à la mise en forme de la membrane.....	104

---

VI. 2. 1. 2. 1. 1. Influence du temps d'imprégnation.....	104
VI. 2. 1. 2. 1. 2. Influence de la concentration du transporteur .....	106
VI. 2. 1. 2. 1. 3. Influence des caractéristiques du support.....	108
VI. 2. 1. 2. 1. 4. Influence du solvant organique sur le transport du cuivre .....	108
VI. 2. 1. 2. 1. 5. Profils des concentrations en fonction du temps .....	109
VI. 2. 1. 2. 2. Paramètres liés au procédé .....	110
VI. 2. 1. 2. 2. 1. Influence du pH de la phase d'alimentation .....	110
VI. 2. 1. 2. 2. 2. Influence de la concentration du métal.....	112
VI. 2. 1. 2. 2. 3. Influence de l'agitation sur le transport du cuivre.....	115
VI. 2. 1. 2. 2. 4. Influence de la température sur le flux de transport.....	116
VI. 2. 1. 2. 2. 5. Influence de la concentration de HNO <sub>3</sub> dans la phase réceptrice sur le transport du cuivre .....	116
VI. 2. 1. 2. 2. 6. Influence de la thiourée sur le transport du cuivre .....	118
VI. 2. 1. 2. 3. Détermination expérimentale des vitesses d'entrée et de sortie.....	119
VI. 2. 1. 2. 4. Etude de la stabilité de la membrane liquide supportée .....	121
VI. 2. 2. Transport individuel des trois ions métalliques Cu(II), Cd(II) et Zn(II) à travers une membrane liquide supportée .....	122
VI. 3. Transport des cations métalliques divalents (M <sup>2+</sup> ) par HPBI à travers les membranes polymères plastifiées .....	125
VI. 3. 1. Introduction .....	125
VI. 3. 2. Analyse structurale de la MPP au MEB .....	125
VI. 3. 3. Transport des ions cuivre(II) à travers une MPP.....	127
VI. 3. 3. 1. Profils des concentrations en fonction du temps .....	127
VI. 3. 3. 2. Effet de la concentration du métal.....	128
VI. 3. 3. 3. Effet de la concentration du transporteur .....	128
VI. 3. 3. 4. Etude de la stabilité de la membrane polymère plastifiée.....	129
VI. 3. 4. Transport individuel des trois ions métalliques Cu(II), Cd(II) et Zn(II) à travers la membrane polymère plastifiée .....	131
VI. 4. Comparaison du transport du cuivre(II) à travers la MLS et la MPP.....	131
VI. 5. Conclusion.....	133
CONCLUSION GÉNÉRALE .....	136
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	140
ANNEXES .....	162

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

## **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

La nécessité actuelle de préserver l'environnement et les ressources hydriques des rejets domestiques et industriels chargés en métaux polluants a contraint plusieurs pays à adopter des normes de rejets et de stockage de déchets de plus en plus sévères. Cette préoccupation prioritaire demande non seulement des mesures de protection mais également une mise en œuvre de procédés fiables qui permettent, en particulier, de séparer et de concentrer les cations métalliques d'effluents liquides en évitant la production de boues dont le stockage est toujours un problème difficile à résoudre. Il est donc souhaitable d'extraire les cations métalliques, sélectivement ou non, à partir des rejets liquides en évitant leur neutralisation qui, justement, produit des boues.

Parmi les procédés les plus adéquats mis au point ces dernières décennies, les membranes liquides telles que les membranes liquides épaisses (MLV), les membranes liquides à émulsion (MLE) et les membranes liquides supportées (MLS) apparaissent intéressantes pour le traitement des solutions diluées. Elles opèrent en une seule étape à partir d'un seul compartiment, la séparation et la concentration d'ions métalliques avec une faible consommation d'énergie et à de faibles coûts de réalisation. Leur fonctionnement repose sur le concept de transport facilité qui fait intervenir une molécule complexante capable de reconnaître un cation métallique polluant contenu dans l'effluent liquide, et ainsi, d'accélérer son transfert de façon sélective vers la phase réceptrice.

Cependant, les membranes liquides supportées (MLS) ne sont pas encore utilisées à l'échelle industrielle, malgré les avantages qu'elles procurent ; dû à leur manque de stabilité et à leur durée de vie limitée. La perte de la phase membranaire (transporteur et/ou solvant organique) dans les phases aqueuses est l'une des principales causes d'instabilité des MLS.

Pour optimiser les performances des membranes liquides et les rendre plus sélectives, il est donc nécessaire de les améliorer ou d'élaborer de nouvelles membranes. Depuis une vingtaine d'années, des efforts considérables ont été fournis dans ce sens pour apporter des solutions à ce problème.

De nouvelles membranes d'affinité, appelées membranes polymères plastifiées (MPP), ont été alors élaborées. Elles sont réalisées par immobilisation du transporteur (complexant) dans une matrice polymère plastifiée à l'aide d'un plastifiant approprié, en empêchant ainsi sa fuite vers les phases aqueuses adjacentes. Ces membranes à transporteurs spécifiques permettent l'utilisation de ligands très sélectifs même peu lipophiles car, ces derniers demeurent exclusivement localisés dans celles-ci. Deux familles de ligands ont été développées :

- les ligands neutres tels que les antibiotiques, les éthers couronnes, les cryptates.
- les ligands acides échangeurs de cations tels que les acides carboxyliques ou encore les  $\beta$ -cétophosphonates et les  $\beta$ -dicétones qui possèdent en position  $\alpha$  du groupement carbonyle un hydrogène mobile et deux groupements oxygénés donneurs capables de complexer un cation métallique et assurer son transport ionique. Ces deux paramètres réunis, confèrent une grande efficacité aux extractants  $\beta$ -dicétones pour extraire les métaux de façon sélective.

Les  $\beta$ -cétophosphonates ont fait l'objet de plusieurs études dans les systèmes membranaires, par contre, les  $\beta$ -dicétones tels que les acylisoxazolones ont été très peu étudiés et leur application dans les membranes pour le transport d'ions métalliques est encore moins développée. D'après la littérature, quelques études seulement décrivent l'application de la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one, notée (HPBI), dans des membranes MLS pour le transport d'ions trivalents. Ce travail présente donc la première étude de l'application de ce ligand pour le transport de cations divalents à travers les membranes d'affinité.

Pour cela, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés de transport de HPBI vis-à-vis des ions métalliques divalents cuivre(II), zinc(II) et cadmium(II) dans les deux types de membranes d'affinité : les membranes liquides supportées et les membranes polymères plastifiées. Ce ligand, échangeur de cations, de constante de dissociation acide ( $pK_a = 1,29$ ) et de coefficient de partage entre phase organique et phase aqueuse ( $\log K_d = 2,76$ ), est susceptible de transporter des cations métalliques sous forme de complexes lipophiles à travers les membranes d'affinité.

Ce manuscrit expose ce travail en six chapitres :

Le premier chapitre rappelle les principales définitions sur les procédés d'extraction liquide- liquide et les différents paramètres influençant l'extraction.

Le deuxième chapitre expose des généralités sur les techniques membranaires, il englobe aussi une étude bibliographique exhaustive sur le transport des ions chromiques par différents types de ligands.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des moyens matériels mis en œuvre et à la description des méthodes expérimentales d'analyse et de caractérisation exploitées dans ce travail.

Le cinquième chapitre porte sur l'étude du transport du chrome(VI) à travers les membranes liquides supportées (MLS) et les membranes polymères plastifiées (MPP). Les paramètres fondamentaux influençant le transport (temps d'imprégnation, nature du diluant, concentration de l'extractant) sont étudiés. Une comparaison de l'efficacité du transport entre ces deux types de membranes MLS et MPP est aussi présentée.

Nous terminons notre étude par une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats obtenus.

*Chapitre I*

**EXTRACTION LIQUIDE-  
LIQUIDE D'IONS  
MÉTALLIQUES**

# I. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE D'IONS MÉTALLIQUES

## I. 1. Introduction

Depuis plusieurs années, l'extraction liquide-liquide est l'une des techniques appliquées en chimie analytique pour la séparation et la concentration des métaux du fait de sa grande sélectivité. Elle consiste en un transfert d'un soluté d'une phase aqueuse vers une phase organique non miscible, appelée extraction, suivie d'une opération de transfert du soluté vers une deuxième phase aqueuse, appelée réextraction. Les premières applications à grande échelle sont apparues dans les industries pétrolières et pharmaceutiques. Ce sont surtout, les problèmes posés par le traitement des minerais radioactifs qui ont imposé le choix de l'extraction liquide-liquide comme procédé industriel, non seulement dans le traitement de combustibles irradiés, mais également dans la séparation, la concentration et la récupération de métaux précieux ou nocifs contenus dans les effluents.

Dans cette partie, nous nous attacherons à donner quelques généralités et à décrire les principes de l'extraction liquide-liquide, ainsi que, quelques unes de ses applications dans la séparation et la récupération de métaux.

## I. 2. Définition

Le principe de l'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est le partage d'une ou plusieurs espèces chimiques à séparer entre deux phases liquides non miscibles. La première phase est généralement une solution aqueuse contenant les ions métalliques à extraire et la deuxième phase est un diluant organique dans lequel est dissoute une molécule organique appelée extractant. L'extraction est basée sur la formation d'un complexe chimique électriquement neutre entre l'ion métallique et l'extractant.

En hydrométallurgie, l'extraction liquide-liquide est utilisée pour la purification et la concentration des solutions issues de la lixiviation des minerais ou des concentrés.

La figure I.1 illustre le principe de l'extraction liquide-liquide appliqué à l'hydrométallurgie [1].

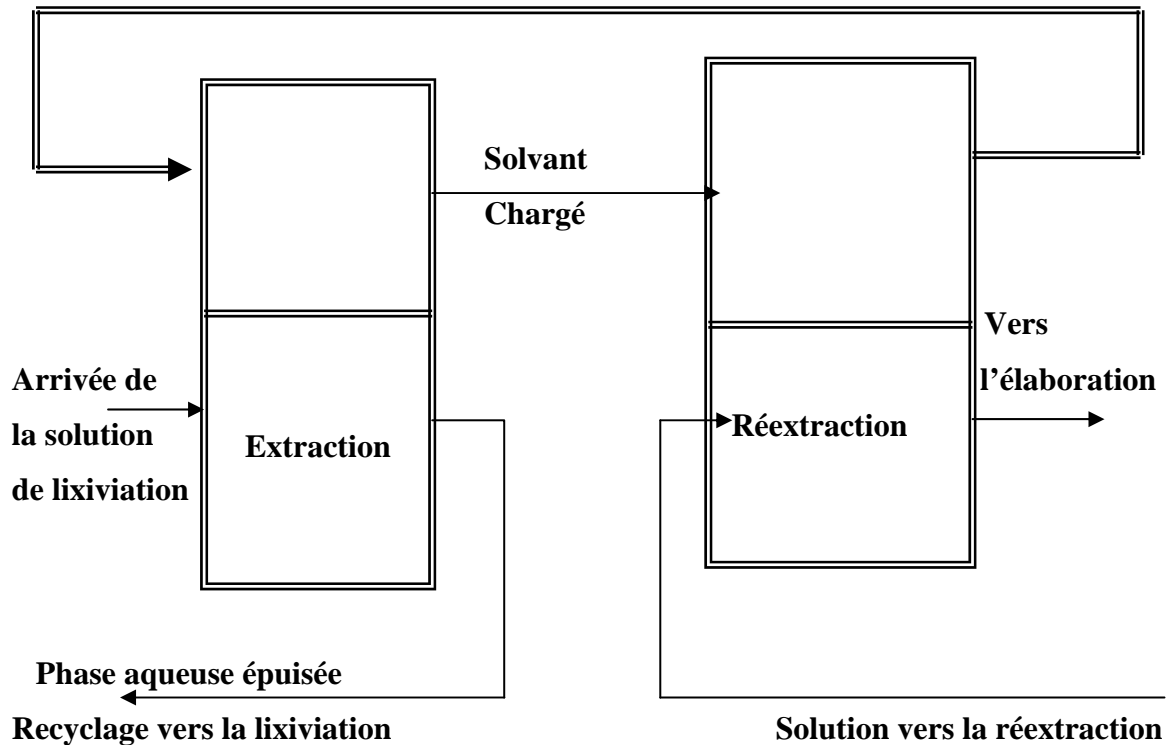


Figure I. 1 : Principe de l'extraction liquide-liquide des métaux.

### I. 3. Paramètres d'extraction

L'extraction est conditionnée par différents paramètres physiques tels que la température et l'agitation. Elle dépend aussi d'un certain nombre de paramètres chimiques liés à la phase organique (nature du diluant, concentration et nature de l'extractant) et à la phase aqueuse (concentration et nature des ions métalliques).

#### □ *diluant*

Les solvants utilisés dans l'extraction des éléments à partir de milieux aqueux, sont des diluants organiques possédant une grande inertie chimique, une faible volatilité et une densité suffisamment différente de celle de l'eau, pour permettre une dissolution des composés électriquement neutres et une bonne séparation des phases [2].

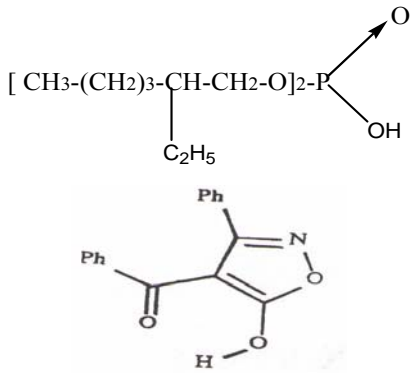
Ils sont généralement exempts d'atomes fortement donneurs susceptibles de coordonner et de solvater les ions métalliques.

### □ *Extractant*

Les extractants sont généralement des composés organiques à poids moléculaire élevé, existants sous la forme de liquides visqueux ou même solides et présentent les caractéristiques suivantes : une solubilité élevée en phase organique et très faible dans l'eau, une stabilité chimique élevée vis-à-vis des milieux réactionnels rencontrés au cours des différentes opérations d'extraction, de réextraction et une grande sélectivité vis à vis du soluté à extraire.

Grâce à ces propriétés physico-chimiques, en extraction liquide-liquide, le facteur de séparation ou coefficient de sélectivité peut atteindre des valeurs de  $10^4$  à  $10^6$ , impossible à atteindre par d'autres procédés de séparation ; c'est le cas des produits de fission de l'uranium irradié par extraction avec le tri-n-butyl phosphate [3].

Les quatre types d'extractants les plus courants de la chimie minérale sont rassemblés dans le tableau I. 1.

Nom chimique et marque commerciale	Structure chimique
<p style="text-align: center;"><b>Echangeurs de cations</b></p> <p style="text-align: center;">Acide diéthyl-2-hexyl phosphorique (HDEHP)</p> <p style="text-align: center;">Acide 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI)</p>	

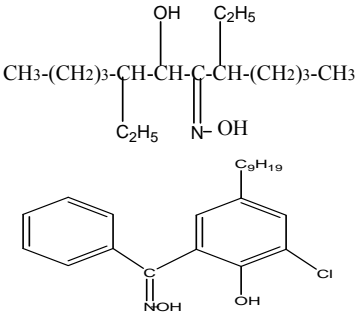
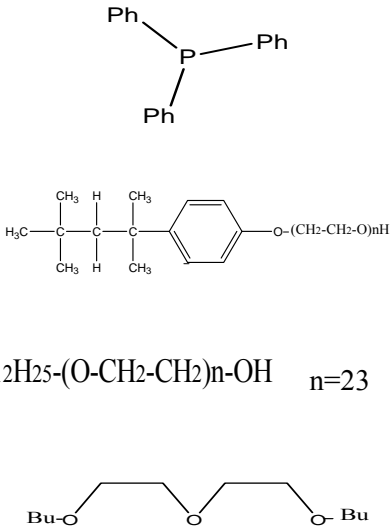
<p align="center"><b>Agents chélatants</b></p> <p align="center">Hydroxyoxime (LIX 63)</p> <p align="center">LIX 70</p>	
<p align="center"><b>Agents solvatants</b></p> <p align="center">Triphényl phosphine (TPP)</p> <p align="center">Décaéthylène glycol mono (4-(1,1,3,3,tétraméthylbutyl) phényl) éther (Triton X 100)</p> <p align="center">Polyoxyéthylène (23) lauryléther (Brij 35)</p> <p align="center">Dibutyl oxyéthylène glycol (Butex)</p>	 <p align="center"><math>C_{12}H_{25}-(O-CH_2-CH_2)_n-OH \quad n=23</math></p>
<p align="center"><b>Echangeurs d'anions</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Amines primaires : <ul style="list-style-type: none"> <li>- Primene JMT ..... ..</li> </ul> </li> <li>• Amines secondaires <ul style="list-style-type: none"> <li>- Amberlites LA1 et LA2 ..... ..</li> </ul> </li> <li>• Amines tertiaires : <ul style="list-style-type: none"> <li>- Alamine 336 ..... ..</li> </ul> </li> <li>• Sels d'ammonium quaternaire <ul style="list-style-type: none"> <li>- Aliquat ..... ..</li> </ul> </li> </ul>	<p align="center">..... <math>RNH_2</math> avec R radical en <math>C_{18}</math> à <math>24</math></p> <p align="center">..... <math>R_2NH</math> avec R radical en <math>C_{11}</math> à <math>14</math></p> <p align="center">..... <math>R_3N</math> avec R radical en <math>C_8</math> à <math>10</math></p> <p align="center">..... <math>(R_3NCH_3)^+ Cl^-</math> avec R radical en <math>C_8</math> à <math>10</math></p>

Tableau I. 1 : Nom et structure chimique des extractants.

#### I. 4. Loi de distribution - Constante de distribution

Le partage d'une espèce M entre deux phases liquides non miscibles, mises en contact par agitation, implique l'égalité des potentiels chimiques ( $\mu$ ) de M entre les deux phases :

$$\mu_{M(aq.)} = \mu_{M(org.)}$$

Les indices aq. et org. désignent respectivement les phases aqueuse et organique.

Par définition,

$$\mu_{M(aq.)} = \mu_{M(aq.)}^{\circ} + RT \log a_{M(aq.)}$$

$$\mu_{M(org.)} = \mu_{M(org.)}^{\circ} + RT \log a_{M(org.)}$$

- a : activité thermodynamique de M dans la phase aqueuse et organique ;

-  $\mu_M$  : potentiel chimique de M dans la phase aqueuse et organique.

A l'équilibre d'extraction :

$$\mu_{M(aq.)} = \mu_{M(org.)} \Leftrightarrow a_{M(org.)} / a_{M(aq.)} = e^{+\Delta\mu^{\circ} / RT} = P_M \quad (I. 1)$$

$\Delta\mu^{\circ}$  : enthalpie libre standard de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre ;

T : température absolue ;

R : constante des gaz parfaits.

La loi (I. 1), dite loi de distribution (loi thermodynamique), implique qu'à la température et pression constante, le rapport  $a_{M(org.)} / a_{M(aq.)}$  soit constant à l'équilibre.

$$a_{M(org.)} / a_{M(aq.)} = P_M \quad P_M : \text{est la constante de distribution}$$

Dans chaque phase, l'activité thermodynamique « a » est liée à la concentration «  $C_M$  » par la loi de Bertholet Nernst :

$$a_M = f_M \cdot C_M \quad f_M : \text{facteur d'activité}$$

On a :

$$P_M = f_{M(org.)} \cdot C_{M(org.)} / f_{M(aq.)} \cdot C_{M(aq.)} = e^{+\Delta U^{\circ} / RT} \quad (I. 2)$$

La détermination de la constante de distribution  $P_M$  pourra être réalisée si :

- les facteurs d'activités sont connus (calculés par la loi de Debye-Huckel pour les solutions électrolytiques [4] ;
- les solutions sont diluées (alors  $f_M \rightarrow 1$ ,  $f_M \approx 1$ ).

Cependant, à la force ionique constante dans la phase aqueuse,  $P_M$  peut être alors intégré dans une constante conditionnelle  $P'_M$  ( $f_M \rightarrow 1$ ).

$$\text{Alors :} \quad P'_M = C_{M(\text{org.})} / C_{M(\text{aq.})} \quad (\text{I. 3})$$

### I. 5. Coefficient de distribution ( $D_M$ )

Les relations (I. 2) et (I. 3) ne sont valables que si l'espèce M se trouve sous la même forme chimique dans les deux phases. Comme cela est rarement le cas, un paramètre plus utile est alors utilisé, le coefficient de distribution  $D_M$

$$D_M = \Sigma C_{M(\text{org.})} / \Sigma C_{M(\text{aq.})}$$

$\Sigma C_M$  : concentration totale du métal sous toutes ses formes dans la phase aqueuse ou organique.

### I. 6. Rendement ou efficacité de l'extraction ( $E_M$ )

L'extraction liquide-liquide d'une espèce M peut être exprimée par son efficacité ou le taux de cette espèce extraite en phase organique et s'exprime en pourcentage ( $E_M$  %).

$$\begin{aligned} E_M (\%) &= 100 C_{M(\text{org.})} \cdot V_{M(\text{org.})} / (C_{M(\text{org.})} \cdot V_{M(\text{org.})} + C_{M(\text{aq.})} \cdot V_{M(\text{aq.})}) \\ &= 100 D_M / (D_M + (V_{M(\text{aq.})} / V_{M(\text{org.})})) \end{aligned}$$

Dans le cas où les volumes des deux phases sont égaux ( $V_{M(\text{aq.})} / V_{M(\text{org.})} = 1$ ) :

$$E_M = 100 D_M / (D_M + 1)$$

## I. 7. Facteur de séparation ( $\alpha_{MN}$ )

Le coefficient de sélectivité ou le facteur de séparation ( $\alpha_{MN}$ ) entre deux espèces métalliques M et N est défini comme étant le rapport de leurs coefficients de distribution, établis dans les mêmes conditions.

$$\alpha_{MN} = D_M / D_N$$

La séparation est d'autant plus efficace que la valeur de  $\alpha_{MN}$  est différente de l'unité. Cette condition n'est valable que si les valeurs  $D_M$  et  $D_N$  ne sont pas très élevées.

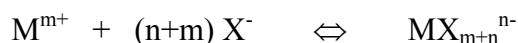
## I. 8. Processus d'extraction

Le transfert d'une espèce minérale M de la phase aqueuse à la phase organique se fait par interaction chimique forte entre l'extractant et l'espèce M. Selon le caractère chimique de l'extractant (acide, chélatant, solvant ou basique) (tableau I. 1), les extractants agissent suivant les quatre différents processus d'extraction [5] :

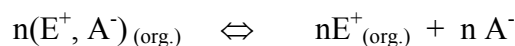
- a) extraction par échange d'anions (extractants basiques) ;
- b) extraction par solvation (extractants neutres) ;
- c) extraction par échange de cations (extractants acides) ;
- d) extraction par chélation (agents chélatants).

### I. 8. 1. Extraction de cations métalliques par échange d'anions

L'extraction d'un cation métallique par échange anionique est possible d'une part, dans la mesure où le métal est susceptible de former un complexe anionique avec l'anion minéral  $X^-$  du milieu aqueux suivant l'équilibre :



et d'autre part, si le solvant ou l'extractant basique (E) est susceptible d'échanger son anion  $A^-$  selon l'équilibre :



Ces complexes anioniques ne peuvent être extraits que s'ils existent dans le milieu des cations à caractère organique marqué, capables de s'associer aux complexes anioniques, pour donner une paire d'ions soluble dans la phase organique; c'est le cas des sels d'ammonium.

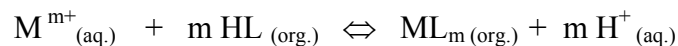


Il est clair que l'augmentation de la concentration de l'extractant E accroît le rendement de l'extraction, ainsi que l'addition en phase aqueuse d'un sel NX, où N est un cation non extractible (effet d'ion commun). De plus, l'étude de la variation  $\log D = f(\log |E_{(org.)}|)$  renseigne sur la stœchiométrie des espèces extraites et permet de déterminer la constante d'extraction ( $K_{ex}$ ).

Les composés solvatants les plus utilisés sont : les organophosphorés (oxyde de tri-n-octyl phosphine (TOPO), triphényl phosphine (TPP), tri-n-butyl phosphate (TBP)), les éthers (dibutylcarbitol, diéthyléther), les éthers-couronnes, les polyéthers linéaires, les cétones (méthylisobutylcétone (MIBK)) et les alcools à longues chaînes comme l'octanol.

### I. 8. 3. Extraction de cations métalliques par échange de cations

L'extraction par échange de cations est basée sur l'échange de protons  $H^+$  d'un extractant acide (HL) avec le cation métallique de la phase aqueuse pour former un complexe organosoluble suivant l'équation :



de constante d'équilibre  $K_{ex}$  :

$$K_{ex} = [ML_{m(org.)}] [H^+_{(aq.)}]^m / [M^{m+}_{(aq.)}] [HL_{(org.)}]^m$$

et de coefficient de distribution  $D_M$  :

$$D_M = [ML_{m(org.)}] / [M^{m+}_{(aq.)}]$$

d'où la relation :

$$\log D_M = \log K_{ex} + m \text{pH} + m \log [HL_{(org.)}]$$

$$\log \alpha_{MN} = \log \frac{D_M}{D_N} = \log \frac{K^M_{ex}}{K^N_{ex}} + (m-n) \text{pH} + (m-n) \log [HL_{(org.)}].$$

Les extractants échangeurs de cations sont surtout intéressants pour la séparation de métaux de valences différentes. Le facteur de séparation ( $\alpha_{MN}$ ) de deux cations métalliques  $M^{m+}$  et  $N^{n+}$ , de charges m et n différentes, est d'autant meilleur que les valeurs du pH du milieu aqueux et de la concentration de HL en phase organique sont élevées et dans la mesure où les phénomènes d'hydrolyse n'interviennent pas.

#### I. 8. 4. Extraction de cations métalliques par chélation

Les extractants chélatants sont des molécules qui possèdent d'une part, un groupement fonctionnel acide et d'autre part, un atome donneur de doublets électroniques. Ils fonctionnent comme échangeurs de cations et comme agents solvatants.

Ces deux propriétés permettent à l'extractant de saturer à la fois les électrovalences et les sites de coordination du métal. Les métaux extraits sont ceux qui présentent une grande aptitude à l'hydrolyse.

Parmi ces extractants, on peut citer les hydroxyoximes et les composés acides  $\beta$ -dicarbonylés qui ont trouvé surtout d'applications en hydrométallurgie, particulièrement la famille commercialisée, sous le nom (LIX), employée pour l'extraction du cuivre et du nickel (LIX 64N, LIX 622, LIX 63) [7, 8].

#### I. 8. 5. Phénomène de synergie

Lorsque l'extraction d'ions métalliques est réalisée par une solution organique contenant un mélange d'extractants, il est parfois observé que le coefficient de distribution du métal  $D_M(E_1+E_2)$  est différent de la somme des coefficients de distribution  $D_M(E_1)$  et  $D_M(E_2)$  utilisés séparément.

- $D_M(E_1+E_2) > D_M(E_1) + D_M(E_2)$  : l'exaltation de l'extraction est appelée synergie ;
- $D_M(E_1+E_2) < D_M(E_1) + D_M(E_2)$  : l'inhibition de l'extraction est appelée phénomène antagoniste.

Parmi les systèmes synergiques, le mélange d'un extractant acide (HL) et d'un extractant neutre, noté (E), est le système le plus utilisé en extraction liquide-liquide. L'extraction des métaux tels que : Co, Zn, Cd et Cu ont été largement étudiés, par association d'extractants acides comme les pyrazolones ou les acylisoxazolones, échangeurs de cations, à des agents solvatants tels que les éthers couronnes [9-11], les sels d'ammonium [12, 13] ou l'oxyde de tri-n-octyl phosphine (TOPO) [14, 15]. Le phénomène de synergie se manifeste par une exaltation de l'extraction et une plus grande solubilité des complexes métalliques dans les phases organiques.

## I. 9. Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI)

L'extraction des cations métalliques par les  $\beta$ -dicétones a fait l'objet de nombreuses études depuis la fin des années cinquante [16]. Les acyl-pyrazoles et les acyl-isoxazoles, composés  $\beta$ -dicarbonylés chélatants, ont été beaucoup étudiés. Le fait marquant est que l'extraction des métaux est effective à partir de milieux fortement acides (pH acide) et que, d'autre part, l'équilibre d'extraction est souvent atteint après un temps d'agitation court (une quinzaine de minutes).

Nous présentons dans cette partie tous les travaux portant sur l'extraction des métaux par la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI).

Les extractions des métaux ont été essentiellement décrites par M. Matsui [17], et surtout G. N. Rao, qui a été, avec son collaborateur, A. Jyothi [18-22], le premier à s'intéresser aux propriétés extractives des 4-acyl-5-hydroxy-isoxazoles, et plus particulièrement à celles du 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI).

Le HPBI présente une constante de dissociation acide ( $pK_a = 1,23$ ) [23] nettement supérieure à celle de son homologue pyrazole (1-phényl-3-méthyl-4-benzoyl-5-hydroxy-pyrazolone (HPMBP)) de  $pK_a = 4$  et des  $\beta$ -dicétones (2-thényltrifluoroacétone (HTTA)) de  $pK_a = 6,5$  [16]. Cette acidité élevée des acylisoxazolones permet l'extraction de cations métalliques à partir de milieux aqueux fortement acides.

Plus récemment, Arichi et coll. [24] ont étudié l'extraction de l'euporium(III) par une variété d'hétérocycles ( $\beta$ -cétéonolique) : la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI), la 3-phényl-4-p-tert-butylbenzoylisoxazol-5-one (HPtbBI), la 1-phényl-3-méthyl-4-(p-tert-butylbenzoyl)-5-hydroxy-pyrazole (HPMtbBP) et la 1-(p-nitro-phényl)-3-phényl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazole (HNPPLP) à partir du milieu acide nitrique dans le chloroforme. Ils ont montré que l'efficacité d'extraction augmente dans l'ordre suivant : HPMtbBP ( $pK_a = 4,1$ ) < HNPPLP ( $pK_a = 3,2$ ) < HPtbBI ( $pK_a = 1,3$ ) < HPBI ( $pK_a = 1,23$ ).

Cette grande acidité de HPBI lui procure une plus grande efficacité d'extraction des cations métalliques divalents [18, 19], des terres rares, des actinides [21, 22, 25-28], des éléments trivalents et tétravalents : Al, Ga, In, Fe, Zr et Hf à partir des milieux aqueux acides [29-32].

Différentes études ont été réalisées, en associant à HPBI un second agent extractant, pour améliorer l'extraction des cations métalliques. Le rôle de ce dernier est d'échanger les molécules d'eau qui complètent, en général, la sphère de coordination de l'élément métallique dans le complexe extrait en le rendant ainsi plus lipophile, donc plus extractible. Parmi les extractants solvatants étudiés, l'oxyde de tri-n-octylphosphine (TOPO) est l'extractant le plus utilisé dans les systèmes d'extraction synergique de métaux par le HPBI [14, 33-39].

Ainsi, des éthers couronnes, DB18C6, DC18C6, B15C5, B16C6, ont été aussi associés à HPBI en tant qu'agents de synergie. Sahu et coll. [40] ont appliqué ce type de système à l'extraction du thorium (IV) et de l'uranium (VI). Le même système synergique a été également utilisé par Reddy et coll. [28, 41] lors de l'extraction des lanthanides et des éléments tétravalents zirconium (Zr) et hafnium (Hf). M. Atanassova [42] a étudié l'extraction et la séparation des lanthanides par association de HPBI aux sels d'ammonium quaternaires.

## **I. 10. Conclusion**

Cette étude bibliographique montre qu'à part des études réalisées sur la décontamination d'effluents nucléaires, cette molécule de 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI) n'a pas été testée pour des applications industrielles, et très peu de travaux ont été réalisés sur les métaux divalents.

*Chapitre II*

**GÉNÉRALITÉS SUR LE  
TRANSPORT FACILITÉ D'IONS  
MÉTALLIQUES PAR LES  
MEMBRANES D'AFFINITÉ**

## II. GÉNÉRALITÉS SUR LE TRANSPORT FACILITÉ D'IONS MÉTALLIQUES PAR LES MEMBRANES D'AFFINITÉ

### II. 1. Introduction

Les problèmes de la séparation sélective de soluté aqueux ou gazeux en deux opérations successives, rencontrés en extraction liquide-liquide et les contraintes liées à la protection de l'environnement, ont permis une évolution rapide de la technique d'extraction par solvant vers le développement des procédés membranaires qui permettent d'effectuer ces séparations de façon simple et efficace en une seule opération. En plus, les membranes liquides actuelles permettent d'obtenir des sélectivités de transport qui ne sont égalées que par les membranes biologiques.

De nos jours, ces procédés d'application simple et économique sont, de plus en plus, appliqués dans l'agro-alimentaire, le traitement de l'eau, la purification de bioproduits et en hydrométallurgie pour récupérer et concentrer des métaux à l'état de traces. Au niveau industriel, ils jouent un rôle plus important par rapport aux méthodes séparatives conventionnelles telles que la distillation et l'extraction liquide-liquide.

Dans ce travail, nous nous intéressons aux systèmes à membranes liquides supportées (MLS) et à membranes polymères plastifiées (MPP) qui sont des membranes d'affinité, où le volume de la phase organique est réduit dans un film polymère macroporeux et joue le rôle d'une simple barrière plus ou moins perméable pour les espèces à transporter. Ce type de membranes est particulièrement très intéressant dans l'utilisation de complexants spécifiques, non disponibles en grande quantité mais présentant une grande efficacité et sélectivité pour la récupération et la séparation de métaux précieux ou toxiques.

Des rappels bibliographiques sur le transport des ions métalliques (en particulier pour  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$ ) à travers des membranes MLV, MLE, MLS et MPP par différents extractants seront également présentés.

## II. 2. Définition

Une membrane peut-être définie, suivant son domaine d'application, comme une interface séparant deux milieux liquides ou gazeux, et permettant de contrôler de manière spécifique le transfert des constituants d'un milieu à un autre. La séparation des constituants résulte de la différence entre leurs vitesses de transport. Celles-ci sont déterminées par les forces conductrices telles que les gradients de pression, de concentration, de potentiel électrique ou de température ainsi que par la mobilité du composé dans la matrice de la membrane [43, 44].

Une telle membrane peut être homogène ou hétérogène, symétrique ou asymétrique, solide ou liquide et composée de matière organique ou inorganique. Elle peut être chargée ou neutre, ou encore possédant des groupements fonctionnels capables de complexer spécifiquement certaines espèces. Son épaisseur est comprise entre 100 nm et 1 mm et sa résistance électrique peut varier entre 1.000.000  $\Omega\text{cm}^2$  et 1  $\Omega\text{cm}^2$ .

Parmi les procédés membranaires mis au point ces dernières décennies, les membranes liquides paraissent plus intéressantes pour le traitement de solutions hydrométallurgiques diluées ; elles permettent de combiner à la fois, les avantages de l'extraction liquide-liquide et ceux des autres procédés membranaires (dialyse de Donnan, ultrafiltration, électrodialyse, l'osmose inverse, etc.). Elles opèrent en même temps, une séparation et une concentration avec une consommation faible d'énergie et de faible coût de réalisation [45-47].

Dans le domaine de la séparation sélective, les membranes liquides ont été proposées pour la récupération et la concentration de nombreux métaux à l'état de traces : uranium [48], cuivre [49] et la séparation du zinc et cadmium [50].

On rencontre également des membranes liquides pour la séparation de différents gaz. La membrane est, dans ce cas, constituée d'une phase aqueuse interposée entre deux volumes de gaz sous des pressions différentes.

Les membranes se présentent sous différentes formes :

- 1) Les membranes liquides :
  - les membranes liquides épaisses (MLV) ;
  - les membranes liquides à émulsion (MLE) ;
  - les membranes liquides supportées (MLS).
- 2) Les membranes polymères plastifiées (MPP).

## II. 3. Les membranes liquides

Suivant la méthode utilisée pour stabiliser un liquide organique entre deux phases aqueuses, on distingue trois catégories essentielles de membranes liquides [51].

### II. 3. 1. Les membranes liquides épaisses ou volumiques (MLV)

Ce type de membrane liquide consiste en un volume homogène de solvant organique en contact avec deux solutions aqueuses. Lorsque les phases sont agitées, la membrane organique est alors restreinte à la couche non agitée (couche de Nernst), située au voisinage de l'interface. Les figures II. 1 et II. 2 ci-dessous représentent deux montages complémentaires couramment employés. Ces deux montages sont utilisés pour deux types de solvants différents.

La figure II. 1 représente le schéma d'un tel système dans le cas où la phase membranaire est moins dense que l'eau.

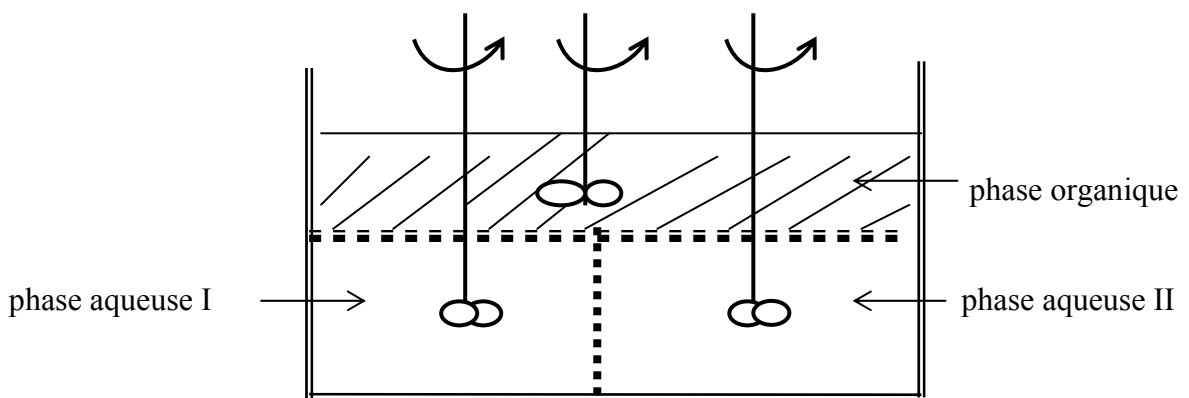
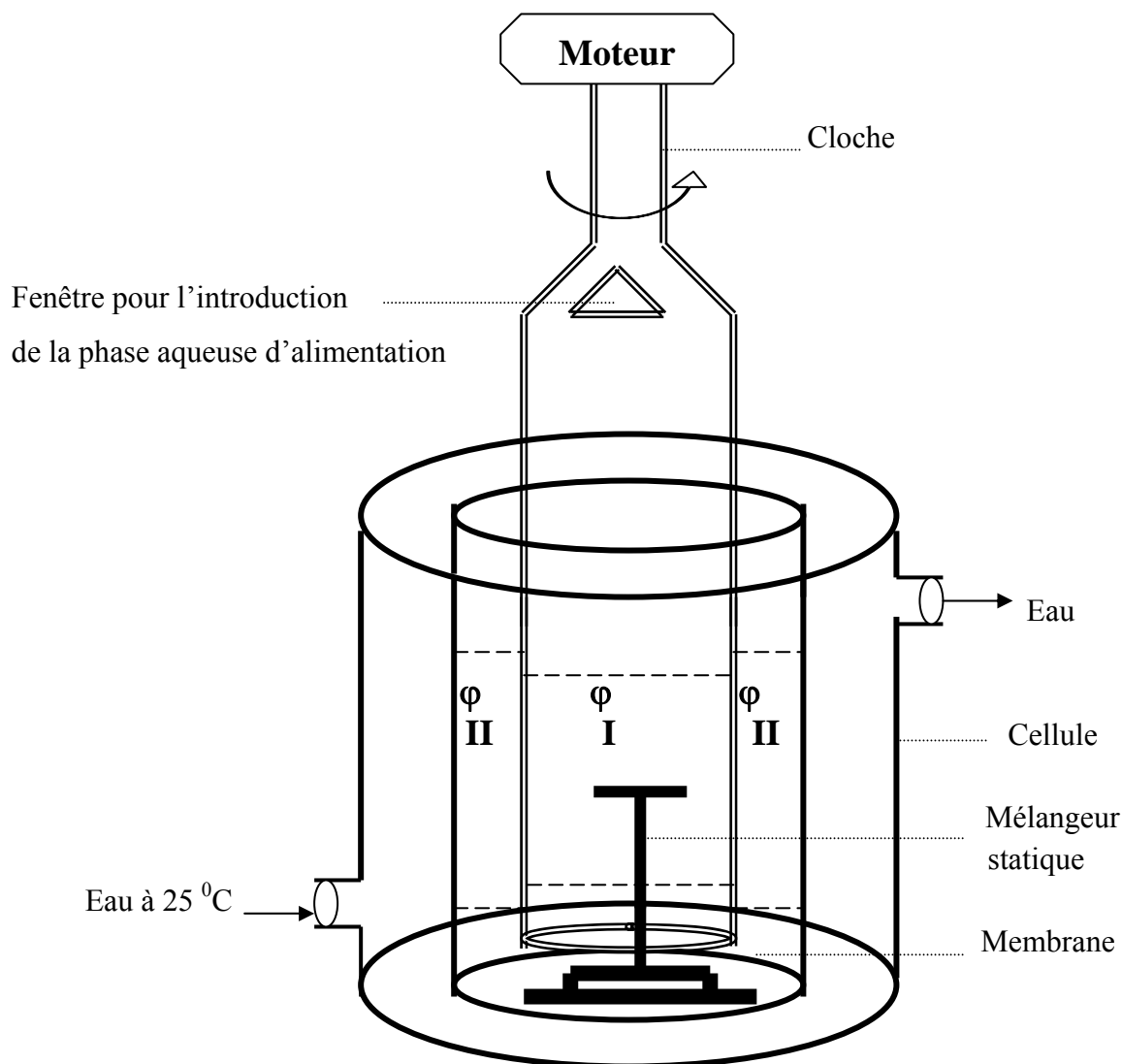


Figure II. 1 : Membrane liquide épaisse (solvant léger).

La figure II. 2 est utilisée pour des solvants plus denses que la phase aqueuse.



**Figure II. 2 : Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse.**

Les membranes liquides épaisses sont très étudiées au laboratoire et constituent un outil fondamental pour l'étude théorique et la modélisation du phénomène de transport [52-54]. L'intérêt des membranes réside également dans le développement d'extractants sophistiqués capables, à des concentrations faibles, d'effectuer des séparations très sélectives accompagnées d'un transport contre le gradient de concentration.

Selon la nature et le nombre d'atomes coordinateurs (O, S, N) avec lequel l'extractant se lie à l'ion métallique et selon la composition de la phase aqueuse, l'ion métallique peut être extrait et transporté sous différentes espèces. Ainsi, dans un travail antérieur, réalisé dans notre laboratoire [55, 56], nous avons montré que l'extraction et le transport du chrome hexavalent (VI) par le triphényl phosphine (TPP) est possible. Le chrome (VI) est alors transporté sous la forme anionique  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$  en milieu fortement acide ( $[\text{H}_2\text{SO}_4]=2\text{M}$ ). Les sulfates sont faiblement coextraits, malgré la présence d'une forte concentration d'acide sulfurique en phase aqueuse.

Le transport du chrome (VI) par le triphényl phosphine (TPP) est régi par une équation de type :

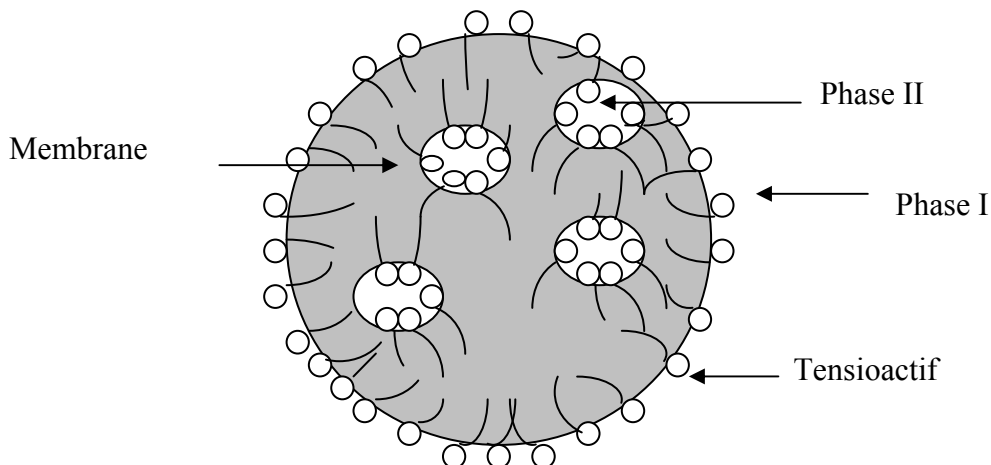


Un nombre important de travaux a été consacré à l'étude de la séparation et de la récupération des ions métalliques, contenus dans des solutions aqueuses de nature différente, par différents extractants comme transporteurs. Citons par exemple, la récupération du chrome (VI) et de l'uranium par les calixarènes comme transporteurs [57, 58], le transport de l'argent en présence d'un excès de nitrate de cuivre [59], la récupération du chrome (VI) par les éthers couronnes en milieu fortement acide et en présence des métaux ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) [60], la récupération du mercure [61], du bismuth [62] et du cuivre [63]. D'autres auteurs ont exploré ces membranes pour l'extraction des métaux alcalins [64].

### II. 3. 2. Les membranes liquides à émulsion (MLE)

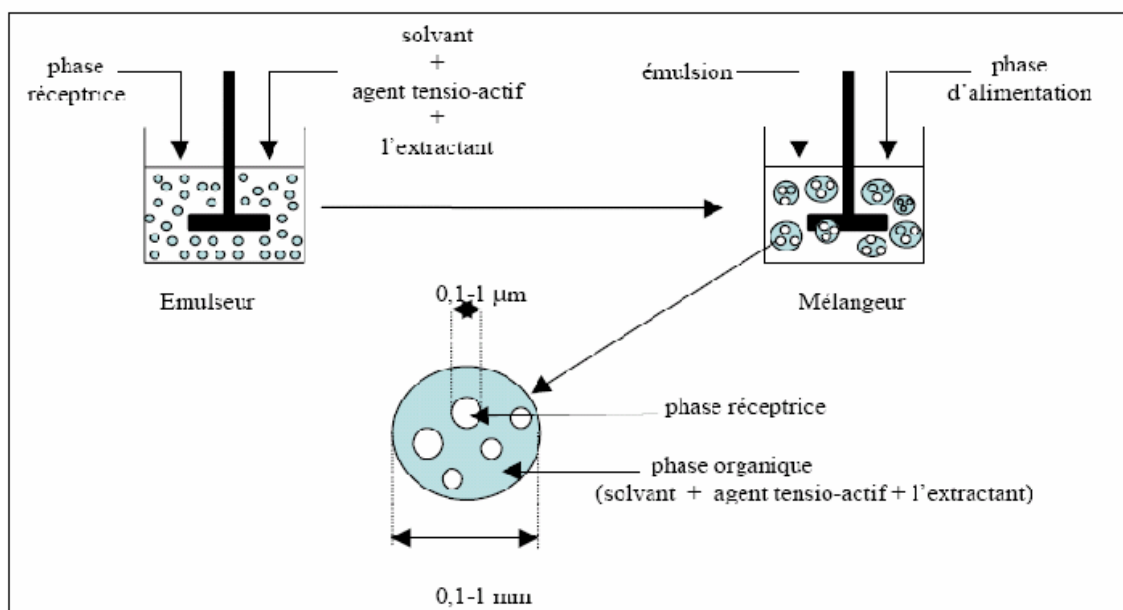
Les membranes liquides émulsionnées sont formées en émulsionnant un mélange de deux phases immiscibles, puis en dispersant l'émulsion ainsi obtenue dans une troisième phase qui constitue la phase continue du système. La phase encapsulée et la phase continue sont miscibles, mais la phase intermédiaire, qui constitue la membrane, ne doit être miscible avec aucune des deux phases adjacentes. Le transfert des constituants se fait de l'extérieur de l'émulsion vers l'intérieur (figure II. 3).

L'émulsion est stabilisée par ajout de surfactants tels que le Span 80 (bien qu'il transporte l'eau) et la polyamine qui diminue le transfert de masse [65].



**Figure II. 3 : Schéma d'une membrane liquide émulsionnée.**

Au cours de la séparation, les émulsifiants, contenus dans la membrane, abaissent la tension à chacune des interfaces en s'y adsorbant. Après le traitement, l'émulsion est décantée, puis cassée, afin de récupérer les produits concentrés dans la phase aqueuse réceptrice. La figure II. 4 montre les différentes phases d'une extraction par membrane émulsionnée.



**Figure II. 4 : Mise en œuvre de la technique de la membrane liquide à émulsion.**

Ces membranes ont été développées par N. N. Li en 1968 et ont été utilisées pour la récupération des métaux tels que le cuivre, le zinc, le palladium, le nickel, ... [66-69]. Strzelbicki et Charewicz [70] ont pu séparer les cations cuivre, cobalt et nickel en utilisant comme extractant le di-(2-éthyl hexyl) phosphorique (D2EHPA), l'acide laurique, l'acide caprylique, le LIX 70, le Kelex 100 et le sorbitan monooléate comme surfactant.

A. Kumbasar [71], pour sa part, a étudié le transport et la séparation du cadmium des métaux (Zn, Fe, Pb, Al, Cu, Co, Ni) en utilisant le tri-n-octylamine (TOA) comme extractant et le Span 80 comme surfactant.

Ce type de membrane est aussi utilisé pour la récupération des éléments radioactifs tel que l'uranium [72] et les terres rares [73].

Les membranes liquides à émulsion ont l'avantage d'avoir une surface d'échange très grande par les émulsions, avec une épaisseur très fine. A ces propriétés, qui favorisent la rapidité des échanges, s'ajoute l'avantage de diffusivités élevées (liquides) [74]. Malgré leur efficacité, ces membranes sont peu utilisées car elles présentent des inconvénients liés à la difficulté de contrôle de la stabilité de l'émulsion, ce qui revient à contrôler plusieurs paramètres tels que le pH, la force ionique et les forces physiques. Il faut ajouter à cela, la nécessité de détruire l'émulsion pour récupérer le soluté contenu dans la phase réceptrice et qui, peut aussi, provoquer le mélange des deux phases aqueuses [75].

### **II. 3. 3. Les membranes liquides supportées (MLS)**

#### **II. 3. 3. 1. Définition**

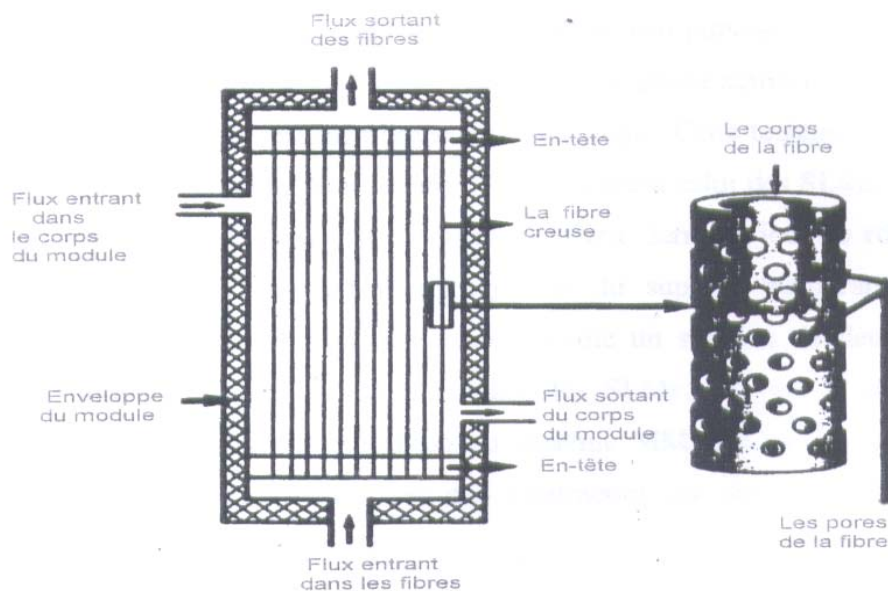
Pour séparer les produits d'une solution aqueuse, on imprègne, par simple immersion, un support microporeux inerte d'une phase organique contenant un extractant dissous dans un solvant, maintenue par capillarité, puis, on fait circuler le mélange à traiter et la solution réceptrice de part, et d'autre, de cette membrane. De ce fait, on utilise également le terme de membrane liquide sur support imprégné.

Lorsque le procédé de séparation étudié arrive au stade du pilotage en continu, les membranes sont assemblées en modules, qui peuvent prendre différentes configurations, afin de fournir des surfaces d'échanges et par conséquent des flux de matière suffisamment importants. Il existe quatre types de configurations (modules enroulement spiral, fibres creuses, plans ou tubulaires).

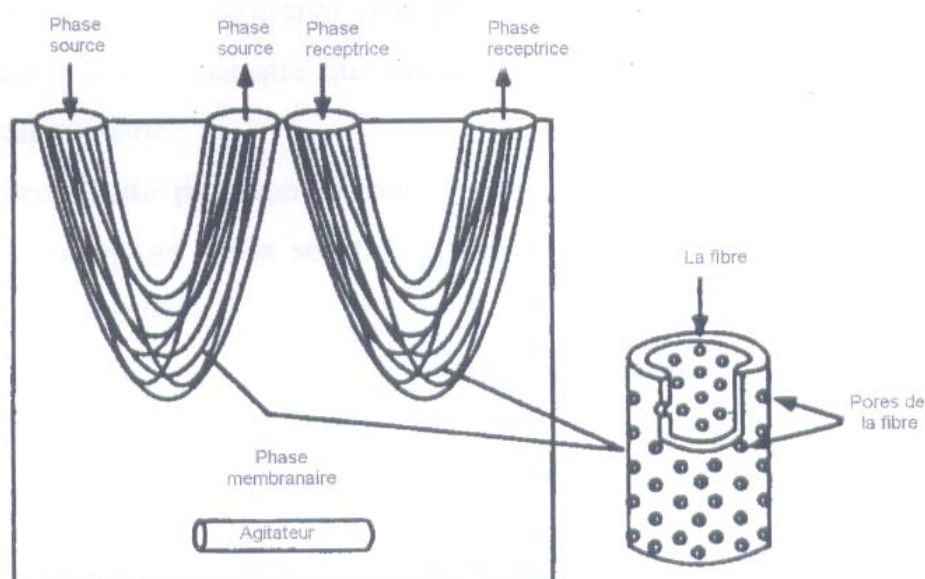
Les membranes liquides supportées en configuration de fibres creuses (HF-SLM) sont particulièrement avantageuses (figure II. 5) car elles sont caractérisées par [76] :

- un faible coût de fonctionnement qui réduit le matériel ;
- une grande surface de contact, comparée aux autres configurations ;
- une utilisation d'une faible quantité de la phase organique ;
- un traitement de grandes quantités de rejet.

Le principal inconvénient de ce type de système est l'utilisation de rapport volumique phase aqueuse/phase organique élevé, ce qui nécessite des extractants très hydrophobes pour une meilleure stabilité de la membrane [76]. Pour remédier à cet inconvénient, d'autres systèmes ont été conçus afin de minimiser le rapport volumique phase aqueuse/phase organique. Il s'agit de membranes liquides supportées en configuration de fibres creuses à doubles modules (figure II. 6).



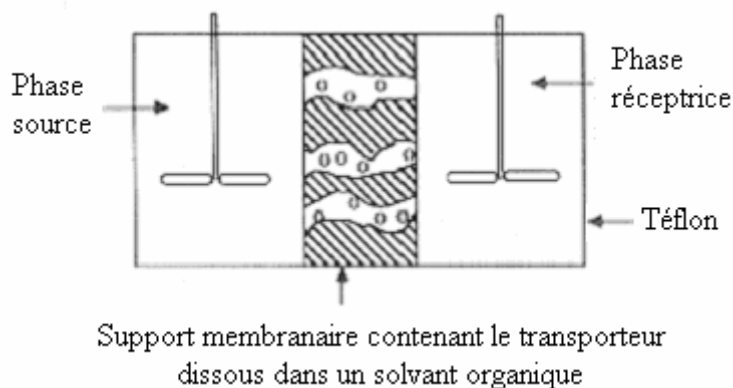
**Figure II. 5 : Membrane liquide supportée en configuration fibres creuses.**



**Figure II. 6 : Membrane liquide supportée en configuration fibres creuses à doubles modules.**

Beaucoup de travaux ont été consacrés à l'étude de la séparation et de la récupération des métaux par ces membranes. Citons, en particulier, la récupération du cadmium (II) par l'acide bis-2-éthyl hexyl phosphorique (D2EHPA) [77], l'extraction de Au(I) sous forme d'espèces cyanurées ( $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ) en utilisant le LIX 79 [78]. Ces membranes ont été également appliquées au transport du rhodium(III) par l'Aliquat 336 comme transporteur[79].

La configuration la plus utilisée à l'échelle du laboratoire est la membrane liquide supportée en configuration plane (FS-SLM). La membrane plane est une feuille en polymère inerte, séparant deux phases aqueuses source et réceptrice contenues, le plus souvent dans deux demi-cellules en téflon (figure II. 7). Le téflon est le plus utilisé car il est très inerte chimiquement et résiste bien à la température. L'agitation des deux phases est réalisée grâce à des moteurs électriques reliés à des générateurs de tension réglable et munis d'agitateurs en baguettes de verre.



**Figure II. 7 : Membrane liquide supportée en configuration plane.**

### II. 3. 3. 2. Composantes d'une membrane liquide supportée

Les éléments constitutifs de la membrane liquide supportée sont : le support, le transporteur et le solvant. Le choix de chacun de ces composants est fondamental et le transport est affecté par les caractéristiques physico-chimiques de ces trois constituants.

#### II. 3. 3. 2. 1. Choix du solvant

Pour éviter toute réaction avec le support membranaire, le solvant doit être inerte avec ce dernier, et doit être parfaitement non miscible à l'eau et très soluble dans la phase organique qui assure le transport des ions métalliques. Il doit présenter un point d'ébullition élevé, afin d'éviter son évaporation au cours du transport et une tension interfaciale sensiblement grande [80]. De plus, sa constante diélectrique doit être suffisamment élevée pour permettre la dissociation et même la solubilisation des complexes (ion - transporteur) formés lorsque ces derniers ne sont pas neutres.

Les solvants les plus utilisés sont : les alcanes ramifiés, les alcools volumineux et les composés substitués chlorés [81].

Le complexe formé doit présenter un coefficient de diffusion suffisamment élevé dans le solvant utilisé.

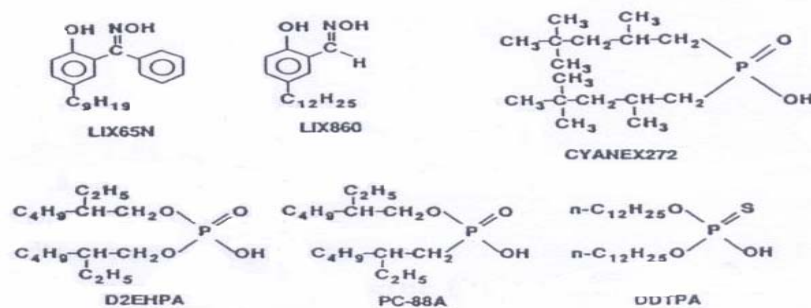
### II. 3. 3. 2. 2. Choix du transporteur

Le transporteur doit présenter un faible partage entre l'eau et le solvant organique. Il doit être hydrophobe pour éviter sa pénétration vers les phases aqueuses, acides ou basiques, neutres ou chargés et il doit donner des complexes stables et des coefficients de distribution très élevés avec l'ion à transporter.

Les transporteurs les plus utilisés en hydrométallurgie sont classés en trois catégories, selon les propriétés de leurs groupements fonctionnels (figure II. 8) :

- les transporteurs acides ;
- les transporteurs basiques ;
- les transporteurs neutres.

#### ➤ Transporteurs acides



#### ➤ Transporteurs basiques



#### ➤ Transporteurs neutres

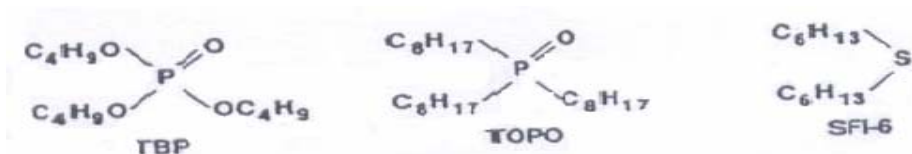


Figure II. 8 : Formule chimique des transporteurs utilisés en hydrométallurgie.

### **II. 3. 3. 2. 3. Choix du support**

Le support est un polymère qui doit être chimiquement inerte et parfaitement hydrophobe. Le choix du support est lié à la nature des ions à transporter. En effet, la dimension des ses pores doit être compatible avec les rayons des ions à transporter [82].

Le support est constitué d'un film de polymère très fin (15 à 100  $\mu\text{m}$ ), dont la porosité varie de 40 à 80 % avec des pores de diamètres entre 10  $\mu\text{m}$  et 100  $\text{\AA}$ , le plus souvent, inférieur à 1  $\mu\text{m}$  de façon à ce que les forces capillaires puissent agir efficacement.

Les polymères les plus utilisés sont : le polypropylène (PP), le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polyéthersulfone (PES), etc. Ils sont hydrophobes et peuvent être aisément imprégnés par les liquides organiques.

Les principales caractéristiques qui influent sur le transport sont le diamètre des pores, l'épaisseur du support et sa porosité. Des valeurs de flux élevées sont obtenues quand la porosité du support (rapport du volume poreux sur le volume total) est élevée et lorsque la dimension des pores est faible [83].

Des études effectuées sur le transport d'espèces métalliques à travers les MLS ont montré que les supports membranaires, possédant des pores de faibles dimensions, sont plus stables que les supports dont les dimensions des pores sont plus grandes [84].

### **II. 3. 3. 3. Préparation des membranes liquides supportées**

La préparation des membranes liquides supportées se fait par trois modes d'imprégnation :

#### **II. 3. 3. 3. 1. Imprégnation par immersion dans une chambre de vide poussé**

Dans ce type d'imprégnation, un dégazage de la phase organique et du support est nécessaire avant l'imprégnation, car l'air dissous dans la phase organique ou contenu dans les pores du support peut influencer sur la quantité de la phase organique retenue dans les pores du support.

La phase organique est préalablement dégazée deux fois, en la cristallisant dans un bain d'azote liquide, et le gaz non condensé est évacué par une pompe à vide (à  $10^{-5}$  atm). La phase organique est portée à nouveau à température ambiante ; le support est également soumis à un vide poussé pour évacuer l'air contenu dans les pores, il est ensuite imprégné par la phase organique sous vide. Après 24 heures de contact, la membrane est retirée et placée dans la cellule de transport.

### **II. 3. 3. 2. Imprégnation sous vide**

La membrane est placée sur le verre fritté rempli de phase organique ; la phase organique est ensuite aspirée par l'intermédiaire d'une trompe à eau jusqu'à atteindre la surface de la membrane.

### **II. 3. 3. 3. Imprégnation par simple immersion**

Le support est immergé dans la phase organique dans une boîte de pétri et sous une cloche à température ambiante pour une durée fixe ; il est ensuite immédiatement placé dans la cellule de transport.

Le mode et la durée d'imprégnation du support avec la phase organique influent sur les flux de transfert des ions métalliques, et par conséquent, sur l'efficacité du transport.

Gherrou et coll. [85] ont montré que la méthode par simple immersion a été celle qui a donné les meilleurs flux de transport des ions métalliques.

### **II. 3. 3. 4. Les paramètres fondamentaux influençant le transport**

L'efficacité d'une membrane liquide supportée ne dépend pas seulement des caractéristiques physico-chimiques des trois constituants de la membrane mais elle dépend aussi d'autres paramètres tels que la force motrice du transport, la nature du contre-ion, la composition des phases sources et réceptrices, la vitesse d'agitation, la stabilité du complexe formé dans la phase membranaire et la concentration du transporteur, etc.

On peut distinguer deux types de paramètres influençant l'efficacité d'une membrane liquide supportée.

### **II. 3. 3. 4. 1. Paramètres internes**

#### **II. 3. 3. 4. 1. a. Concentration du transporteur dans la membrane**

L'efficacité de transport augmente linéairement avec la concentration du transporteur jusqu'à atteindre une valeur maximale. En effet, l'augmentation de la concentration du transporteur dans la membrane permet d'augmenter le nombre de sites complexants, ce qui induit l'augmentation du flux de transport. Au-delà d'une concentration limite, la concentration du transporteur n'a aucun effet sur le flux de transport.

Des concentrations très élevées en transporteur provoquent la chute du flux de transport comme l'ont pu le constater quelques auteurs [86-88]. Ils ont expliqué ce phénomène en reliant la viscosité de la phase organique à la concentration du transporteur ; une forte concentration en transporteur augmente la viscosité de la phase organique, ce qui diminue la diffusion du complexe au sein de la membrane.

#### **II. 3. 3. 4. 1. b. Stabilité du complexe transporteur-soluté et densité des sites de complexation**

Le complexe formé à la première interface (phase source/membrane) doit être soluble dans la membrane et ensuite diffusé à travers la membrane pour atteindre la deuxième interface (membrane/phase réceptrice). La stabilité du complexe formé influe sur l'efficacité du transport. Une forte stabilité peut rendre la réaction de décomplexation à la deuxième interface difficile.

### **II. 3. 3. 4. 2. Paramètres externes liés aux phases aqueuses**

#### **II. 3. 3. 4. 2. a. Composition de la phase source**

Une augmentation de la concentration en soluté et la présence d'autres sels entraînent une augmentation de la vitesse de transport, mais une concentration très élevée en soluté dans la phase source peut conduire à une valeur limite du flux. Ceci peut s'expliquer par une saturation des sites de complexation à l'interface phase source/membrane [89]. La valeur du pH et la vitesse d'agitation des deux phases aqueuses ont aussi un effet sur l'efficacité de transport du soluté à travers une MLS, qui peuvent se traduire par un meilleur transfert du métal aux interfaces d'entrée et de sortie de la membrane [90].

### **II. 3. 3. 4. 2. b. Composition de la phase réceptrice**

La valeur du pH, la concentration et la nature de l'agent extractant, utilisé pour la réextraction du soluté à l'interface (membrane/phase réceptrice), sont les principaux facteurs qui affectent l'efficacité du transport.

### **II. 3. 3. 4. 2. c. Nature du contre-ion**

La nature de l'anion qui accompagne le transport des cations par des extractants neutres a un effet positif sur l'efficacité de transport de ces cations à travers une MLS [82].

### **II. 3. 3. 5. Instabilité des membranes liquides supportées**

Malgré les avantages qu'elles offrent, les membranes liquides supportées ne sont pas utilisées dans l'industrie, du fait de leur instabilité. La plupart des auteurs considèrent qu'une membrane est stable lorsqu'un flux constant se maintient et qu'aucune perte de liquide membranaire n'est observée [91]. Par conséquent, la réimprégnation du support avec la solution organique n'est pas une bonne solution au problème d'instabilité des membranes liquides supportées, dès qu'une perte élevée de la phase organique est enregistrée [92]. Cependant, d'autres auteurs considèrent qu'une MLS est stable si un flux constant est enregistré, même si le liquide membranaire est relâché du support membranaire. Les principaux facteurs qui sont à l'origine de la dégradation des MLS sont :

- la solubilité du transporteur et du solvant dans les deux phases aqueuses [93-95] ;
- la différence de pression exercée sur la membrane [96-98] ;
- la formation d'émulsions de la membrane liquide dans la phase aqueuse induites par les forces d'agitation [93, 99, 100] ;
- la précipitation des agents complexants aux interfaces liquides qui entraînent le blocage des pores du support [101, 102] ;
- la mouillabilité progressive des pores du support membranaire par les phases aqueuses [93, 103].

### II. 3. 3. 6. Stabilisation des membranes liquides supportées

Beaucoup d'efforts ont été fournis ces dernières années pour trouver les remèdes à l'instabilité des membranes liquides supportées ; plusieurs solutions ont été proposées :

- réimprégnation des supports membranaires avec les liquides membranaires et leur approvisionnement en continu avec ces liquides [104, 105]. Teramoto et coll. [106] ont pu régénérer les MLS à fibres creuses dégradées par simple réimprégnation de ces fibres avec la solution organique originale.
- gélification de la solution membranaire dans les pores, soit par une mince couche de gel comme il a été proposé par Neplenbroek et coll. [107] lors de la récupération des nitrates, en utilisant une membrane gélifiée par le PVC du côté alimentation ou avec une mince couche de polymère par la technique de polymérisation interfaciale [108].
- Yang et coll. [109] ont proposé le revêtement de la surface membranaire par la technique de polymérisation par plasma en utilisant le hexamethyldisiloxane et le heptylamine comme monomères et les supports Accurel et Celgard 2500 comme substrats, lors du transport du cuivre par LIX 984N. Ils ont observé que le revêtement avec le heptylamine de la membrane Celgard 2500, du côté récepteur, apporte une meilleure stabilité que s'il est effectué du côté alimentation.

La méthode de préparation d'une MLS conditionne sa stabilité et elle influe la valeur des flux. Les méthodes d'imprégnation du support varient d'un auteur à l'autre.

Un paramètre important pour assurer la stabilité des MLS est la mouillabilité du support. Quand le support est suffisamment mouillé par la phase organique, le passage de l'extractant et du solvant vers les phases aqueuses adjacentes est réduit. La surface de tension de la phase organique doit être plus faible que la tension de surface critique du support [110].

Yang et Fane [111, 112] ont montré que des membranes préparées avec des surfaces externes mouillées avec un film de solution organique, sont moins stables que les membranes préparées avec des surfaces externes sèches ne contenant pas de solution organique mouillante.

### II. 3. 4. Applications des membranes liquides

Ces dernières années, les membranes liquides ont suscité un intérêt dans le domaine de traitement des eaux polluées par les métaux lourds (effluents industriels). Elles présentent les avantages suivants :

- consommation faible d'extractant ;
- régénération facile de l'extractant ;
- volume réduit de phase organique ;
- sélectivité élevée ;
- consommation faible d'énergie ;
- concentration du métal directement dans la phase II, prêt à subir une nouvelle opération industrielle en ayant évité les problèmes de séparation de phase ;
- traitement de solutions diluées ;
- établissement de modèles mathématiques pour décrire les mécanismes de transport.

Ces avantages sont à l'origine du regain d'intérêt, pendant ces dernières décennies, pour ce type de membranes. Les principaux inconvénients sont liés à la faible cinétique de transfert et à la durée de vie limitée de ces membranes.

Le nombre d'applications des membranes liquides est très important et plusieurs classes peuvent être distinguées : séparation de cations, anions, gaz et de molécules organiques. Le tableau II. 1 résume certains travaux réalisés avec les membranes liquides en utilisant différents transporteurs acides, basiques et neutres.

Transporteurs	Types de Membranes liquides	Ions	Références
Cyanex 923	MLS	Zn(II)	[113]
	MLS	Cd(II)	[114-117]
	MLS	Au(III)	[47]
Cyanex 302	MLE	Ag(I)	[118]
	MLS et MLE	Cd(II)	[51]
	MLV	Co(II)	[119]
TOPO	MLS	U(VI)	[120]
TOPS-99	MLS	Cu(II), Zn(II)	[121, 122]
	MLS	Cd(II), Zn(II)	[123, 124]
TBP	MLS	Cr(VI)	[125]
	MLS	Cd(II)	[126]
	MLS	U(VI), Pu(IV)	[127]

TPP	MLV	Cr(VI)	[55]
2H5DBA	MLS	Cu(II)	[128]
D2EHPA	MLS	Zn(II)	[129, 130]
	MLS	Fe(III)	[131]
	MLS	Fe(III), Cu(II)	[132]
	MLE	Ni(II)	[133]
	MLS	Cu(II)	[134]
	MLS	Cd(II)	[135]
PC 88A	MLS	Zn(II)	[136]
	MLE	Zn (II)	[137]
HPBI HPBI+ TOPO	MLS	Fe(III), Al(III),Cr(III)	[138]
	MLS	Am(III)	[139]
HPMBP	MLV	Eu(III)	[140]
	MLV	La(III)	[141]
LIX 984	MLS	Cu(II)	[142]
	MLS	Cu(II)	[112]
LIX 973	MLS	Cu(II)	[143]
LIX 84	MLS	Cu(II)	[144]
	MLE	Cu(II)	[145]
	MLS	Cu(II), Zn(II)	[146]
Alamine 336	MLS	Cu(II), Ni(II), Fe(III)	[147]
	MLE	Cr(VI)	[148, 149]
	MLS	Mo(VI)	[150, 151]
	MLS	Au(I)	[152]
Alamine 304	MLV	Cd(II)	[153]
Aliquat 336	MLE	Cr(VI)	[154]
	MLS	Cr(VI)	[155-158]
	MLS	Zn(II), Cd(II)	[159]
TOA	MLE	Cd(II)	[160]
	MLS	Pd(II)	[161]
Cryptands	MLS	Cu(II), Zn(II), Ag(I)	[162]
DC18C6	MLS	Ag(I), Cu(II)	[163]
	MLV	Cd(II)	[164]
Lasalocide A	MLS	Cd(II)	[165]
Calixarènes	MLV	U(VI)	[166]
	MLS	Cd(II)	[167]

**Tableau II. 1 : Quelques travaux d'extraction par membranes liquides.**

L'instabilité des membranes liquides supportées, et par conséquent leur durée de vie limitée, constitue le principal handicap qui empêche les possibilités de leurs applications à l'échelle industrielle. Le moyen le plus utilisé ces dernières années, pour surmonter les problèmes d'instabilité des MLS, est la conception de nouvelles membranes d'affinité stables dites membranes polymères à inclusion (PIM) ou membranes polymères plastifiées (MPP). Ces membranes présentent une efficacité comparable aux membranes liquides supportées et une stabilité nettement plus accrue que les MLS.

## **II. 4. Les membranes polymères plastifiées (MPP)**

La principale raison de l'instabilité des membranes liquides supportées est la perte de la phase organique (transporteur et/ou solvant), qui passe vers les phases aqueuses adjacentes. Récemment, des membranes polymères plastifiées (MPP) ont été élaborées pour palier à ce problème d'instabilité.

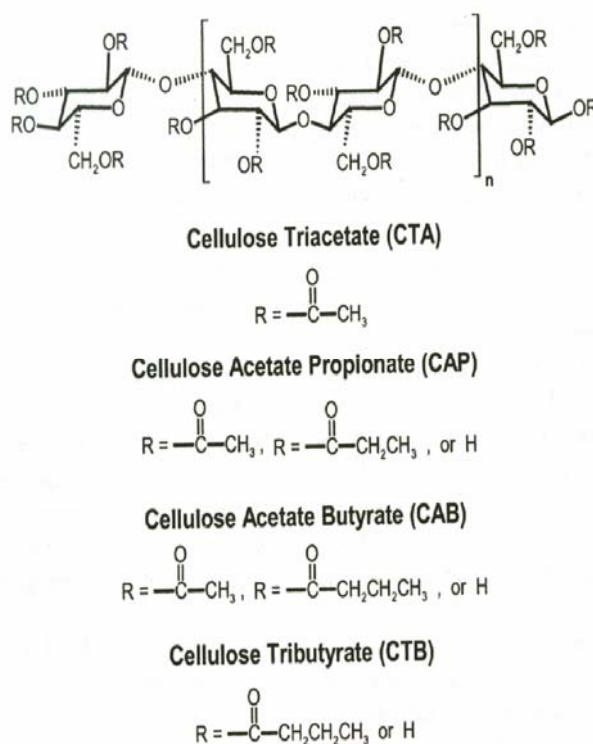
### **II. 4. 1. Composition d'une membrane polymère plastifiée**

Les membranes polymères plastifiées 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.

#### **II. 4. 1. 1. Polymère**

Le polymère de base joue un rôle important dans l'établissement de la résistance mécanique de la membrane. Le chlorure de polyvinyle (PVC) [168, 169], le triacétate de cellulose (TAC) ou les dérivées de cellulose tels que : le tributyrate de cellulose (CTB), l'acétate propionate de cellulose (CAP) et l'acétate butyrate de cellulose (CAB) sont parmi les polymères les plus utilisés pour l'élaboration des MPP, en raison de leur caractère presque gel qui sont capables de piéger les molécules de transporteur.

Gardner et coll. [170] ont utilisé la TAC et les dérivés de cellulose tels que le CTB, le CAP et le CAB (figure II. 9) comme support pour l'élaboration d'une MPP contenant un éther couronne comme transporteur des ions alcalins  $K^+$ . Ils ont constaté d'une part, la diminution du flux de transport des ions alcalins quand la taille de la chaîne polymère augmente, et d'autre part, l'augmentation de la durabilité de ces membranes avec la longueur de la chaîne du groupement alkyle (substitution du groupement acétyle par le groupement propionyle et butyryle).



**Figure II. 9 : Structure chimique des différents dérivés de cellulose.**

#### II. 4. 1. 2. Plastifiant

L'addition d'un plastifiant à un polymère de base permet de diminuer sa rigidité afin d'obtenir un film flexible et d'augmenter la distance entre les molécules du polymère, et réduire ainsi l'intensité des forces intermédiaires qui existent entre les chaînes du polymère [171].

Une membrane polymère plastifiée présente une viscosité interne supérieure à une membrane liquide supportée, l'ajout d'un plastifiant peut améliorer la compatibilité du transporteur avec le polymère et augmenter la résistance mécanique.

Différents plastifiants commercialisés ont été utilisés pour l'élaboration des MPP : le 2-nitrophényl octyl éther (NPOE), le 2-fluorophényl 2-nitrophényl éther (EPNPE), le tris(2-éthylhexyl) phosphate (TEHP), le tris-n-butoxyéthyl phosphate (TBEP), etc. Le NPOE est le plastifiant le plus utilisé d'après la littérature [172-174].

Les deux caractéristiques principales d'un plastifiant sont la constante diélectrique ( $\epsilon$ ) et la viscosité ( $\eta$ ). Ces deux paramètres ont une grande influence sur les flux du transport. Plusieurs études de transport par membranes d'affinité composées de plastifiants différents ont été réalisées.

Ainsi, Ulewicz et coll. [175] ont étudié l'influence de la nature du plastifiant à savoir le o-nitrophenyl pentyl éther (o-NPPE), le o-nitrophényl octyl éther (o-NPOE) et le bis(2-éthylhexyl) adipate (DOA) sur le flux de transport des ions : Zn(II), Cd(II) et Pb(II) par les MPP. Ils ont constaté que le flux initial de transport des ions étudiés augmente avec la diminution de la viscosité du plastifiant, suivant l'ordre : DOA < o-NPOE < o-NPPE.

C. Kozlowski et coll. [176], pour leur part, ont évalué l'effet de la nature des plastifiants : o-nitrophényl pentyl éther (o-NPPE), bis(2-éthylhexyl) adipate et dibutyl phtalate sur le transport du chrome(VI) par une membrane MPP contenant l'Aliquat 336 comme transporteur. Ils ont remarqué que le flux de transport du Cr(VI) croît lorsque la constante diélectrique du plastifiant décroît suivant l'ordre : o-nitrophenyl pentyl éther ( $\epsilon = 24$ ) > bis(2-éthylhexyl) adipate ( $\epsilon = 5$ ) > dibutyl phtalate ( $\epsilon = 4$ ).

Gardner et coll. [177] ont étudié le rôle de six plastifiants sur le transport d'anions par les membranes polymères plastifiées à base de TAC, à savoir : l'éthyl benzoate (EB), 2-éthoxyéthyl ester benzoïque (EEB), le dibutyl phtalate (DBPT), l'éthyl phthalyl éthyl pycolate (EPEG), le 2-nitrophenyl octyl éther (2-NPOE) et le tris (2-butoxyéthyl) phosphate (TBEP). Ils ont montré que la perméabilité augmente suivant l'ordre décroissant de la viscosité de ces plastifiants : EPEG >>> DBPT > NPOE > TBEP >> EEB > EB.

Récemment, un nouveau plastifiant a été synthétisé le 2- nitrophényl octanoate (2-NPOT) par Benosmane et coll. [178]. Ils ont montré que son introduction dans la membrane MPP confère à cette dernière une stabilité élevée et une grande sélectivité de séparation de l'ion Pb(II) des ions Zn(II) et Cd(II).

### II. 4. 1. 3. Transporteur

Des transporteurs de différentes natures acides, basiques ou neutres ont été utilisés pour assurer le transport et la séparation des ions. Dans le tableau II. 2 sont consignés quelques exemples d'extractants utilisés dans les membranes polymères plastifiées (MPP).

<b>Transporteurs</b>	<b>Ions</b>	<b>Références</b>
Aliquat 336 et D2EHPA	Cd(II)	[179]
Ethers couronnes	Pb(II)	[180]
DtBuCH18C6	Sr(II)	[181]
PNP-16-crown-6	Zn(II), Cd(II), Pb(II)	[182]
DEHPA	Cr(III)	[183]
Kelex 100	Au(III)	[184]
LIX <sup>®</sup> 84-I	Cu(II)	[185]
D2EHPA	Pb(II)	[186]
	Zn(II)	[187]
TOA	Zn(II), Cd(II), Cr(VI)	[188-190]
	Cr(VI)	[191]
calixarènes	Cs(I)	[192]
	Au(III), Pb(II), Pt(IV)	[193]
	Zn(II), Cd(II), Pb(II)	[175]
	Métaux alcalins et alcalino-terreux	[194]
	Hg(II), Pb(II), Cd(II)	[195]
Aliquat 336	Pd(II)	[196]
	Cd(II)	[197]
TOPO	Pb(II)	[198]
DBBP	As(V)	[199]

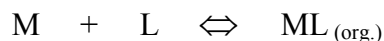
**Tableau II. 2. Quelques travaux d'extraction par membranes polymères plastifiées.**



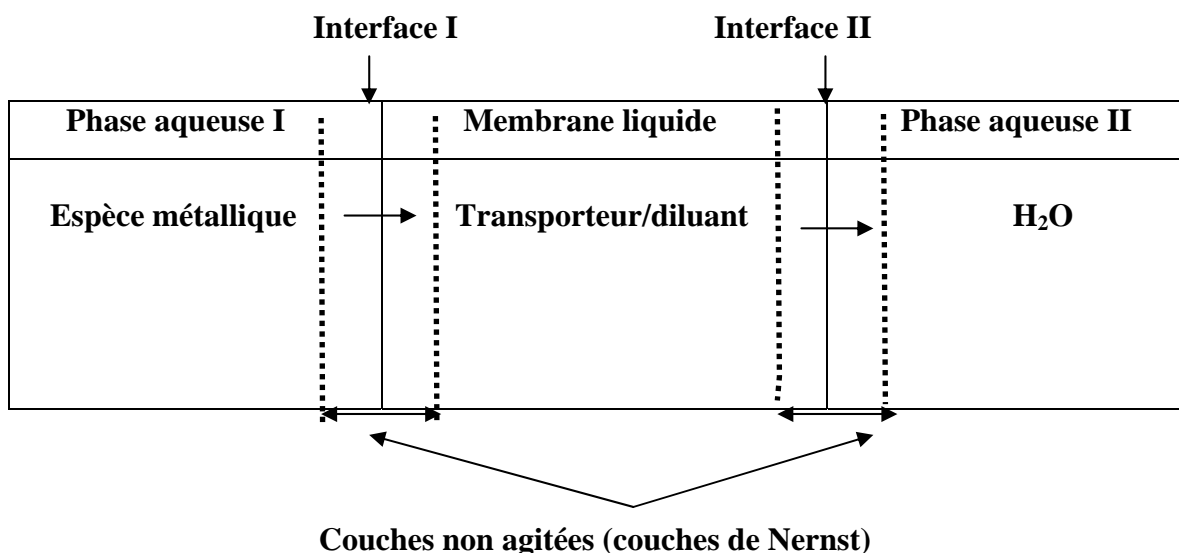
La diffusion d'une espèce M à travers la membrane est facilitée par la présence d'un transporteur L qui joue le rôle de ligand.

La diffusion de l'espèce M s'effectue en quatre étapes (figure II. 11) :

- complexation de l'espèce M à la première interface : phase aqueuse I - membrane ;



- diffusion du complexe à travers la membrane ;
- décomplexation de l'espèce à la deuxième interface : membrane-phase aqueuse II ;
- diffusion en retour du transporteur.



**Figure II. 11 : Différentes parties du système « solution-membrane-solution ».**

Les propriétés que doit posséder un transporteur sont :

- une grande solubilité dans la membrane ;
- le complexe formé avec l'espèce M doit être soluble dans la membrane et peut diffuser à travers elle, peu soluble dans la phase aqueuse, afin de minimiser les pertes ;
- le complexe doit être, moyennement, stable dans la membrane pour pouvoir relâcher facilement M dans la phase réceptrice II et éviter la saturation ;
- la décomplexation doit être possible à l'interface II ;
- le transporteur peut diffuser, seul, à travers la membrane.

## II. 5. 2. Types de transport

Le transport d'une espèce M d'une phase à une autre peut se faire par la diffusion des molécules individuelles ou par un flux induit de concentration, un courant électrique, une température, une pression ou autres gradients (tableau II. 3).

L'expression générale du flux de transfert des ions est donnée par la relation suivante :

$$J = -L \, dF/dx$$

Avec :

F : concentration, température, pression, champ électrique ;

L : constante ; x : distance en mètre ;

D : coefficient de distribution ; C : concentration ;

$L_p$  : coefficient de perméabilité en  $\text{cm}^2/\text{s}$  ; P : pression

K : constante ; T : température ; E : potentiel électrique ; R : résistance.

Type de flux	Equation correspondante	Phénomène
Masse	$J_m = -D \cdot dC / dx$ (loi de Fick)	Diffusion
Volume	$J_v = -L_p \cdot dP / dx$ (loi de Darcy)	Perméabilité
Température	$J_h = -K \cdot dT / dt$ (loi de Fourier)	Conductivité thermique
Champ électrique	$J_e = -dE / R \, dx$ (loi d'Ohm)	Conductivité électrique

**Tableau II. 3: Différentes expressions des flux de transfert.**

Nous nous limiterons dans ce travail à l'étude du flux de diffusion créé par un gradient de concentration où l'espèce M diffuse à travers la membrane suivant la première loi de Fick :

$$J_M = \Delta n_M / S \cdot \Delta t = D \cdot \Delta C / l = P \cdot \Delta C$$

$J_M$  : flux molaire ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;

$\Delta n_M / \Delta t$  : nombre de moles de M qui traversent par unité de temps la surface S de la membrane ;

S : surface active de la membrane ( $\text{cm}^2$ ) ;

$\Delta C$  : gradient de concentration de M sur l'épaisseur de la membrane ;

l : épaisseur de la membrane ;

D : coefficient de diffusion dans la membrane ;

P : coefficient de perméabilité de l'espèce M dans la membrane ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

### II. 5. 2. 1. Transport simple

Ce transport se fait en accord avec les lois de l'osmose ; l'espèce M diffuse à travers la membrane du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré ; autrement dit, dans le sens de son gradient de concentration.

La diffusion est fonction de la qualité de la membrane (nature, charge et dimension des pores). Un équilibre est atteint et la vitesse avec laquelle l'équilibre s'établit dépend des propriétés chimiques et physiques de la membrane. Ce type de transport est toujours passif (figure II. 12).

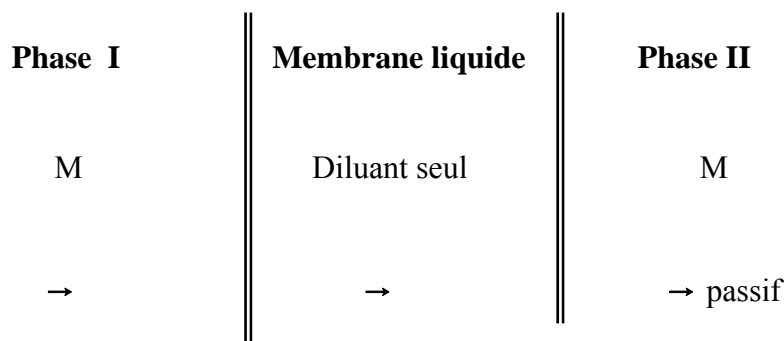


Figure II. 12 : Transport simple.

### II. 5. 2. 2. Transport facilité simple

La phase aqueuse I ne renferme qu'une seule espèce M ; le transporteur complexe M à la première interface diffuse à travers la membrane jusqu'à la deuxième interface où l'espèce est libérée dans la phase II, et le transporteur rediffuse vers la phase I. Le phénomène s'arrête quand la concentration dans les deux phases aqueuses s'égalise (figure II. 13).

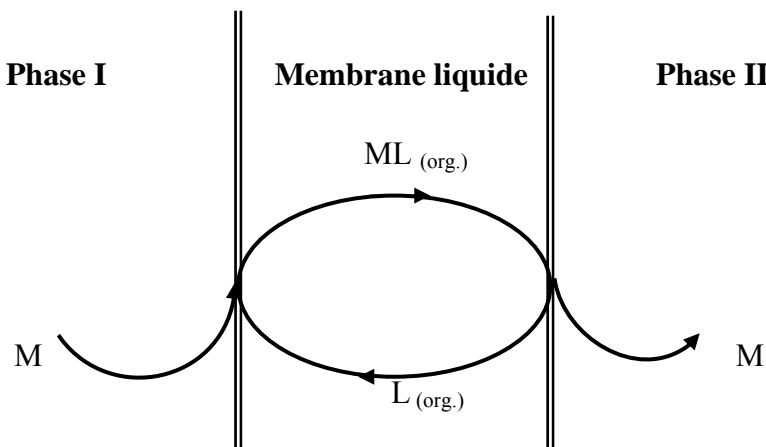


Figure II. 13 : Transport facilité simple.

### II. 5. 2. 3. Transport couplé

Le transport couplé dépend de la présence d'un transporteur dans la membrane et met en jeu plusieurs espèces chimiques dans les phases aqueuses. Le transport couplé peut se faire soit par co-transport, soit par contre-transport afin de maintenir l'électroneutralité dans la membrane.

#### II. 5. 2. 3. 1. Co-transport

Dans le cas du co-transport, deux espèces M et X de charges opposées sont présentes dans la phase aqueuse I et diffusent dans le même sens.

L'équilibre suivant est réalisé :

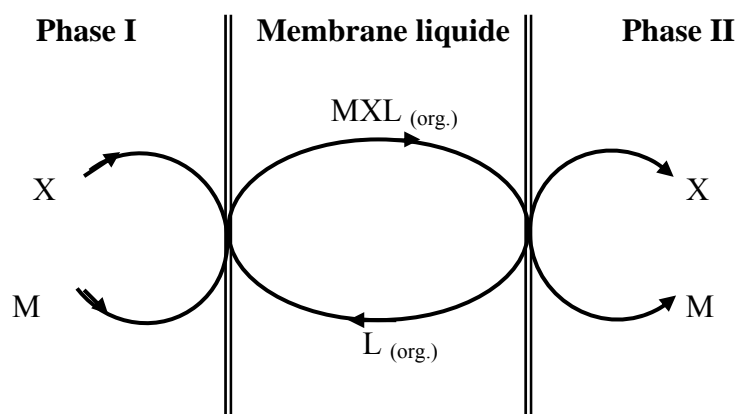


L est le transporteur ;

M et X sont les ions transportés de la phase aqueuse I vers la phase aqueuse II.

Les deux espèces M et X sont transportées sous forme d'une paire d'ions  $M^+X^-L$ .

Le mécanisme de transport est schématisé sur la figure II. 14.



**Figure II. 14 : Transport couplé : Co-transport.**

- le transporteur L, présent dans la membrane, forme à la première interface un complexe  $M^+X^-L$  avec les ions  $M^+$  et  $X^-$  de la phase aqueuse I ;
- le complexe diffuse dans la membrane jusqu'à la deuxième interface où il se dissocie ;  $M^+$  et  $X^-$  sont libérés dans la phase aqueuse II ;
- le transporteur L diffuse en retour dans la membrane.

A l'équilibre on a :

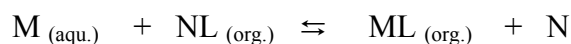
$$[M]_I [X]_I = [M]_{II} [X]_{II}$$

On l'appelle équilibre de DONNAN. Les potentiels chimiques sont égaux dans les deux phases.

$$\sum \mu_{i(I)} = \sum \mu_{i(II)}$$

### II. 5. 2. 3. 2. Contre-transport

Le transporteur réagit avec deux types d'ions de charges de même signe et dont les flux suivent des directions opposées selon l'équilibre :



- L : ligand ;
- M est l'ion qui est transporté de la phase aqueuse I vers la phase aqueuse II ;
- N est l'ion qui diffuse de la phase aqueuse II vers la phase aqueuse I afin de maintenir l'électroneutralité de la membrane ; ce type de transport est illustré par des transporteurs de type extractant acide (HL) (figure II.15).

La réaction est :

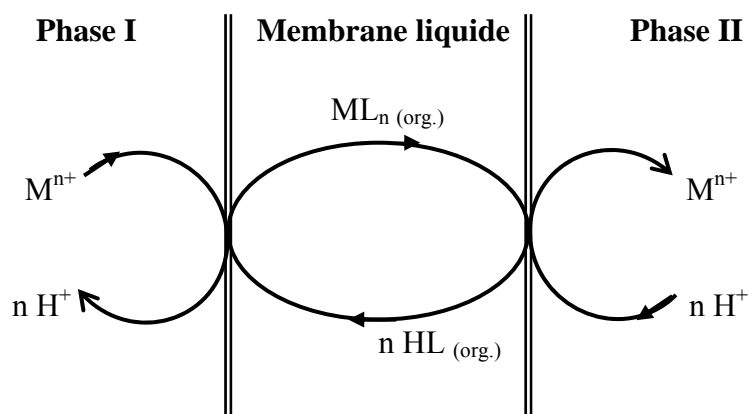
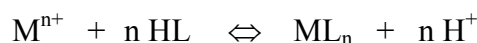


Figure II. 15 : Transport couplé : Contre-transport (pompe à pH).

A la première interface, l'extractant (HL) échange son proton  $H^+$  avec un cation  $M^{n+}$  de la phase aqueuse I. Le complexe  $ML_n$  formé est soluble dans la membrane et diffuse à travers celle-ci jusqu'à la deuxième interface. L'extractant libère le cation  $M^{n+}$  et réagit avec un proton de la phase aqueuse II. Cette étape régénère le transporteur qui diffuse de nouveau à travers la membrane dans le sens inverse.

L'électroneutralité des différentes phases est maintenue par le mouvement des protons dans le sens opposé. Le flux du métal est couplé au flux des protons, d'où la dénomination « pompe à pH » ; ce mécanisme est le plus utilisé pour transporter des cations métalliques [200].

Suivant les conditions expérimentales, on peut aboutir à une diffusion du métal contre son gradient de concentration ; dans ce cas, le transport est dit actif.

## II. 6. Mécanismes de transport dans les membranes polymères plastifiées

D'après la littérature, différents mécanismes décrivent le transport d'ions métalliques à travers une membrane polymère plastifiée :

- le transport est contrôlé par la diffusion classique du complexe métal-transporteur observée dans les MLS [201, 202] ;
- le transport se fait par sauts de ces ions métalliques d'un site moléculaire à l'autre (fixed-site jumping) selon le mécanisme de la figure II. 16 où le transporteur est présenté comme chimiquement lié dans le cœur du polymère de la membrane [203-205].
- le transport est assuré par sauts de sites mobiles (mobile-site jumping) [206].

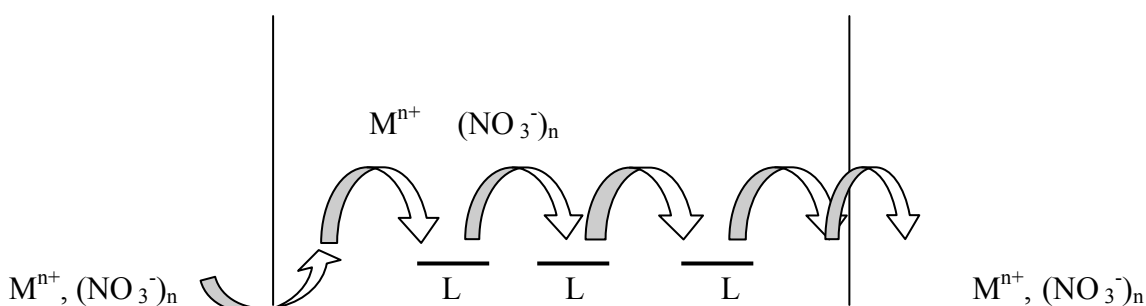
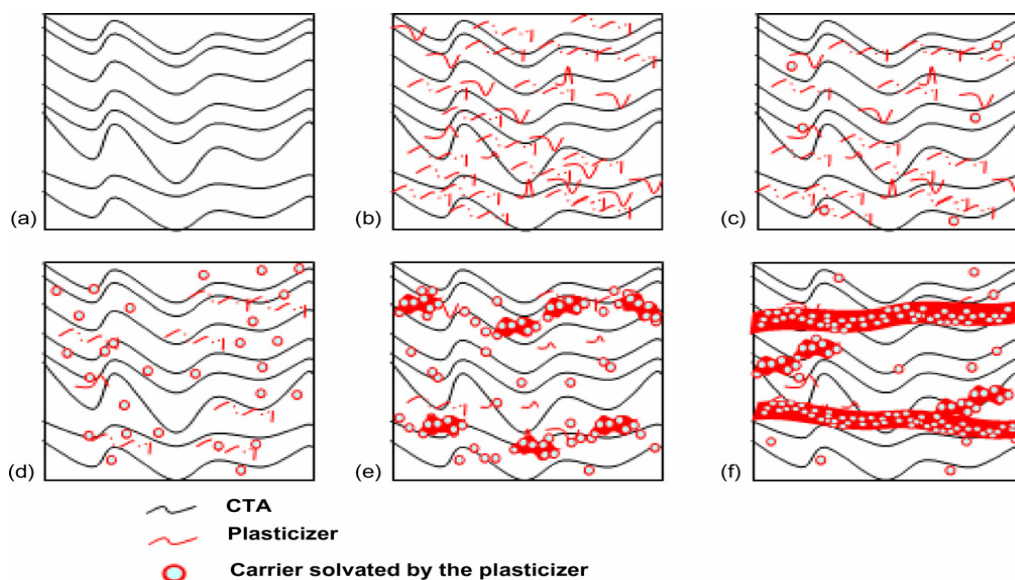


Figure II. 16 : Mécanisme de transport à travers une MPP (à sites fixes).

Récemment, Fondas et coll. [207] ont étudié le transport du Cd(II) et Pt(II) à travers les MPP à base de TAC, élaborées avec l'Aliquat 336 et le Lasaloside A, comme transporteurs respectifs des deux ions métalliques cités. Le mécanisme proposé diffère des trois mécanismes donnés précédemment et est schématisé sur la figure II. 17.



**Figure II. 17 : Mécanisme de transport à travers une MPP basé sur la coalescence de domaines liquides.**

La figure II.17 montre que lorsque la concentration en transporteur augmente, des micro-domaines liquides (où des molécules de transporteur sont solvatées par le plastifiant) coalescent pour former une sorte de réseau de chemins continus qui arrivent à rejoindre les deux interfaces. Un flux significatif n'est obtenu que lorsque ce réseau de chemins de transport est bien défini. Plus les chemins de transport du complexe métal-transporteur à travers la MPP sont courts et bien organisés, plus le flux de transport est important.

Toutes les données présentées ont été interprétées sur la base d'une évolution des interactions chimiques entre les composants de la MPP, conduisant à un phénomène de transition de phase ; cette transition de phase du polymère plastifié dopé avec le transporteur est due à l'augmentation de concentration du transporteur dans les chaînes polymères. La MPP s'organise progressivement comme une MLS à cause de l'amplification d'interactions préférentielles entre le transporteur et le plastifiant.

La conclusion principale tirée de cette étude est que le mécanisme de transport d'ions par sauts entre sites fixes de complexation « fixed-site jumping », classiquement adopté pour les MPP, ne s'applique pas vraiment ici. Ces systèmes semblent plutôt opérer selon un mécanisme basé sur la diffusion du complexe métal-transporteur à travers un milieu liquide organique, où le transporteur est solvaté par le plastifiant.

## II. 7. Conclusion

Cette revue bibliographique montre que les membranes polymères plastifiées (MPP) présentent deux avantages principaux par comparaison aux membranes liquides supportées (MLS). Le premier avantage est la valeur des flux plus élevée pour les MPP que pour les MLS, pour des concentrations élevées en transporteur. Le deuxième avantage d'une MPP est sa stabilité accrue, et donc sa longue durée de vie comparée à la MLS [208-210].

Il a été montré que bien qu'une membrane polymère plastifiée ait une viscosité interne supérieure à celle d'une membrane liquide supportée pour quelques systèmes, les flux à travers les deux types de membranes sont comparables [202].

Dans d'autres cas, des flux plus élevés ont été enregistrés pour les MPP [209, 211, 212]. Un nombre important d'études comparatives sur l'efficacité et la stabilité des membranes polymères plastifiées et des membranes liquides supportées ont été également réalisés [213-215].

Aucun travail relatif au transport des ions métalliques Cu(II), Zn(II) et Cd(II) à travers les membranes d'affinité, avec l'acide 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI) comme transporteur, n'a été signalé dans la littérature. Cependant, le transport des cations métalliques trivalents Fe(III), Al(III) et Cr(III) à travers une membrane liquide supportée, imprégnée par la 3-phényl-4-acyl-5-isoxazolone, a été rapporté par Buonomenna et coll. [138]. L'efficacité de transport obtenue par HPBI est meilleure que celles obtenues pour d'autres transporteurs acyl isoxazolones.

*Chapitre III*

**TECHNIQUES  
EXPÉRIMENTALES**

### **III. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES**

Dans ce chapitre, nous présentons les produits chimiques, le matériel ainsi que les techniques expérimentales d'analyse et de caractérisation employées dans cette étude.

#### **III. 1. Les expériences d'extraction liquide-liquide**

##### **III. 1. 1. Les phases aqueuses et organiques**

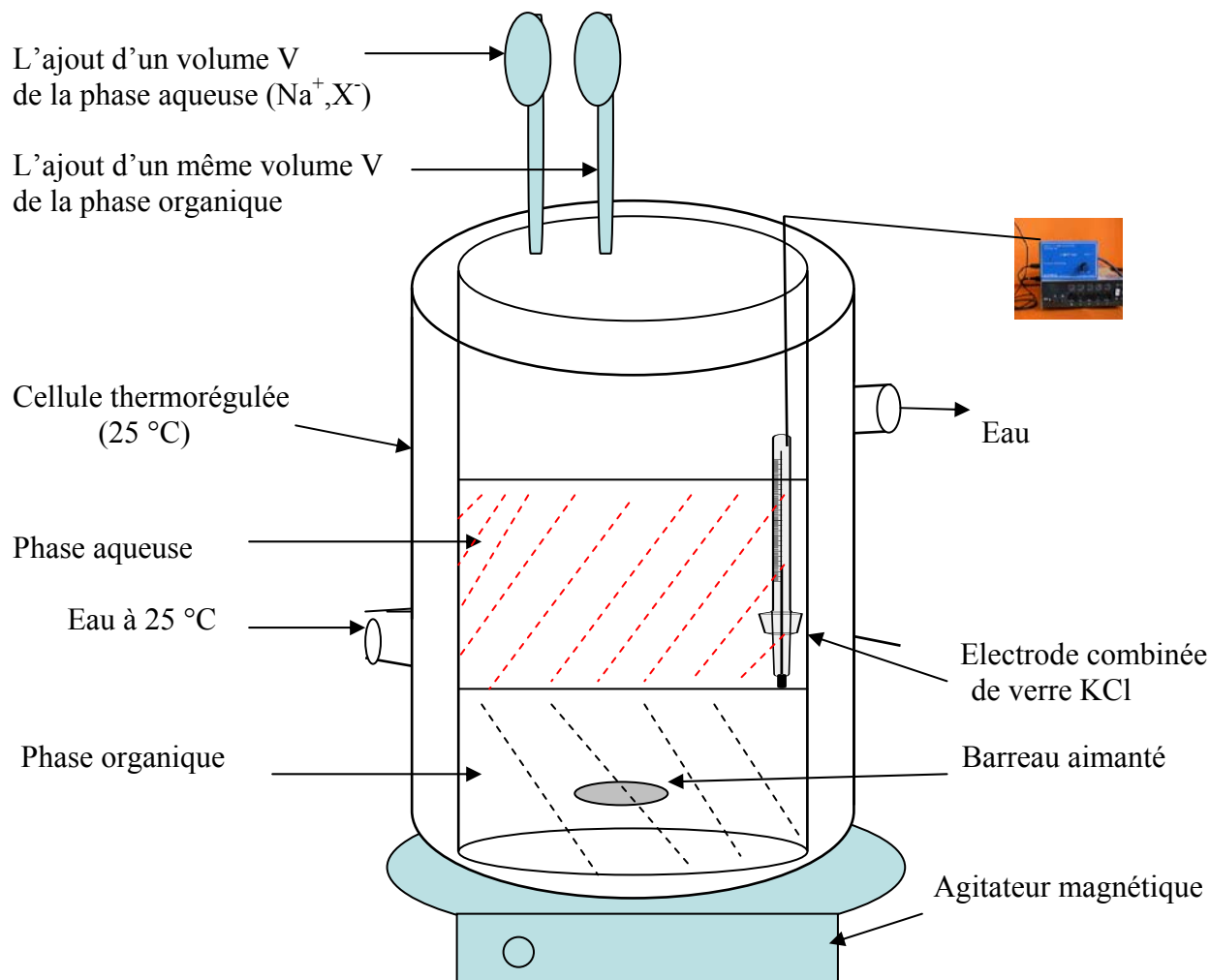
Les phases aqueuses sont des solutions de concentrations initiales entre  $10^{-4}$  M et  $10^{-2}$  M en cuivre, en zinc et en cadmium qui ont été préparées à partir de nitrates de cuivre, zinc et cadmium (produits Fluka). L'acide utilisé est  $\text{HNO}_3$  (produit prolabo). La force ionique du milieu aqueux est de 1M ( $\text{NaNO}_3$  comme sel de fond).

Les phases organiques sont constituées d'un extractant acide HPBI de concentrations variant entre  $10^{-4}$  M et  $10^{-2}$  M, dissous dans le chloroforme. Ce diluant est saturé avec de l'eau avant utilisation pour enlever les produits de stabilisation (exemple méthanol dans le chloroforme).

Le dosage de ces métaux dans les phases aqueuses est effectué directement par spectroscopie d'absorption atomique à flamme air-acétylène. Les phases organiques nécessitent une réextraction avant le dosage, par contact avec une solution d'acide contenant le même anion minéral que celle de la phase aqueuse utilisée pour l'extraction du métal.

##### **III. 1. 2. Description du montage d'extraction liquide-liquide**

Les extractions sont réalisées dans une cellule thermorégulée ( $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 0,1$ ) munie d'un thermomètre de contrôle, d'une électrode combinée de verre et d'un agitateur magnétique comme le montre la figure III.1.



**Figure III. 1 : Schéma de la cellule d'extraction liquide-liquide.**

Dans toutes les expériences, 40 ml de phase organique chargée en extractant et 40 ml de phase aqueuse contenant l'espèce métallique à extraire sont mises en contact par agitation. La durée de l'agitation est de 15 minutes, temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre. La phase organique est préalablement équilibrée avec une phase aqueuse de force ionique 1 M,  $\text{pH} = 1$ , exempte de métal.

Lorsque l'équilibre est atteint, on note le  $\text{pH}$  mesuré, puis l'agitation est arrêtée et la séparation des deux phases est obtenue par simple gravité. Des prélèvements de chaque phase ( $V = 0,5\text{ ml}$ ) sont ensuite réalisés. La concentration du métal en phase aqueuse est déterminée directement après une dilution adéquate ; celle de la phase organique est déterminée après une réextraction du métal par une solution d'acide nitrique 0,1 M.

Plusieurs expériences d'extraction sont effectuées à différentes valeurs de pH de la phase aqueuse. Elles sont réalisées en utilisant la même solution aqueuse, pour laquelle on fait varier à chaque nouvelle expérience la valeur du pH par ajout d'un volume  $V_b$  d'une base ayant la même concentration en anion minéral que la phase aqueuse de départ.

Pour garder les volumes des deux phases égaux, un même volume  $V_b$  de phase organique est ajouté à cette dernière phase ; cela permet aussi de garder la concentration de l'agent extractant HL, quasiment constante après chaque opération d'extraction. Les résultats obtenus par le biais de ces expériences d'extraction vont permettre de déterminer les constantes d'extraction des différents métaux et les stœchiométries des complexes formés.

### III. 2. Réalisation des expériences de transport des ions métalliques à travers les membranes d'affinité

Dans toutes les expériences de transport, les solutions aqueuses ont été préparées à partir des sels de nitrates de cuivre, de zinc et de cadmium (produit Fluka) dans de l'eau bidistillée. L'acide minéral utilisé est  $\text{HNO}_3$  (produit prolabo).

#### III. 2. 1. Produits chimiques

Les produits chimiques et les réactifs utilisés dans l'extraction et le transport des ions métalliques à travers les membranes d'affinité sont consignés dans le tableau III. 1.

Composés	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur	Pureté (%)
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	241,60	Fluka	99
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297,47	Fluka	99
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	308,47	Fluka	99
$\text{NaNO}_3$	84,99	Labosi	99
$\text{NaOH}$	40,00	Prolabo	99
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	74,10	Fluka	96
$\text{HNO}_3$	63,01(d=1,4)	Prolabo	65
$\text{HCl}$	36,01(d=1,19)	Prolabo	36

Tableau III. 1 : Liste des composés minéraux utilisés.

### III. 2. 1. 1. Sels métalliques

Les métaux cuivre, zinc et cadmium étudiés sont parmi les métaux qui sont les plus utilisés dans l'industrie et font partie des polluants importants de l'environnement. Le cuivre et le zinc sont à de faibles concentrations des oligo-éléments non toxiques à l'être humain et indispensables à la vie et au développement des végétaux. Par contre, le cadmium fait partie, avec le mercure et le plomb, des trois éléments (triades) les plus toxiques pour l'être humain, les écosystèmes et la nature.

#### III. 2. 1. 1. 1. Le cuivre

Le cuivre est l'élément le plus connu et utilisé par les humains depuis l'antiquité, parce qu'il existe parfois dans la nature sous forme de métal très stable et directement utilisable. Cependant, il existe surtout sous forme de minéraux de cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), de malachite [ $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ] et les principaux minerais de cuivre sont les sulfures, les oxydes et les carbonates.

Les applications du cuivre sont très répandues dans l'industrie pour la production de fil électrique, la fabrication des alliages laiton et bronze [216], comme catalyseur dans l'industrie chimique, comme fongicide et agent antimicrobien dans la préparation des pesticides, en plomberie, en particulier pour l'élimination des mercaptans dans le raffinage du pétrole.

Le cuivre peut se présenter sous trois états d'oxydation : le cuivre (I), le cuivre (II) et le cuivre (III) qui est une forme instable voir inexistante.

En solution aqueuse, selon le pH, la température, la présence d'anions tels que  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  et de complexants organiques, le cuivre se trouve principalement sous la forme de Cu(II). L'ion cuivre (I) à l'état libre existe en solution aqueuse seulement en concentrations extrêmement faibles. Les seuls sels du cuivre (I), stables dans l'eau, sont les sels insolubles comme le chlorure et le cyanure [217]. Les sels nitrate, chlorure et sulfate de cuivre (II) sont solubles dans l'eau à des valeurs de pH faibles. Par contre, le carbonate, l'hydroxyde, l'oxyde et le sulfure de cuivre (II) sont peu solubles, en particulier à un pH égal ou supérieur à 7. Dans les eaux à forte concentration en  $\text{CO}_2$ , le cuivre précipite sous la forme de carbonate.

Pour cela, le cuivre et ses composés sont très répandus dans l'environnement, fréquemment dans les eaux superficielles et même dans les eaux souterraines, à des concentrations supérieures à la dose de 5 mg/l, considérée comme étant non toxique. Il est bien connu que le cuivre est un élément essentiel de l'alimentation des mammifères ; il intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques. Une carence en cuivre (moins de 2 mg/jour) s'accompagne d'anémie nutritionnelle, notamment chez les nourrissons. Par contre, l'absorption de doses supérieures à 15 mg/l de cuivre a des effets nocifs sur la santé.

### III. 2. 1. 1. 2. Le zinc

Le zinc est présent dans l'écorce terrestre, principalement sous forme de sulfure (blende), accessoirement sous d'autres formes telles que la smithsonite ( $\text{ZnCO}_3$ ), l'hémimorphite ( $\text{Zn}_4[(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7]\text{H}_2\text{O}$ ), ou l'hydrozincite ( $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ). Il provient également des minerais de plomb dans lesquels il est toujours associé au cadmium.

Le zinc est un élément qui rentre dans la composition de plusieurs produits industriels (pigments, peintures, caoutchouc, piles, produits pharmaceutiques, insecticides etc.).

Les eaux de surfaces ne contiennent, en général, que de très petites quantités et dans les eaux de ruissellement, il est rejeté par le lessivage des toitures, de la corrosion des canalisations et par l'usure des pneumatiques automobiles.

En milieu aqueux, le zinc existe dans l'eau sous la forme de zinc (II) comme ion hydraté ( $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ ), zinc complexé par les complexants organiques (acides fulviques et humiques), zinc adsorbé sur de la matière solide, oxydes de zinc, etc.

La spéciation du zinc dans l'eau est un phénomène très complexe qui dépend de nombreux facteurs abiotiques tels que le pH, la quantité de matière organique dissoute, le potentiel rédox etc. Le chlorure de zinc, le nitrate de zinc et le sulfate de zinc sont très solubles dans l'eau, mais ils peuvent s'hydrolyser en solution pour former un précipité d'hydroxyde de zinc, sous conditions réductrices. Un pH faible est nécessaire pour maintenir le zinc en solution. Les émissions atmosphériques du zinc sont d'origine anthropique.

Le zinc est un oligo-élément le plus abondant chez l'être humain ; sous sa forme métallique, il présente une faible toxicité. Par contre, certains de ces composés (oxyde et chlorure) sont très toxiques pour l'homme. Les effets gênants du zinc se manifestent par un goût déplaisant qu'il procure à l'eau potable à partir de 5mg/l et une intoxication aigue chez l'homme qui se traduit par des troubles digestifs.

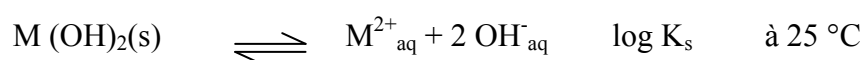
Pour les végétaux et les micro-organismes, la toxicité se manifeste à partir de 1mg /l et se traduit par une diminution de la photosynthèse des végétaux. Les normes internationales indiquent une limite maximale en zinc de 5 mg/l.

### III. 2. 1. 1. 3. Le cadmium

Le cadmium constitue la principale impureté de la métallurgie du zinc et du plomb. Il trouve des applications dans les domaines de l'industrie des peintures, des pesticides et des plastiques comme colorant et fixateur. Dans l'industrie automobile, il rentre dans la fabrication de câbles, de roulements à billes, de batteries, d'accumulateurs et de pneus. Il est également présent dans le charbon et le pétrole dont la combustion contribue fortement à son accumulation un peu partout dans l'environnement.

Les divers composés du cadmium présentent des effets toxiques très variables selon leur solubilité et, donc, leur facilité d'assimilation par l'organisme. Ainsi, le chlorure de cadmium, soluble, apparaît plus toxique que le sulfure de cadmium très insoluble. Le principal danger du cadmium réside dans son effet cumulatif ; il peut entraîner, notamment, des lésions des tissus rénaux, se traduisant par une protéinurie, ainsi qu'une pathologie osseuse dénommée "maladie d'Itaï-Itaï".

En solution aqueuse, les ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  à l'état libre peuvent être présents seulement à des valeurs de pH inférieures aux valeurs du pH de précipitation des ces ions sous forme d'hydroxydes. Les valeurs du pH de début de précipitation des hydroxydes de ces ions ont été ainsi déterminées suivant l'équation :



$$K_s = [\text{M}^{2+}]_{\text{aq}} \times [\text{OH}^{-}]_{\text{aq}}^2 = [\text{M}^{2+}]_{\text{aq}} \times 10^{(-28 + 2 \text{pH})}$$

$$\log K_s = \log [\text{M}^{2+}]_{\text{aq}} - 28 + 2 \text{pH}$$

$$\text{pH} = 1/2 \log K_s - 1/2 \log [M^{2+}]_{\text{aq}} + 14$$

$$K_s [\text{Cu}(\text{OH})_2] = 5,6 \cdot 10^{-20} \text{ à } 25 \text{ °C}$$

Pour  $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}} = 10^{-4} \text{ M}$ , le pH de début de précipitation est de 6,374.

$$K_s [\text{Zn}(\text{OH})_2] = 10^{-17} \text{ à } 25 \text{ °C}$$

Pour  $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{aq}} = 10^{-4} \text{ M}$ , le pH de début de précipitation est de 7,5.

$$K_s [\text{Cd}(\text{OH})_2] = 1,2 \cdot 10^{-14} \text{ à } 25 \text{ °C}$$

Pour  $[\text{Cd}^{2+}]_{\text{aq}} = 10^{-4} \text{ M}$ , le pH de début de précipitation est de 9,03.

### III. 2. 1. 2. Transporteur

La 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI) utilisée dans ce travail est un transporteur acide échangeur de cations de masse molaire  $M = 265,27 \text{ g/mol}$ . Nous l'avons préparé dans notre laboratoire en suivant la méthode décrite par Jensen [218] ; cette méthode sera développée dans le chapitre suivant.

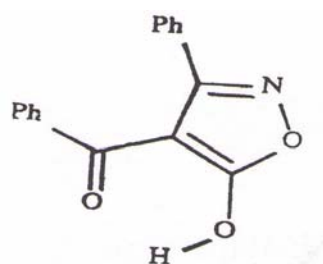


Figure III. 2 : Structure chimique de la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI).

### III. 2. 1. 3. Solvants et plastifiants

Le solvant utilisé est le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ), fourni par Fluka qui a une masse molaire de  $119,38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , de densité 1,47 (20 °C), de viscosité de 0,59 mPa.s, de température d'ébullition de 61 °C, de constante diélectrique ( $\epsilon = 4,8$ ) et sa solubilité dans l'eau est de 8 g/l à 20 °C.

Nous avons utilisé aussi le 2-nitro phényl octyl éther (NPOE) et le dodecyl nitro phényl éther (DNPE) comme diluants dans les membranes liquides supportées (MLS) et plastifiants dans les membranes polymères plastifiées (MPP).

### III. 2. 1. 3. 1. Le 2-nitro phényl octyl éther (NPOE)

Le 2-nitro phényl octyl éther ( $C_{14}H_{21}NO_3$ ) est un liquide jaunâtre (produit de Fluka) qui a une masse molaire de  $251,33 \text{ g.mol}^{-1}$ , sa densité est de  $1,041$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), une viscosité de  $12,8 \text{ mPa.s}$  et une température d'ébullition de l'ordre de  $197\text{-}198 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Ce solvant 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, aisément, le transporteur et le complexe (métal-transporteur) formé à l'interface (phase d'alimentation-membrane).

C'est l'un des solvants et plastifiants le plus utilisé pour la conception des membranes d'affinité incorporant un complexant spécifique. Il présente un grand pouvoir solubilisant, son coefficient de distribution entre une phase organique, l'octanol, et une phase aqueuse est largement en faveur de la phase organique ( $\log K_d = 5,90$ ) [219].

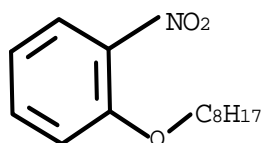


Figure III. 3 : Formule chimique du 2-nitrophényl octyl éther (NPOE).

### III. 2. 1. 3. 2. Le dodecyl nitro phényl éther (DNPE)

Le dodecyl nitro phényl éther de formule chimique ( $C_{18}H_{29}NO_3$ ) est aussi un produit de Fluka, c'est un liquide jaunâtre qui présente une densité de  $0,999$  ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ), une viscosité de  $9,8 \text{ mPa.s}$ , une constante diélectrique ( $\epsilon = 15,4$ ), une masse molaire de  $307,41 \text{ g.mol}^{-1}$  et une température d'ébullition de l'ordre de  $218 \text{ }^\circ\text{C}$ .

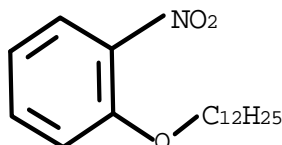


Figure III. 4 : Formule chimique du dodecyl nitro phényl éther (DNPE).

### III. 2. 1. 4. Matrices polymères

Nous avons utilisé deux types de matrices polymères pour réaliser les membranes liquides supportées et les membranes polymères plastifiées.

#### III. 2. 1. 4. 1. Supports polymères des MLS

Les supports utilisés pour la préparation des membranes liquides supportées sont des films en polypropylène de type Celgard (Celgard 2500 et Celgard 2400 fournis par Hoescht celanese, chascotte NC), de différentes caractéristiques physiques comme elles sont mentionnées dans le tableau III. 2.

Support	Porosité (%)	Dimension effective de pore ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )
Celgard 2500	45	0,075	$25 \pm 2,5$
Celgard 2400	38	0,02	25

Tableau III. 2 : Caractéristiques physiques des supports utilisés.

#### III. 2. 1. 4. 2. Supports polymères des MPP

Le triacétate de cellulose (TAC) est utilisé comme matrice polymère pour préparer une membrane polymère plastifiée. Le TAC est un produit de Fluka présentant une solubilité de 0,1 g dans 10 ml de chloroforme ; sa structure chimique est représentée sur la figure III. 5.

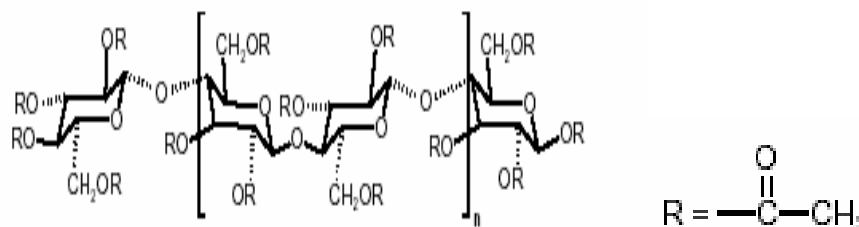


Figure III. 5 : Formule chimique du triacétate de cellulose (TAC).

### III. 2. 2. Elaboration des membranes

Deux types de membranes ont été élaborés : les membranes liquides supportées (MLS) et les membranes polymères plastifiées (MPP).

#### III. 2. 2. 1. Elaboration d'une membrane liquide supportée

Les membranes liquides supportées (MLS) ont été préparées selon la méthode par immersion simple, le support est immergé dans la phase organique dans une boîte de pétri et sous une cloche à température ambiante pour des durées de temps variables (1h, 2h, 6h, 12h, 24h, 48h, 72h), selon le test à réaliser. Il est ensuite immédiatement placé dans la cellule de transport. Un temps d'imprégnation de 24 heures est nécessaire pour laisser diffuser la solution organique dans les pores du support ; un temps d'imprégnation long (plus d'un mois) du support Celgard donne un phénomène de dégradation.

#### III. 2. 2. 2. Elaboration d'une membrane polymère plastifiée

Pour l'élaboration d'une membrane polymère plastifiée (MPP), nous avons adopté le protocole de Sugiura, décrit par White et coll. [220, 221, 206] qui est le suivant :

- dissolution d'une masse de 0,05 g de TAC dans 10 ml de chloroforme ;
- après un temps d'agitation de 5 heures, ajout sous agitation d'une quantité donnée de plastifiant et de transporteur ;
- la solution ainsi obtenue est ensuite versée dans une boîte de Pétri en verre de 9 cm de diamètre ; la boîte de Pétri est déposée sur un support de façon à ce qu'elle soit parfaitement horizontale ;
- évaporation lente du solvant pendant 24 heures, la membrane ainsi obtenue à la surface de la boîte de Pétri est enlevée délicatement après ajout d'une goutte d'eau bidistillée en s'aidant d'un cutter et d'une pince à membrane, puis séchée avec un 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.

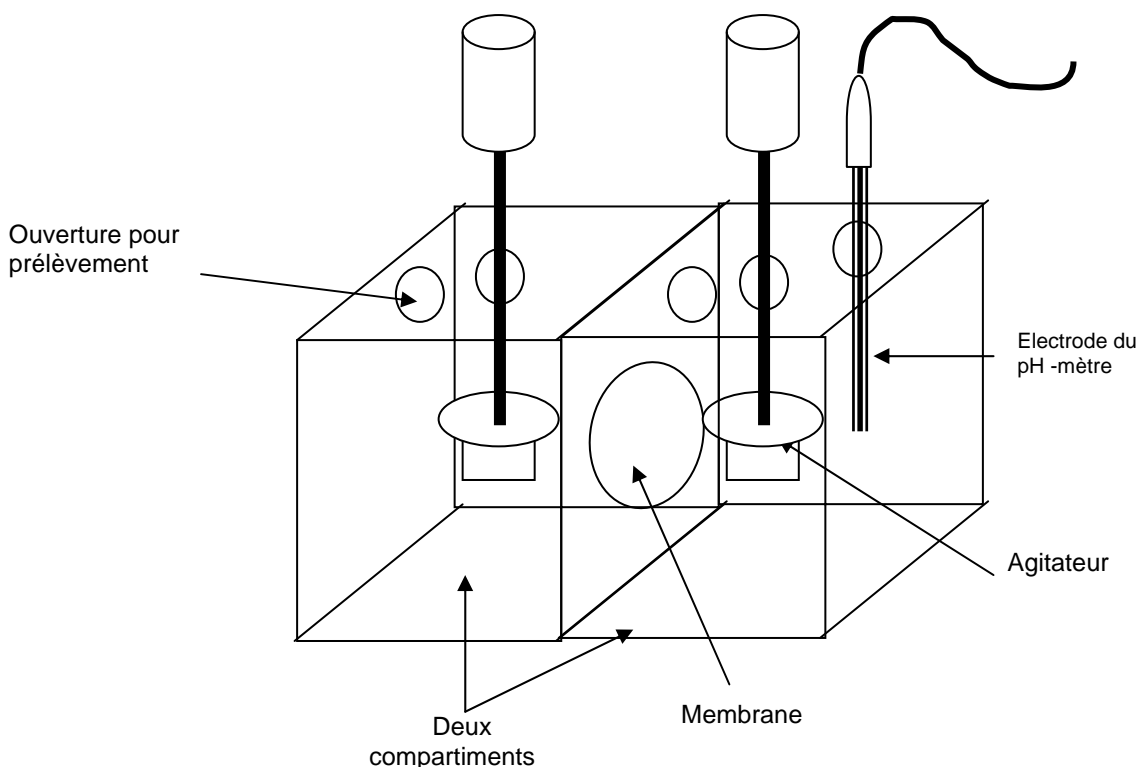
Les quantités adéquates déterminées des deux constituants pour obtenir une membrane homogène sont de 0,05 g de TAC et de 0,2 ml de plastifiant.

L'épaisseur du film ainsi obtenu est mesurée à l'aide d'un micromètre digital (Mitutoyo) avec 0,1  $\mu$  de précision, elle est de 50  $\mu$ m.

### III. 2. 3. Cellule de transport

Les expériences de transport sont réalisées dans une cellule en téflon représentée sur la figure III. 6. Ce dispositif est constitué de deux compartiments (la phase d'alimentation et la phase réceptrice) de volumes respectifs de 200 ml et d'une ouverture circulaire de 1 cm de rayon entre les deux compartiments.

L'agitation des solutions est réalisée grâce à des moteurs électriques reliés à des générateurs de tensions variables et munis d'agitateurs en baguettes de verre. La vitesse d'agitation des deux solutions est fixée à 600 tours/mn. La cellule est ensuite placée dans une enceinte thermostatée à 25°C.



**Figure III. 6 : Schéma de la cellule de transport des ions métalliques en utilisant des membranes MLS et MPP.**

Après imprégnation, le support microporeux est placé entre les deux joints ; puis, par simple serrage, l'ensemble support-joint-cellule est maintenu fixe. Après avoir mis en place les agitateurs, les phases aqueuses (alimentation et réceptrice) sont introduites et agitées. Le temps  $t = 0$  correspond au démarrage de l'agitation. La surface active de la membrane est égale à  $3,2 \text{ cm}^2$ .

Le pH des solutions aqueuses a été mesuré par un pH-mètre de type WTW 526. Des échantillons de 0,5 ml sont prélevés dans chaque compartiment à des intervalles de temps réguliers puis sont analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique.

### **III. 3. Méthode d'analyse et de caractérisation**

#### **III. 3. 1. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)**

Les métaux Cu(II), Zn(II) et Cd(II) étudiés ont été dosés par spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme air-acétylène à l'aide d'un appareil SHIMADZU AA-6800.

- **Principe**

L'élément à doser, présent en solution sous forme de composés chimiques, est vaporisé dans une flamme. Celle-ci est produite par combustion d'un combustible (acétylène) et d'un carburant (air). Les gouttelettes arrivent au niveau du dard de la flamme où l'énergie libérée par combustion les vaporise et dissocie le composé chimique contenant l'élément.

Le principe de l'analyse par absorption atomique est basé sur l'absorption d'une radiation par les atomes présents dans la flamme. Cette radiation est caractéristique de l'élément à doser et se présente sous forme de raie d'émission. La quantité de radiations absorbées est proportionnelle au nombre d'atomes de l'élément étudié se trouvant devant le faisceau.

L'énergie d'un faisceau électromagnétique traversant la flamme est en partie absorbée par les atomes libres. Cette absorption entraîne une diminution de l'intensité du faisceau électromagnétique transmis. L'absorbance mesurée dépend de la concentration de l'élément dans la solution, donnée par une relation de la forme :

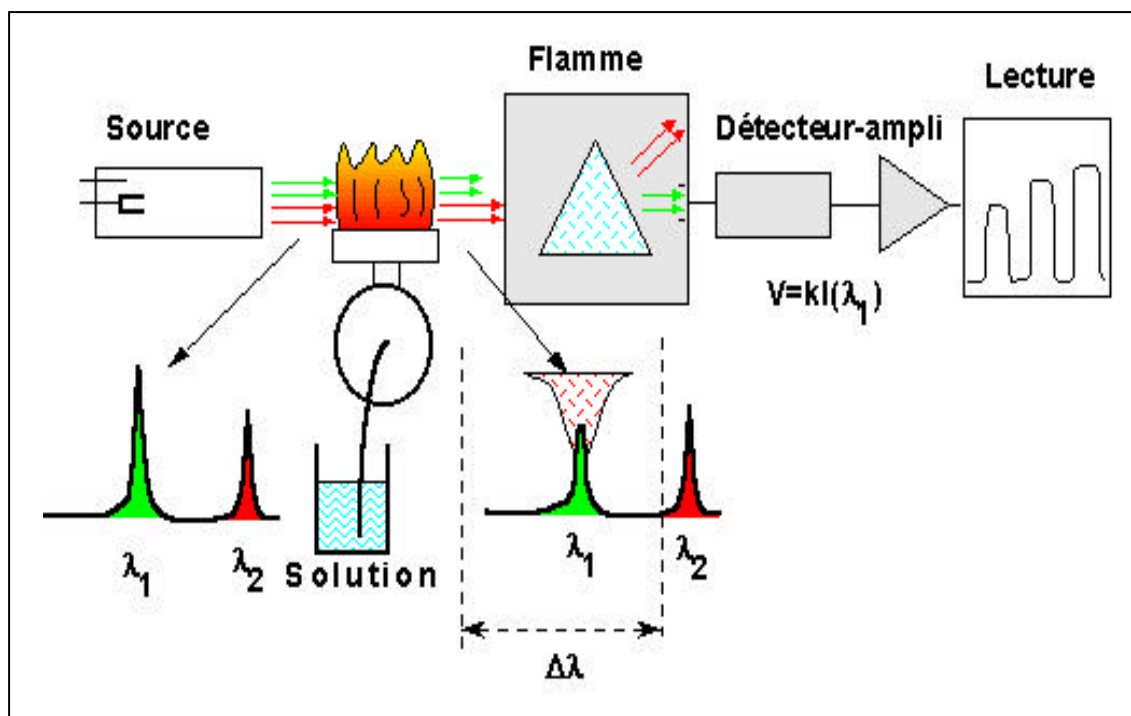
$$\log (I_0/I) = K l C$$

$I_0$  : intensité de la radiation incidente ;

$I$  : intensité de la radiation transmise ;

$l$  : longueur du chemin optique ;

$C$  : concentration de l'élément considéré.



**Figure III. 7 : Représentation schématique du spectrophotomètre d'absorption atomique.**

Toutes les analyses ont été effectuées avec une cathode creuse constituée du métal à doser. Pour doser chaque élément, on doit se rapporter aux conditions spectrales du dosage des métaux, qui sont résumées dans le tableau III. 3 [222].

Eléments		Domaine de linéarité [µg/ml]	Longueur d'onde [nm]
Cuivre	Cu	0,04 – 07,0	324,7
Zinc	Zn	0,01 – 02,0	213,9
Cadmium	Cd	0,01 - 01,2	228,8
Sodium	Na	0,01 – 0,10	589,5

**Tableau III. 3 : Conditions standards d'analyse en spectrométrie d'absorption atomique.**

### III. 3. 2. Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Visible)

Le domaine du visible et de l'UV a été très étudié, s'il est indispensable pour une approche expérimentale de la nature de la liaison, il est pauvre en information structurale. Son emploi est de plus en plus réservé à l'analyse quantitative via la loi de Beer-Lambert.

#### *Loi de Beer-Lambert*

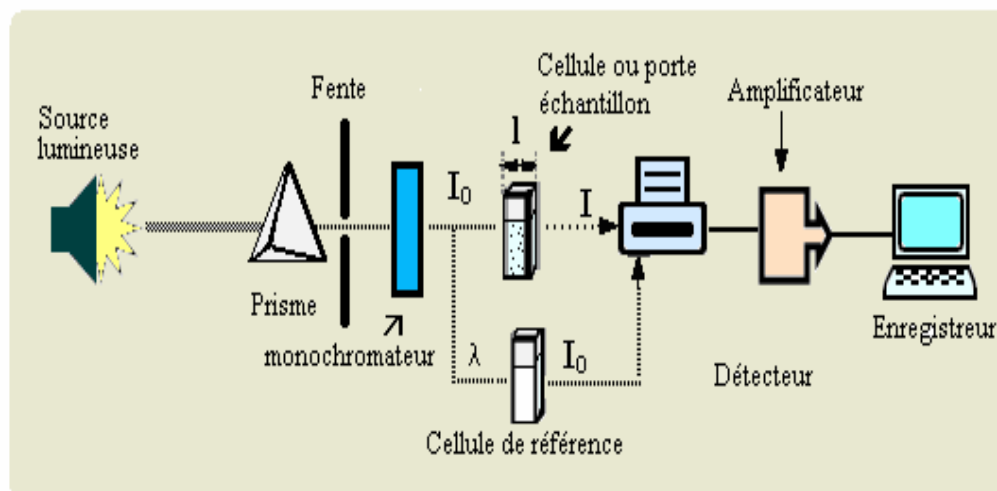
$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

Diagram illustrating the Beer-Lambert Law equation  $A = \epsilon \cdot l \cdot c$  with labels for each variable:

- $A$ : absorbance
- $\epsilon$ : coefficient d'absorption molaire ou (coefficient d'extinction molaire) ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}$ )
- $l$ : longueur de la cuve (cm)
- $c$ : concentration de l'échantillon ou de la substance dans la solution (mol/l)

Le domaine concerné s'étend de 800 à 80 nm. Le visible va de 800 (rouge) à 400 (bleu) nm, l'UV proche de 400 à 200 nm et l'UV lointain de 200 à 80 nm.

La spectroscopie UV-Visible est basée sur l'absorption d'une énergie élevée ( $\lambda = 200 - 800$  nm) permettant aux électrons de valence des atomes et des molécules de passer d'un état fondamental à un état excité (transitions électroniques). Le principe de fonctionnement de l'appareil UV-Visible est donné sur la figure III. 8.



**Figure III. 8 : Représentation schématique d'un appareil UV-Visible.**

Le coefficient de partage de l'extractant HPBI entre une phase organique (chloroforme) et une phase aqueuse a été déterminé par spectrométrie dans le visible à 322 nm. Le spectromètre utilisé est un appareil à balayage de type Shimadzu (UV 1601 PC).

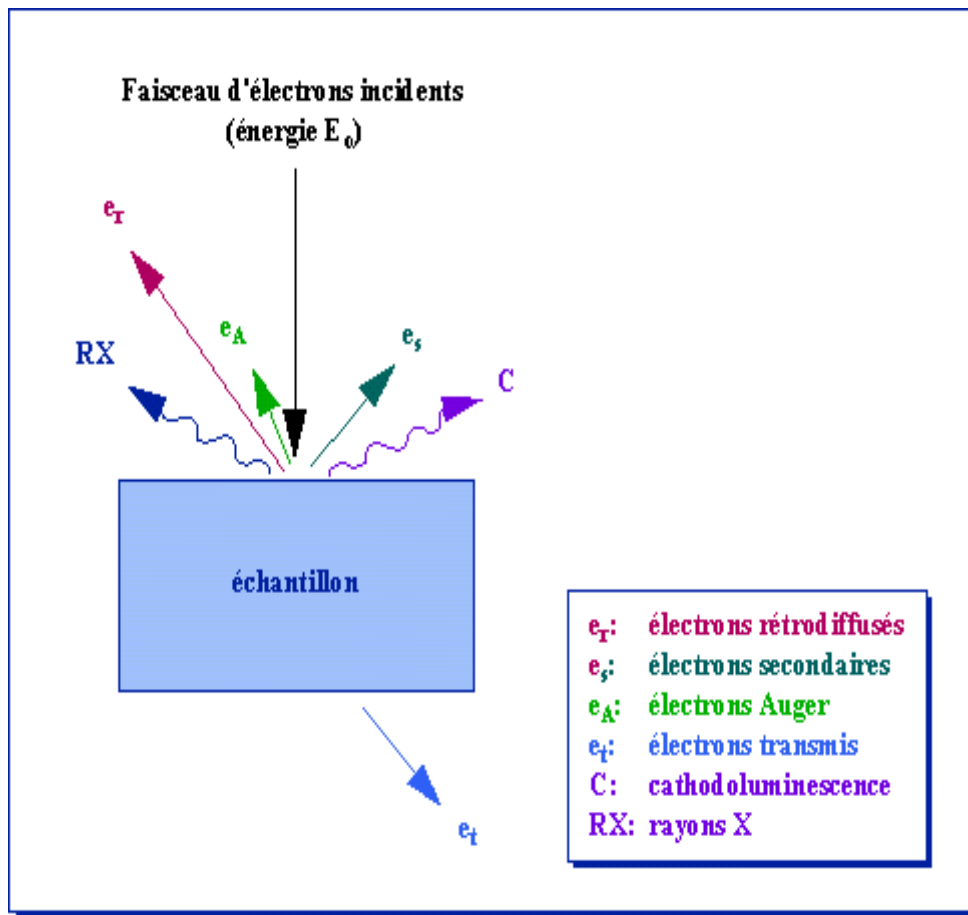
### III. 3. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La connaissance détaillée de la nature physique de la surface du solide est d'une importance capitale dans de nombreux domaines. La microscopie optique est la méthode classique fournissant ce type d'informations, elle conserve une grande utilité dans l'étude des surfaces. Néanmoins, la résolution de la microscopie optique est limitée et la microscopie électronique à balayage est une technique de plus haute résolution.

- **Principe**

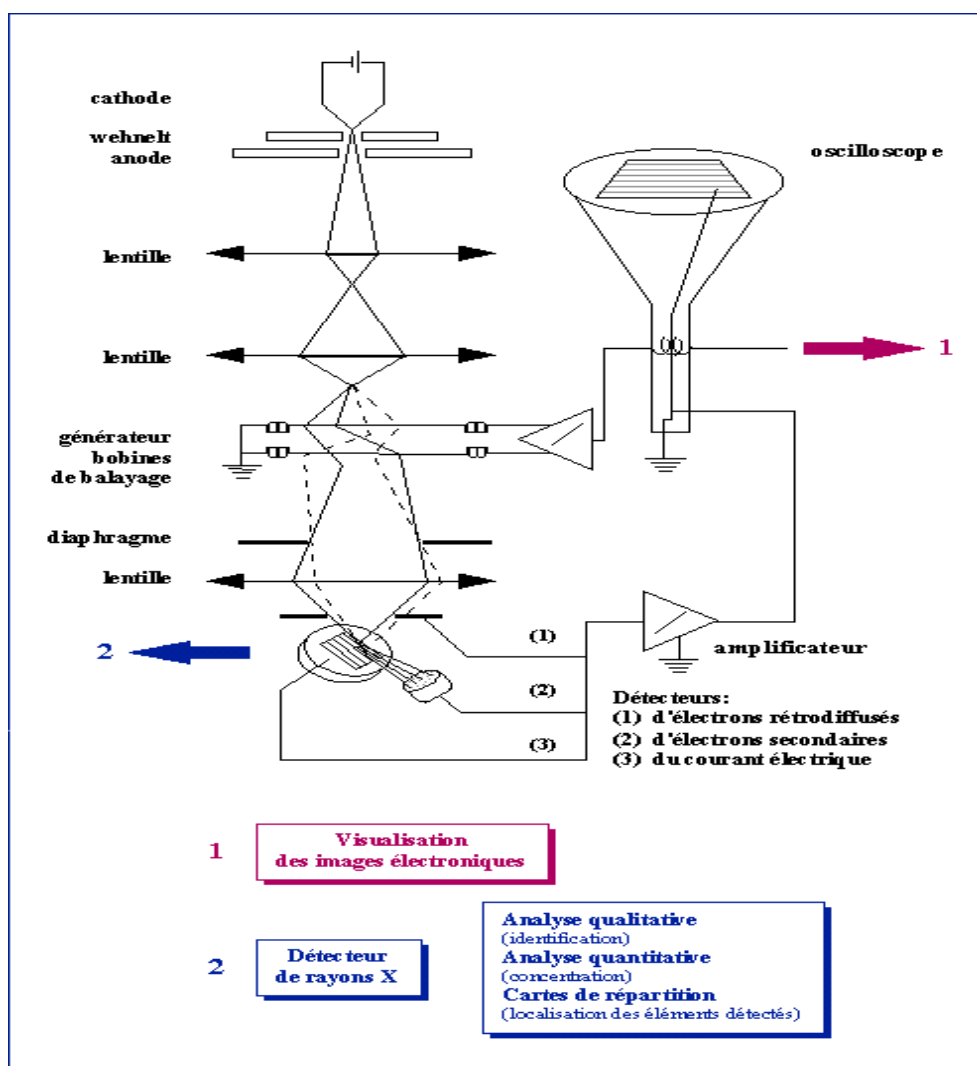
Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (Figure III. 9, III. 10) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.



**Figure III. 9 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.**

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.



**Figure III. 10 : Représentation schématique d'un MEB.**

La microscopie électronique à balayage est une technique qui permet de visualiser la morphologie de la surface et l'homogénéité de la membrane.

Les membranes élaborées ont été scannées à l'Institut Européen des Membranes de Montpellier (France) avec un microscope électronique à balayage type Scanning Electron Microscope (HITACHI S-4500) qui peut atteindre une résolution de 1,5 nm. L'échantillon membranaire est placé sur un plot, qui, avant d'être introduit dans la chambre à vide du microscope, subit une étape de métallisation. En effet, on dépose, par pulvérisation cathodique, une fine couche conductrice de platine à la surface de l'échantillon membranaire afin d'éviter la formation de charges électrostatiques gênantes pour la caractérisation.

### III. 3. 4. Spectroscopie infrarouge (IR)

C'est une technique d'analyse qualitative ; elle est l'une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles permettant d'identifier les groupements caractéristiques d'une substance donnée.

Le domaine infrarouge se subdivise en trois régions : l'infrarouge proche (IRP: 13333-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), l'infrarouge moyen (IRM : 4000-700  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'infrarouge lointain (IRL: 700-10  $\text{cm}^{-1}$ ).

Il existe deux sortes de spectromètre IR : le spectromètre à balayage et le spectromètre à transformée de Fourier.

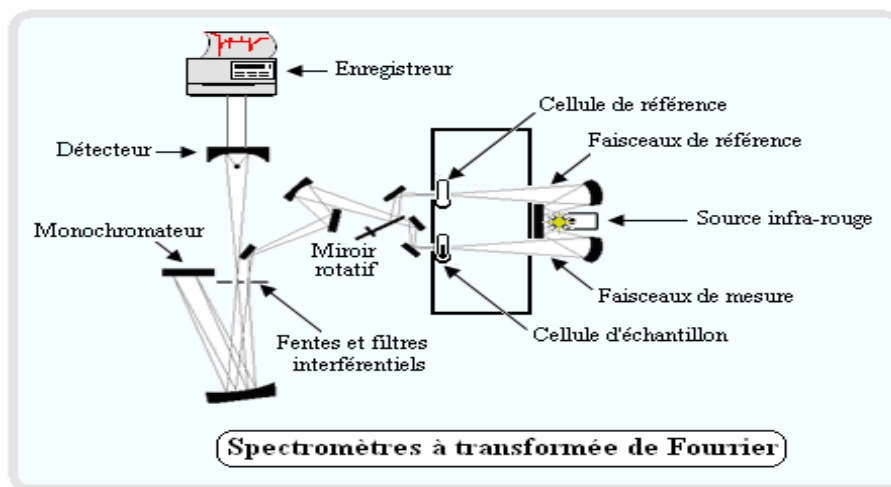
- Un spectromètre IR à balayage s'agit du modèle le plus classique, semblable aux spectrophotomètres utilisés en spectroscopie UV-Visible.
- Un spectromètre IR à transformée de Fourier (IRTF) est identique à un spectromètre à balayage ; le système dispersif est remplacé par un interféromètre (de Michelson) dont la position est ajustée par laser.

Ils sont composés des éléments suivants : source, échantillon, système dispersif, détecteur. Globalement, pour les deux types de spectromètres, les sources et les détecteurs peuvent être les mêmes.

La spectroscopie infrarouge permet de déterminer la structure du transporteur HPBI à l'état solide et liquide et de faire une mise au point sur l'existence des formes tautomères de HPBI en solution.

Dans une seconde étape, la spectroscopie FTIR permet de décrire, par une analyse fine des spectres, les interactions chimiques éventuelles qui découleront de l'utilisation conjointe de la matrice polymère, du plastifiant, du solvant et du transporteur.

Schématiquement, cet appareil se présente ainsi :



**Figure III. 11 : Représentation schématique du spectromètre Infrarouge.**

Pour déterminer les groupements fonctionnels de la molécule de HPBI, des spectres IR sont enregistrés sur un appareil de type BIO-RAD FTS 165 entre  $4000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  par les pastilles de KBr.

### III. 3. 5. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

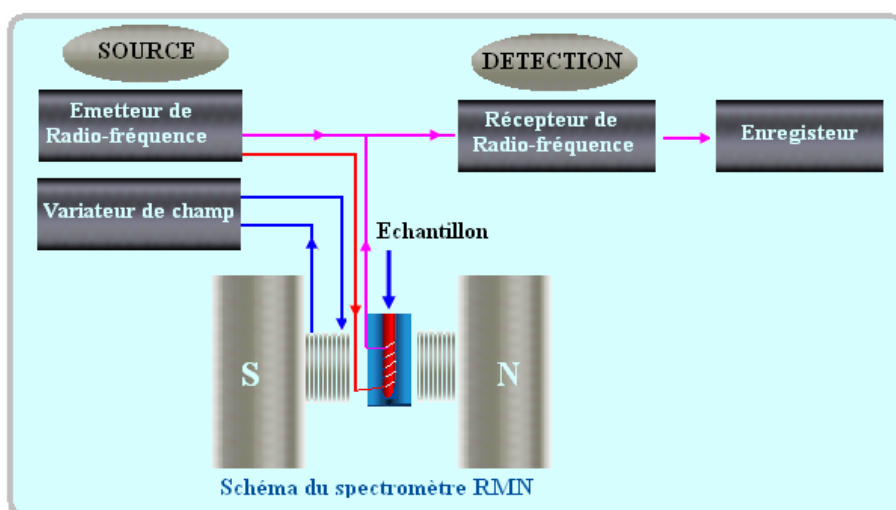
La spectrophotométrie de RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) est une méthode spectroscopique récente (1950-1960) qui est très utile pour l'identification et l'analyse des composés organiques, elle donne des renseignements sur le squelette hydrocarboné. Elle est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques ; elle s'appuie sur l'existence de moments magnétiques nucléaires que possèdent certains éléments. Un champ magnétique  $B_0$  appliqué à un ensemble de spins nucléaires conduit à une orientation de ceux-ci et à une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du système de spins. Les fréquences de résonance dépendent de l'orientation de  $B_0$ .

La RMN a un grand intérêt en chimie organique ; elle est adaptée à l'étude des composés amorphes; c'est une méthode d'analyse quantitative, elle donne la proportionnalité directe de l'intensité du signal au nombre de noyaux contribuant et des informations structurales du noyau étudié. Les principes de cette forme de spectroscopie sont tout à fait simples. Les noyaux de certains types d'atomes se comportent comme de petits aimants et s'orientent lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique.

- **Principe**

Les spectromètres sont équipés d'un intégrateur qui traduit cette surface en une courbe, dite courbe d'intégration dont le tracé correspond aux pics d'absorption.

L'échantillon à analyser est mis en solution dans un solvant deutéré ( $^2\text{D}$ ), un isotope de l' $^1\text{H}$  présentant un spin nucléaire égal à un. Ce solvant, généralement du chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ), est normalement invisible en RMN du proton, puisque le deutérium a une fréquence de résonance bien différente de celle de l'hydrogène. Cet échantillon est placé dans un tube en verre qui est mis au centre d'une antenne radio (bobine magnétique). La fréquence de cette antenne est calée sur la fréquence des noyaux à étudier (protons ou carbones). On envoie alors un pulse de cette fréquence et on observe de suite après les fréquences émises de manière oscillante par l'échantillon. Lorsque l'on soustrait à cette réponse la fréquence d'origine, les différences observées sont des ondes audio de l'ordre du kilohertz. Ces signaux sont convertis et enregistrés à l'aide d'un enregistreur.



**Figure III. 12 : Représentation schématique d'un appareil RMN.**

La RMN du  $^1\text{H}$  peut être relativement rapide (ordre d'idée : 2 min) et permet une analyse quantitative aisée. Grâce à l'interprétation de la nature des massifs obtenus (multiplets) et à la connaissance empirique des déplacements chimiques des protons présents dans chaque groupement fonctionnel, il est possible de déterminer la structure développée de toutes les molécules organiques par application d'un raisonnement logique simple.

La RMN du  $^{13}\text{C}$  permet de retrouver tous les carbones de la molécule grâce, là aussi, à la connaissance empirique des déplacements chimiques des carbones faisant partie de divers groupements fonctionnels. Les appareils récents permettent d'obtenir rapidement les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , ceux-ci avec ou sans découplage du proton.

Les spectres RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$  obtenus ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER 300 MHz.

### III. 3. 6. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire consiste à établir la formule brute d'un composé chimique. Elle détermine le nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote contenus dans une molécule du composé. Le nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène contenus dans une molécule organique est déterminé par le dosage du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau formée lors de la combustion de l'échantillon, effectué dans une bombe à oxygène. La méthode de Kjeldahl donne le nombre d'atomes d'azote dans un composé en le décomposant au moyen d'acide sulfurique concentré et chaud. Les ions ammonium formés sont dosés par une réaction acide-base.

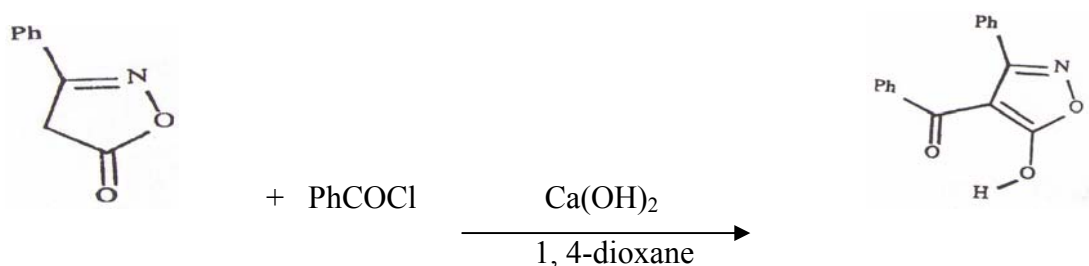
*Chapitre IV*

**SYNTHÈSE  
ET CARACTÉRISATION  
DE LA 3-PHÉNYL-4-  
BENZOYLISOXAZOL-5-ONE  
(HPBI)**

## IV. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE HPBI

### IV. 1. Préparation de la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI)

La molécule extractante utilisée dans ce travail est la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one, notée (HPBI). C'est un extractant acide que nous avons préparé selon la méthode décrite par Jensen [218], préconisée pour la préparation des pyrazolones. Cette méthode consiste à faire réagir une quantité de chlorure de benzoyle adéquate sur le noyau de base isoxazolone en présence de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dans la 1,4-dioxane, selon la réaction suivante :

3-phénylisoxazol-5-one ( $\text{H}_2\text{PI}$ )

3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI)

L'attaque du chlorure de benzoyle sur le noyau isoxazolone s'opère, vraisemblablement, sur l'oxygène du groupe cétone et sur le carbone adjacent. Le pKa de la 3-phénylisoxazol-5-one ( $\text{H}_2\text{PI}$ ) = 6,07.

#### IV. 1. 1. Mode opératoire

Dans un ballon bicol de 500 ml, muni d'un réfrigérant protégé par un tube à  $\text{CaCl}_2$  et d'un agitateur, 7,5 grammes de 3-phénylisoxazol-5-one ( $\text{H}_2\text{PI}$ ) (Aldrich) sont dissous dans 80 ml de 1,4-dioxane par chauffage doux (à  $50^\circ\text{C}$ ) dans un bain d'huile, et auquel on ajoute 6,90 grammes de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Aldrich) en suspension.

Après une demi-heure de chauffage, à l'aide d'une ampoule à brome, on ajoute à cette solution chaude, lentement, goutte à goutte pendant une heure, 13,1 grammes de chlorure de benzoyle (Fluka) tout en maintenant l'agitation. Le mélange peut prendre en masse si la vitesse d'agitation est grande.

Le mélange est ensuite maintenu à 80-90°C, pendant deux heures sous agitation constante. La réaction conduit à la formation d'une pâte solide. On laisse refroidir, et on ajoute 150 ml d'acide chlorhydrique HCl 1 M et 150 ml de toluène. On agite pendant 30 minutes pour obtenir la mise en solution de la pâte: la phase organique qui contient le produit recherché et une fraction du noyau de base H<sub>2</sub>PI est rouge, tandis que la phase aqueuse est légèrement colorée.

Après séparation des deux phases à l'aide d'une ampoule à décanter, la phase organique est récupérée, puis filtrée sur un verre fritté. Cette phase organique est mise en contact avec un même volume d'eau distillée dans un bécher de 500 ml. Tout en agitant et en contrôlant le pH par une électrode de verre combinée, on ajuste le pH de la solution aqueuse à pH = 5 par ajout de NaOH 1 M. Les deux phases sont séparées, puis le pH de la phase aqueuse est ramené à environ 1 où le produit final recherché HPBI précipite. Après floculation et filtration, le produit est séché sous vide à température ambiante.

Le rendement du produit de couleur jaune obtenu est de 80 % (8,2 g), son point de fusion 153°C, sa masse molaire M = 265,27 g/mole correspondant à la forme céto-énolique de HPBI.

Les atomes O6 et O8 interviennent vraisemblablement dans la complexation des cations métalliques (Figure IV. 1).

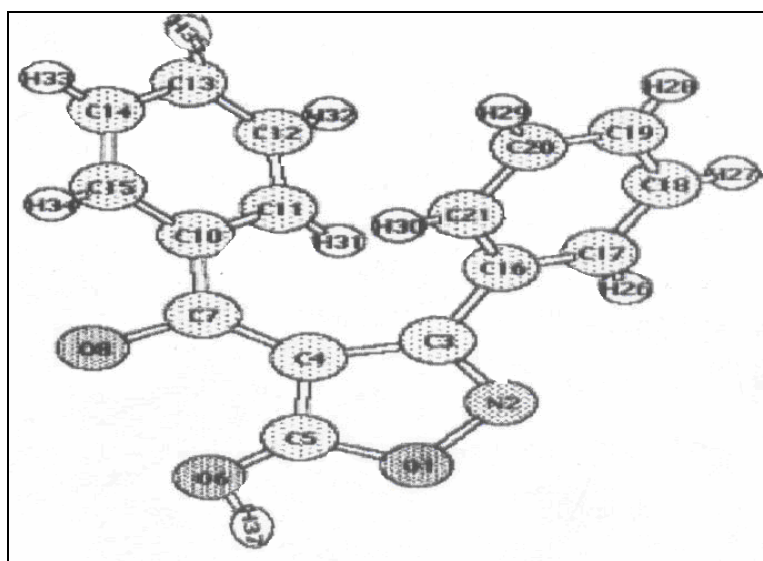


Figure IV. 1 : Structure moléculaire de HPBI.

## IV. 2. Partition entre phases liquides et dissociation de HPBI

Dans un processus d'extraction par solvant, un extractant acide chélatant ou non, est caractérisé par le rapport de sa constante de partage sur sa constante d'acidité ( $K_d \cdot K_a^{-1}$ ).

La distribution de HPBI entre deux phases liquide-liquide non miscibles, est caractérisée par les trois équilibres fondamentaux suivants :

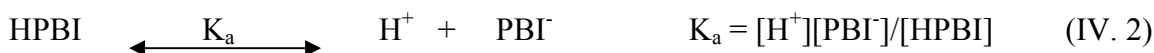
- **L'équilibre de partage**

Supposons que l'extractant se trouve en phase organique sous forme moléculaire HPBI lequel, en présence d'une phase aqueuse, se partage entre les deux phases, l'équilibre est défini par la constante de partage  $K_d$  :



- **L'équilibre de dissociation acide**

Dans la phase aqueuse, l'extractant se trouve sous forme dissociée :



$K_a$  est la constante de dissociation acide.

- **L'équilibre d'association en phase organique**

Un autre équilibre doit être considéré en phase organique. Lorsque celle-ci est constituée d'un solvant apolaire, peu basique et peu solvantant, il y a formation de polymères d'extractants.



$K_n$  est la constante d'agrégation.

On appelle coefficient de distribution de l'extractant :  $d$ , le rapport de la concentration de l'extractant sous toutes ses formes en phase organique, à sa concentration sous toutes ses formes en phase aqueuse.

$$d = [\text{HPBI}]_{\text{Tot, org}} / [\text{HPBI}]_{\text{Tot}} \quad (\text{IV. 4})$$

En remplaçant  $[\text{HPBI}]_{\text{Tot, org}}$  et  $[\text{HPBI}]_{\text{Tot}}$  par leurs expressions,  $d$  devient :

$$d = [\text{HPBI}]_{\text{org}} + 2 [(\text{HPBI})_2]_{\text{org}} + \dots + n [(\text{HPBI})_n]_{\text{org}} / [\text{HPBI}] + [\text{PBI}^-] \quad (\text{IV. 5})$$

En divisant par  $[\text{HPBI}]$ , le coefficient de distribution est :

$$d = \left( K_d + \sum_2^n n K_n K_d [(\text{HPBI})_{\text{org}}]^{n-1} \right) [1 + (K_a / [\text{H}^+])]^{-1} \quad (\text{IV. 6})$$

Pour des faibles concentrations en extractant HPBI, on peut négliger la formation d'agrégats en phase organique, le coefficient de distribution de l'extractant, s'exprime ainsi:

$$d = K_d [1 + (K_a / [\text{H}^+])]^{-1}$$

$$\log d = \log K_d - \log (1 + (K_a / [\text{H}^+]))$$

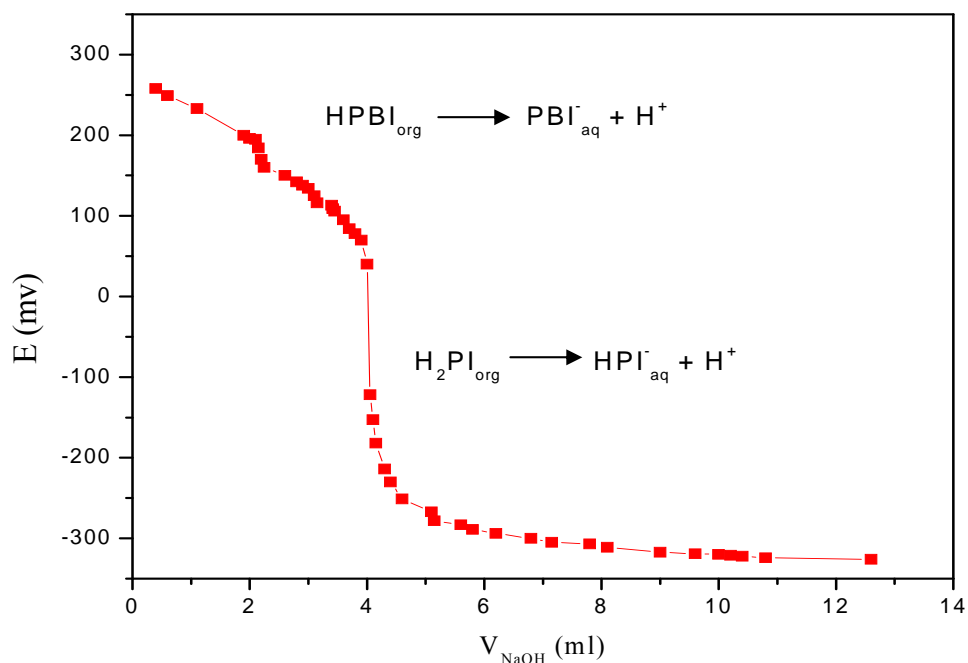
dans le domaine où  $[\text{H}^+] \ll K_a$ , le coefficient de distribution  $d$ , sous forme logarithmique, s'écrit :

$$\log d = \log (K_d / K_a) - \text{pH} \quad (\text{IV. 7})$$

#### IV. 2. 1. Titration de HPBI en système biphasique

La titration est réalisée comme pour le dosage d'un acide par une base forte en phase aqueuse homogène ; on met en contact 20 ml d'une solution aqueuse de  $\text{pH} = 2$  et de force ionique 1M ( $\text{NaNO}_3 = 1\text{M}$ ) et 20 ml d'une solution organique de HPBI 0,01M/  $\text{CHCl}_3$  non miscible à l'eau. Les deux solutions sont placées dans une cellule thermorégulée à 25 °C. Le mélange agité est dosé par une solution de soude de composition adéquate pour maintenir la force ionique constante et égale à 1M. Le pH est mesuré à l'aide d'un millivoltmètre équipé d'une électrode de verre et d'une électrode de référence Ag / AgCl combinées.

La courbe de titration de la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one est représentée par la figure IV. 2



**Figure IV. 2 : Courbe de titration de HPBI dans le système biphasique NaNO<sub>3</sub> 1M/HNO<sub>3</sub> à 10<sup>-2</sup> M, [HPBI] = 10<sup>-2</sup> M/CHCl<sub>3</sub>.**

#### IV. 2. 2. Détermination de la constante d'acidité globale de HPBI (pK<sub>A</sub>)

Appelons  $V_{aq}$  le volume total de la phase aqueuse,  $V_{OH}$  le volume de la soude ajouté après la neutralisation de l'acide fort,  $N$  la concentration exacte de la soude et  $V_{org}$  le volume de la phase organique.

$$[PBI^-] = N_{NaOH} \cdot V_{OH} / V_{aq}$$

Si  $[HPBI]_{aq} \ll [HPBI]_{org}$ , et  $K_a$  est suffisamment grand,

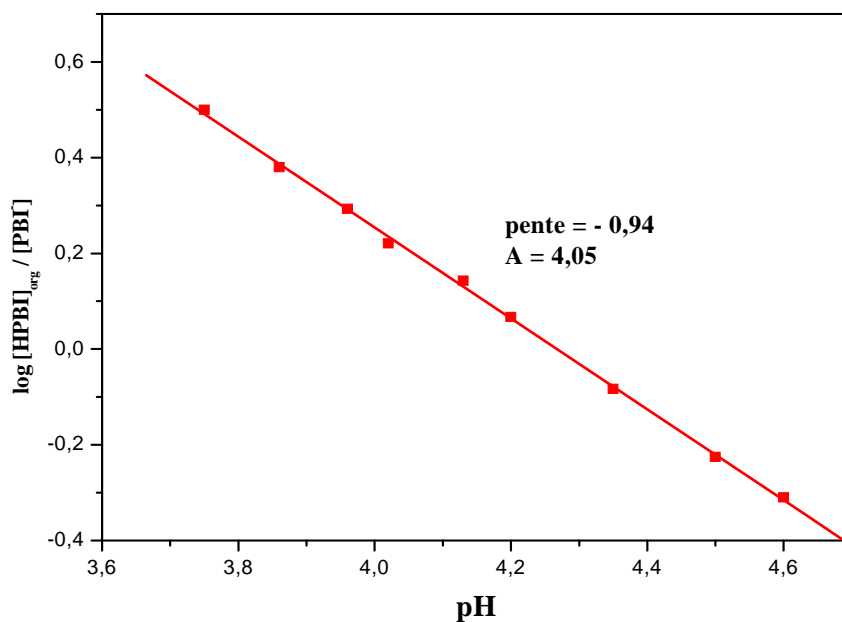
$$[HPBI]_{org} = ([HPBI]_{Tot, org} \cdot V_{org} - N_{NaOH} \cdot V_{OH}) / V_{org}$$

Dans la relation (IV. 7), en remplaçant  $d$  par  $[HPBI]_{org} / [PBI^-]$ , on obtient :

$$\log [HPBI]_{org} / [PBI^-] = \log (K_d / K_a) - pH \quad (IV. 8)$$

Sur la figure IV. 3, la représentation graphique de  $\log [\text{HPBI}]_{\text{org}} / [\text{PBI}]$  en fonction du pH donne une droite de pente  $\approx -1$  dont l'abscisse à l'origine (A) est égale à  $\text{pK}_A = -\log K_a/K_d = 4,05$  où  $K_A$  est la constante de l'équilibre de dissociation globale.

La valeur de la constante de l'équilibre de dissociation globale qui est égale à 4,05 est comparable à celle déterminée par Torkestani et coll. [223] qui est de 4,25.



**Figure. IV. 3 : Variation de la distribution de HPBI en fonction de pH dans le chloroforme.**

#### IV. 2. 3. Détermination du coefficient de partage ( $K_d$ )

L'étude du partage d'un extractant (E) entre deux phases non miscibles doit permettre d'évaluer les pertes en extractant libre dans le cadre d'une extraction liquide-liquide ou d'un transport à travers une membrane d'affinité. L'équilibre est le suivant :

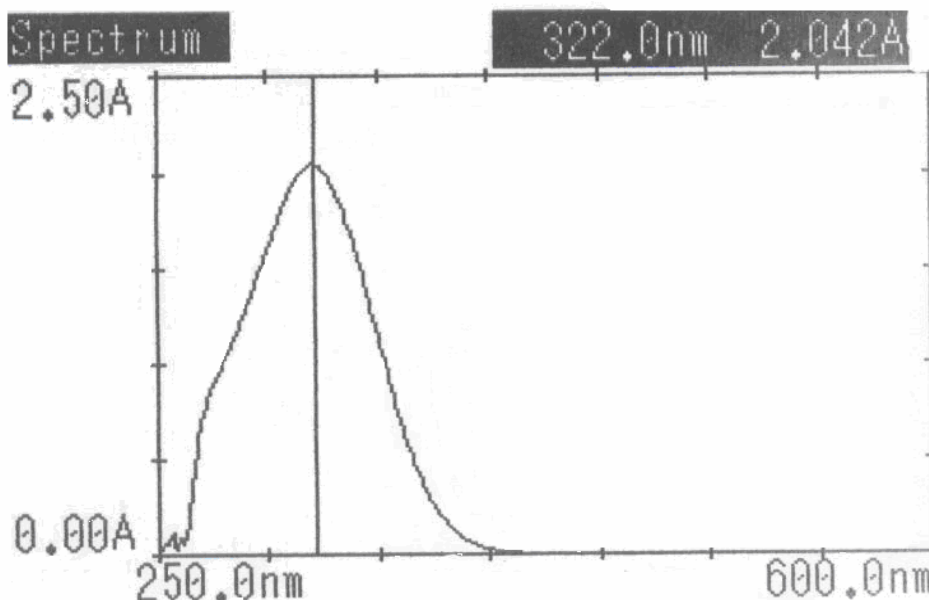


où  $K_d$  est le coefficient de partage de l'extractant.

Cette répartition a une influence directe sur les réactions chimiques se déroulant aux interfaces, sur la complexation-décomplexation du cation métallique et sur la diffusion du métallo-complexe dans la membrane. Il est donc nécessaire de déterminer le coefficient de distribution de HPBI dans les systèmes à étudier.

La répartition de HPBI entre la phase organique et la phase aqueuse a été déterminée par spectroscopie UV-Visible. La longueur d'onde d'absorption  $\lambda$  de HPBI a été mesurée à partir de solutions étalons en extractant à différentes concentrations comprises entre  $10^{-5}$  M et  $10^{-3}$  M dans le chloroforme. La valeur de  $\lambda$  est égale à 322 nm comme le montre la figure IV. 4.

Les expériences sont réalisées par la mise en contact de 5 ml de solution de phase organique contenant HPBI avec 5 ml de solution aqueuse dans un tube en verre fermé et à 25°C. L'agitation des deux phases est assurée par un barreau aimanté pendant 15 minutes, les deux phases sont séparées et la concentration de HPBI est dosée à la longueur d'onde de 322 nm.



**Figure IV. 4 : Longueur d'onde d'absorption de HPBI en UV-Visible.**

La phase organique est composée d'une solution de HPBI de concentrations initiales allant de  $10^{-5}$  M à  $5.10^{-4}$  M dans le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ). La phase aqueuse est constituée d'un sel de fond  $\text{NaNO}_3$  1M dans  $\text{HNO}_3$   $10^{-2}$  M. Le coefficient de partage a été obtenu sur une moyenne de quatre échantillons. Les résultats sont reportés dans le tableau IV.1

Concentration (mol/l)	Absorbance	log K <sub>d</sub>
$10^{-5}$	0,120	2,76
$2.10^{-5}$	0,322	2,72
$10^{-4}$	1,126	2,82
$5.10^{-4}$	3,91	2,75

**Tableau IV. 1 : Détermination du coefficient de partage de HPBI dans  $\text{CHCl}_3$ .**

A partir de ces résultats, on peut déduire la valeur moyenne de ( $\log K_d$ ) qui est de:

$$\log K_d \text{ moyen} = 2,76$$

#### IV. 2. 4. Détermination de la constante d'acidité ( $K_a$ )

D'après la relation (IV. 8),  $pK_A = -\log K_a/K_d$  avec  $pK_A = 4,05$  et  $\log K_d = 2,76$ , la valeur de la constante d'acidité  $pK_a$  dans le chloroforme est de:

$$pK_a = pK_A - \log K_d = 1,29$$

Cette valeur est proche des valeurs données dans la littérature qui sont de l'ordre de 1,30 et 1,40 [224] et de 1,23 (système benzène- $\text{NaClO}_4 = 0,1\text{M}$ ) [23]. Une valeur plus élevée de la constante d'acidité ( $pK_a = 0,87$ ) a été obtenue par T. Odashima et coll. [225] en milieu  $\text{NaCl}$  ; voisine de celles trouvées par M. Boudy et coll. [226] qui sont de  $pK_a = 0,60$  et  $pK_a = 0,77$  en milieu  $\text{HCl}$  et  $\text{HClO}_4$  respectivement.

La valeur élevée de la constante d'acidité ( $K_a$ ) de HPBI est due à la participation de l'hétérocycle à la délocalisation des électrons [37, 40, 227]. Cette propriété est intéressante puisque l'extraction métallique concerne souvent, sur le plan des applications industrielles, soit des milieux plus ou moins acides, comme la lixiviation acide des minerais pour l'élaboration des métaux, soit des solutions de rejets industriels contenant des ions métalliques dans le cadre de leur récupération.

Nous avons cependant tenu à vérifier que le  $pK_a$  mesuré est indépendant de la concentration en HPBI (comprise entre  $10^{-4}$  M et  $10^{-2}$  M), ce qui exclut la formation d'oligomères dans ce domaine de concentration.

Dans le tableau IV. 2, nous avons rapporté les valeurs  $\log K_d$  et de  $pK_A$  obtenues dans ce présent travail que nous avons comparées à celles obtenues par d'autres auteurs.

Diluants	Chloroforme [Cette étude]	Chloroforme [223]	Toluène [223]	1,2dichloroéthane [223]
$\log K_d$	2,76	3,02	2,29	2,86
$pK_A$	4,05	$4,25 \pm 0,03$	$3,52 \pm 0,04$	$4,09 \pm 0,03$

**Tableau IV. 2 : Paramètres de la distribution de HPBI en systèmes liquides biphasiques suivant la nature du solvant.**

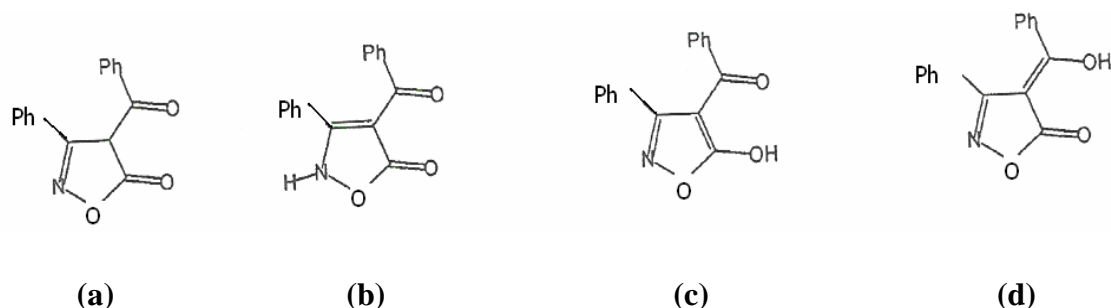
D'après ces résultats, La constante  $K_d$  est plus élevée dans les solvants chlorés :  $\log K_d$  varie de 2,29 (toluène) à 3,02 (chloroforme), ( $\Delta \log K_d = 0,77$ ). Les valeurs de  $\log K_d$  sont respectivement de 3,44 et 3,69 ( $\Delta \log K_d = 0,25$ ) pour l'extractant 1-phényl-3-méthyl-4-benzoyl-5-hydroxy-pyrazolone (HPMBP) [16]. Ceci montre le caractère plus lipophile de HPMBP par rapport à HPBI mais aussi l'interaction plus forte de ce dernier avec le chloroforme caractérisée par un  $\Delta \log K_d$  plus important.

Cette plus forte interaction HPBI- $CHCl_3$  que HPMBP- $CHCl_3$  ne s'explique sûrement pas par l'acidité de HPBI ( $pK_a = 1,29$ ), plus forte que celle de HPMBP ( $pK_a = 3,98$ ) [228, 14] puisque pour l'acétylacétone (HAA),  $\log K_d$  varie de 0,62 (toluène) à 1,37 (chloroforme) malgré sa faible acidité ( $pK_a = 8,99$ ). Peut-être que le faible encombrement des groupes polaires de HPBI et de HAA favorise les liaisons hydrogènes avec le chloroforme.

### IV. 3. Détermination de la structure moléculaire de HPBI

La pureté de HPBI préparé a été contrôlée par microanalyse élémentaire. Des techniques complémentaires, comme l'IR et la RMN du proton et du carbone 13, ont aussi été utilisées pour confirmer la structure moléculaire de HPBI ainsi que la forme tautomère prédominante parmi les deux formes : dicétoniques et céto-énolique de même composition analytique que peut présenter cette molécule en solution (figure IV. 5). D'après Jensen, le solide jaune obtenu dans un solvant non polaire correspond à la forme céto-énolique tandis que celui obtenu dans un solvant polaire de couleur blanche est attribué à la forme dicétonique [218].

G. J. Goetz-Grandmont et coll. [229] ont étudié la structure des acyl-isoxazolones à l'état solide et en solution. Grâce à des études spectroscopiques, ils ont montré que le passage d'une forme à une autre dépend fortement de la polarité du solvant utilisé. En général, les solvants polaires (comme le méthanol, l'éthanol) favorisent les formes dicétoniques (a, b) tandis que les solvants apolaires (comme le chloroforme, le toluène, le benzène) favorisent les formes céto-énoliques (c, d).



**Figure IV. 5 : Formes tautomères de la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI).**

Afin de faire une mise au point sur la structure moléculaire du produit final préparé dans nos conditions expérimentales, nous avons entrepris une analyse physico-chimique de ce produit par les techniques spectroscopiques citées précédemment, en exploitant uniquement les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels de la molécule HPBI.

### IV. 3. 1. Microanalyse élémentaire

Les résultats de la microanalyse élémentaire sont consignés dans le tableau IV. 3, Les pourcentages des valeurs trouvés sont (%) : C : 72,4047 ; H : 4,0968 ; N : 5,2378 et les valeurs théoriques sont : C : 72,4 ; H : 4,18 ; N : 5,28.

Eager 200 Report						
S/W version : 1.04						
Operator ID : CRAISSAC			Company Name : INP-ENSIACET			
Method Name : CHNS			Method File : H192_MTH			
Sample ID : DartiguenaveDKL2 (# 11) Channel : Channel B						
Analysis Type : UnkNown (Area)			Sample weight : .9141			
Chromatogram : C:\MAI03\H192_11.DAT						
Calib. method : using 'K Factors'						
!!! Warning missing one or more peaks.						
Element No	Element %	Ret. Time	Area	BC	Area ratio	K factor
Nitrogen	5.2378	41	88584	FU	32.16407	1850170
Carbon	72.4047	60	2849216	FU	1	4304920
Hydrogen	4.0968	195	463308	RS	6.149724	12371800
Totals	81.7393		3401108			

**Tableau IV. 3 : Résultats de la microanalyse élémentaire.**

A partir des pourcentages de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote obtenus expérimentalement, nous avons déterminé la formule de HPBI qui correspond parfaitement à sa formule brute suivante :  $C_{16}H_{11}O_3N$ , dont la masse molaire est de  $M = 265,27$  g / mole.

### IV. 3. 2. Spectre Infrarouge de la molécule HPBI

Le spectre infrarouge de HPBI à l'état solide jaune a été enregistré entre 4000 et 500  $cm^{-1}$  en utilisant des pastilles solides de KBr (figure IV. 6). Le spectre obtenu présente une bande large intense centrée à 3444,6  $cm^{-1}$  qui correspond, incontestablement, à la vibration OH de la fonction émol liée par liaison hydrogène forte.

Les bandes intenses apparaissant à 1593,1, à 1571,9 et à 1525,6  $cm^{-1}$  correspondent à la vibration de la liaison (C=C) caractéristique des groupes phényles. On observe également l'apparition d'une bande située à 1683,7  $cm^{-1}$  attribuée à une vibration d'élongation du groupe fonctionnel cétone aromatique (C=O) dont le domaine usuel de fréquence se situe entre 1670-1700  $cm^{-1}$ .

La bande à  $1616,2\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison (C=C) caractéristique de l'hétérocycle de HPBI. Les trois bandes d'absorption à  $3057, 2844,8$  et  $2678,9\text{ cm}^{-1}$  sont attribuables à des liaisons (C-H) des aromatiques. La bande à  $2358,8\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de la liaison (C=N).

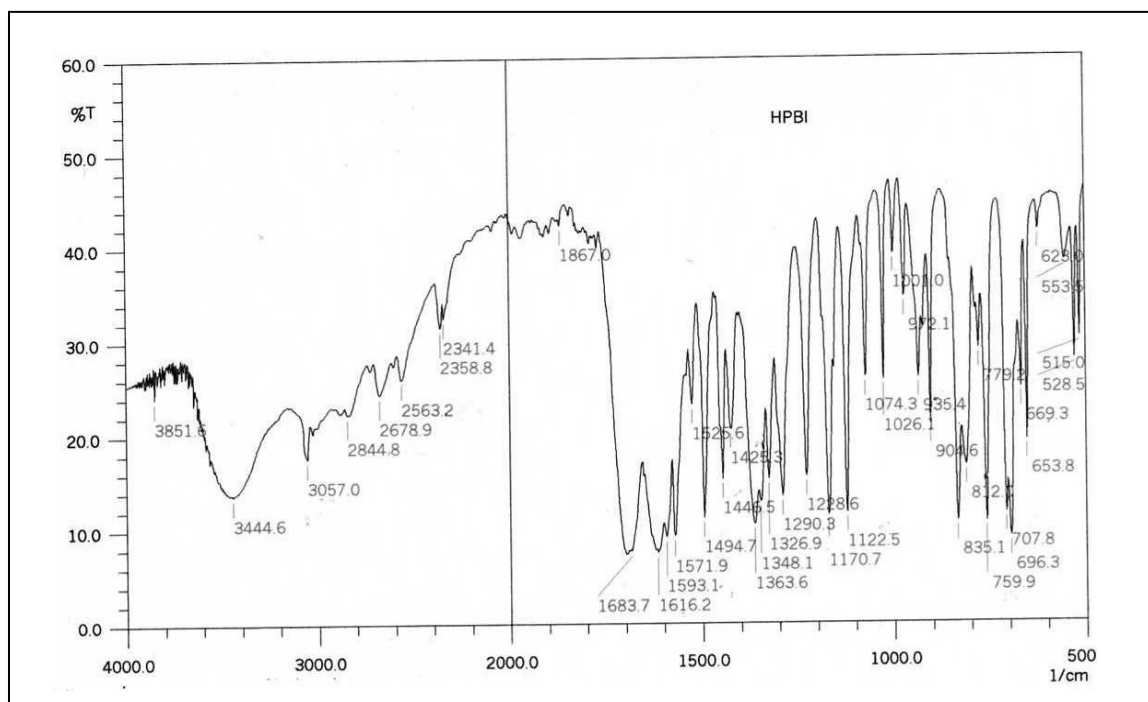


Figure IV. 6 : Spectre IR de la molécule HPBI.

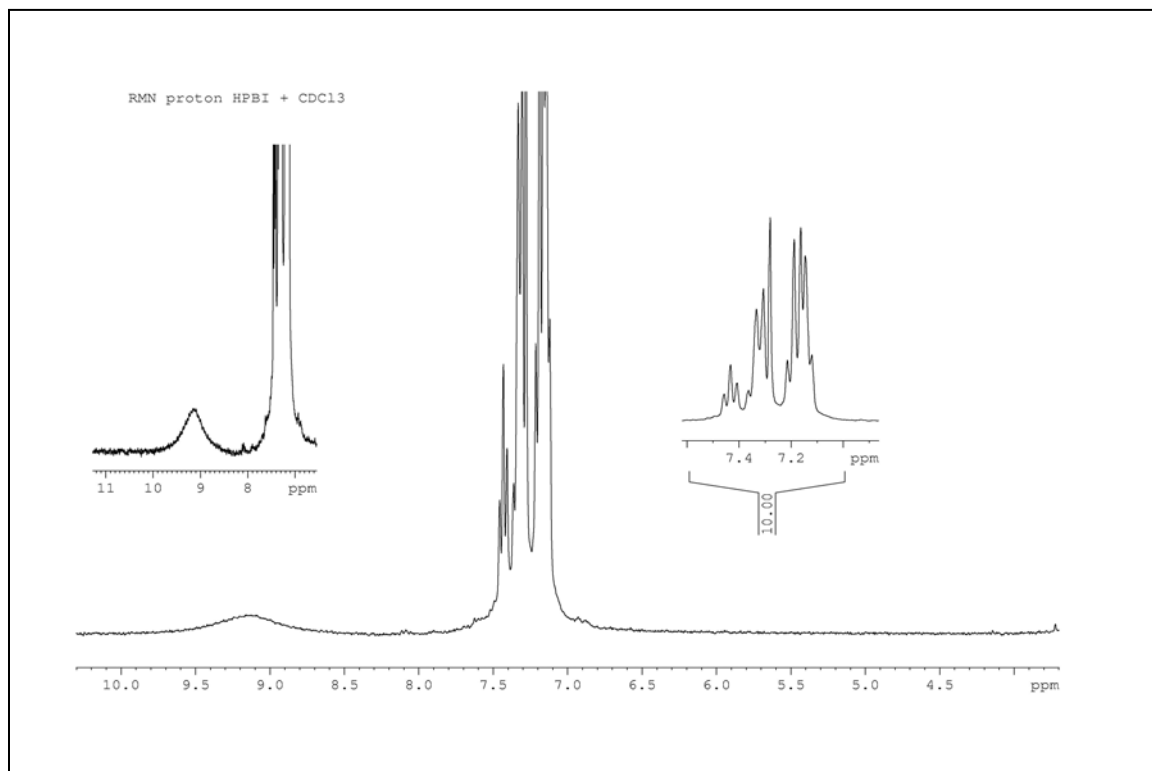
### IV. 3. 3. Spectre RMN de la molécule HPBI

Afin de compléter les informations obtenues par spectroscopie IR et de déterminer la forme tautomère de HPBI en solution, une RMN du produit ( $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ) a été réalisée dans le solvant chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ). Les spectres RMN de HPBI à la concentration de  $0,05\text{ M}$  ont été enregistrés à  $25\text{ }^\circ\text{C}$  sur un spectromètre BRUKER  $300\text{ MHz}$ .

#### IV. 3. 3. 1. RMN du proton $^1\text{H}$ de HPBI

Le spectre RMN du proton de HPBI est reporté sur la figure IV. 7. L'attribution des pics ne présente pas de difficulté majeure ; on observe facilement des pics situés entre  $7,06$  et  $7,45\text{ ppm}$  caractéristiques de signaux de protons aromatiques (multiplet,  $10\text{H}$ ).

Le pic large situé au voisinage de 9,2 ppm correspond au proton hydroxyle (OH) et montre que la molécule HPBI se trouve dans le chloroforme deutéré sous une structure céto-énolique. D'autre part, l'absence d'un signal caractéristique d'un proton H en position C<sub>(4)</sub> (figure IV. 1) de l'hétérocycle exclut la présence de la forme dicétonique et confirme parfaitement la forme céto-énolique obtenue dans notre étude infrarouge et proposée par d'autres auteurs [19, 229].



**Figure IV. 7 : Spectre RMN du proton <sup>1</sup>H de HPBI dans CDCl<sub>3</sub>**

Une RMN du proton a été effectuée en utilisant le D<sub>2</sub>O pour déterminer, de façon évidente, la forme du tautomère de HPBI en solution. Le spectre RMN enregistré en présence de CDCl<sub>3</sub> (figure IV. 7) montre un pic correspondant au proton H de la fonction OH qui apparaît au voisinage de 9,2 ppm et disparaît en présence de D<sub>2</sub>O (figure IV.8). L'apparition d'un pic à 4,75 ppm est caractéristique d'un proton H en position C<sub>(4)</sub> de l'hétérocycle.

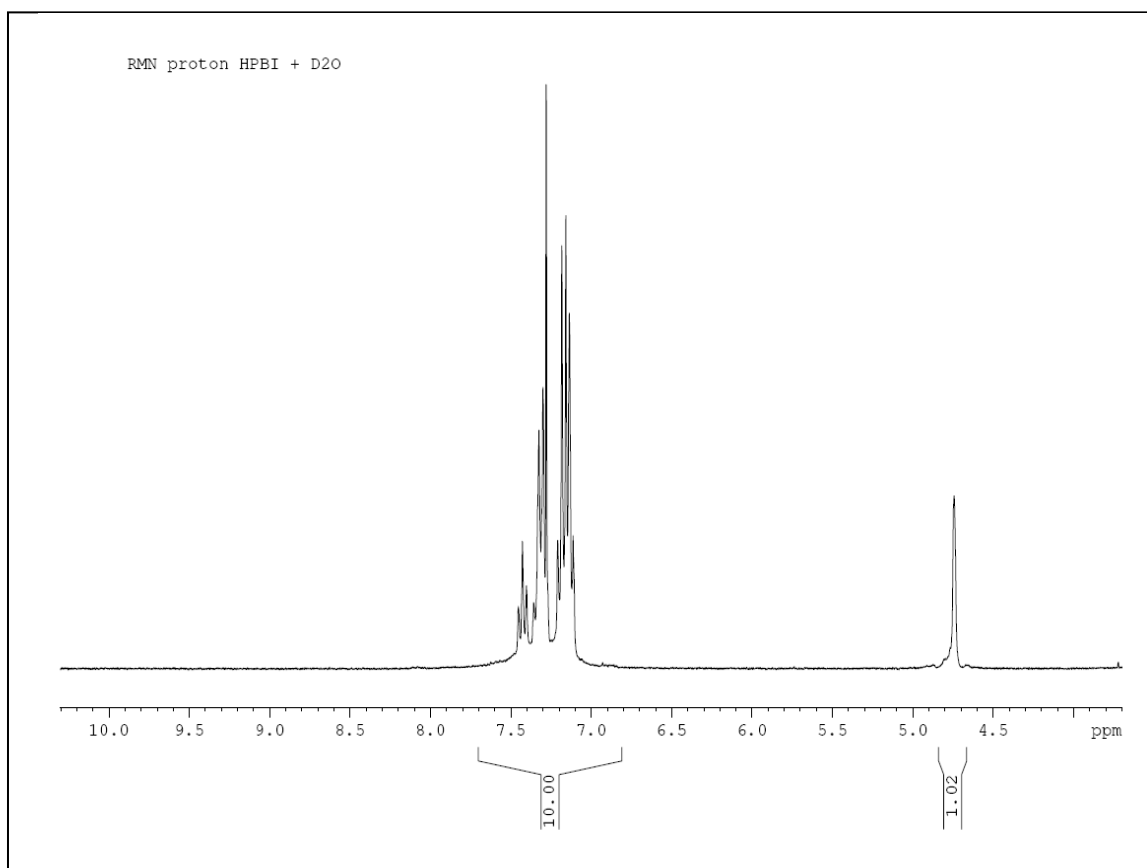


Figure IV. 8 : Spectre RMN du proton  $^1\text{H}$  de HPBI dans  $\text{D}_2\text{O}$

#### IV. 3. 3. 2. RMN du carbone $^{13}\text{C}$ de HPBI

L'analyse du spectre RMN de  $^{13}\text{C}$  (figure IV. 9) montre l'apparition de pics entre 128,71 et 133,9 ppm correspondant aux carbones des cycles aromatiques. Le pic à 178,55 ppm est attribué au carbone qui porte le groupement OH. Le spectre présente un pic à 180,77 ppm correspondant au carbone du groupement carbonyle. Il apparaît aussi un autre pic à 161,82 ppm caractéristique du carbone de la fonction imine ( $\text{C}=\text{N}$ ) de l'hétérocycle.

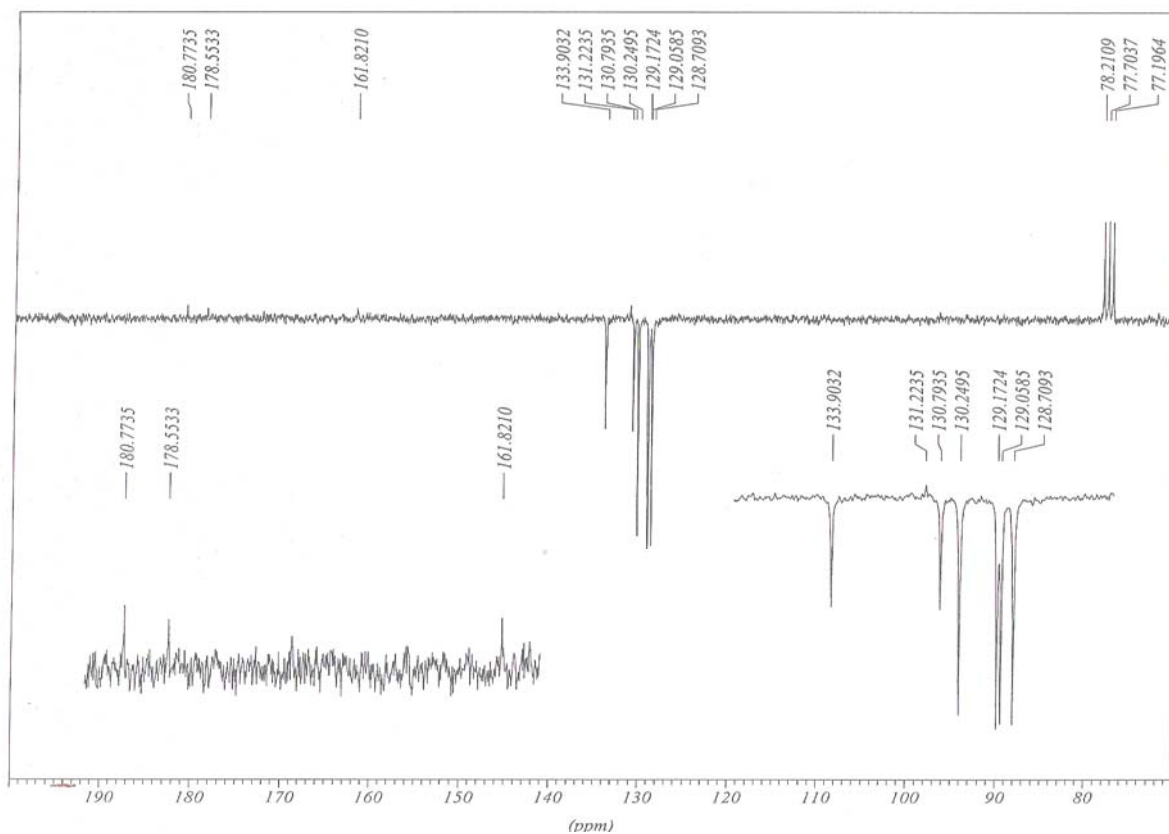


Figure IV. 9 : Spectre RMN du carbone  $^{13}\text{C}$  de HPBI.

Les résultats obtenus confirment, de façon claire, que la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI) à l'état solide et dans un solvant apolaire se présente sous la seule forme céto-énolique à liaison hydrogène intramoléculaire qui donne à la molécule une structure chélate conjuguée (figure IV. 10).

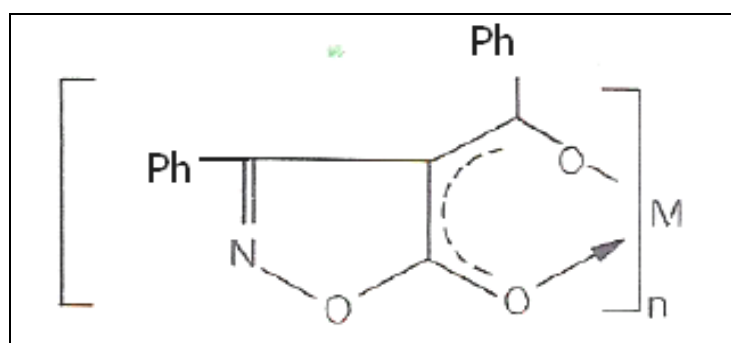


Figure IV. 10 : Structure chélate conjuguée de la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one.

#### **IV. 4. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse et la caractérisation de HPBI en solution dans le chloroforme. Nous avons montré, par analyse élémentaire, que les pourcentages expérimentaux de N, C, O et H sont comparables avec les valeurs théoriques de HPBI.

Les valeurs de la constante de partage ( $\log K_d$ ) et de la constante de dissociation acide ( $pK_a$ ) ont été déterminées et sont respectivement de 2,76 et de 1,29.

Les études infrarouge IR et RMN du proton  $^1\text{H}$  et du carbone  $^{13}\text{C}$  de la molécule HPBI dans le chloroforme montrent, sans ambiguïté, qu'elle existe en solution sous une forme unique céto-énolique, à liaison hydrogène intramoléculaire qui confère à la molécule une structure chélate conjuguée.

*Chapitre V*

**EXTRACTION DES CATIONS  
DIVALENTS ( $M^{2+}$ ) PAR  
LA 3-PHÉNYL-4-BENZOYL  
ISOXAZOL-5-ONE (HPBI)**

## V. EXTRACTION DES CATIONS DIVALENTS ( $M^{2+}$ ) PAR HPBI

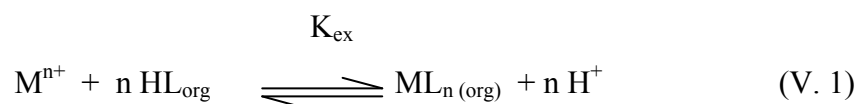
### V. 1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'extraction par solvant des trois ions métalliques divalents Cu(II), Zn(II) et Cd(II), à partir de solutions aqueuses ( $H^+$ ,  $Na^+$ )  $NO_3^-$  1M en utilisant HPBI comme extractant chélatant et en même temps échangeur de cations. Sa grande acidité permet d'obtenir des rendements d'extraction très élevés à des valeurs de pH plus faibles ( $1,5 < pH < 5$ ) que celle des autres extractants  $\beta$ -dicétones ( $3 < pH < 6$ ) [9, 230, 231]. Comme les résultats rapportés dans la bibliographie sur l'extraction des trois métaux (Cu, Zn et Cd) par HPBI ont été obtenus dans des conditions expérimentales qui diffèrent des nôtres, nous avons repris les expériences d'extraction de chacun de ces métaux dans nos conditions expérimentales.

Les résultats obtenus par le biais de ces expériences d'extraction vont nous permettre de déterminer les constantes d'extraction de ces métaux ainsi que la stœchiométrie des complexes formés. Ces données sont primordiales pour les études de transport de ces ions à travers les membranes développées dans ce travail.

### V. 2. Mécanisme de complexation

Lorsque la complexation en phase aqueuse d'un cation métallique  $M^{n+}$  par l'anion complexant  $L^-$  (de l'agent d'extraction acide HPBI noté HL) est négligeable, c'est-à-dire lorsque la concentration de  $L^-$  est très faible, ce qui est le cas si  $pH \ll pK_a$ , l'extraction de cations métalliques  $M^{n+}$  est décrite par l'équilibre suivant :



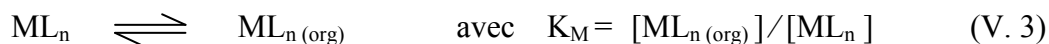
La constante d'extraction  $K_{ex}$  est égale à :

$$K_{ex} = [ML_{n(org)}] [H^+]^n / [M^{n+}] [HL_{org}]^n \quad (V. 2)$$

La relation (V. 1) est la réaction globale d'extraction.

En effet,  $K_{ex}$  est le produit de constantes relatives aux équilibres suivants :

- le partage de l'extractant donné par la relation (IV. 1) ;
- la constante de dissociation acide donnée par la relation (IV. 2) ;
- le partage du complexe  $ML_n$  entre la phase aqueuse et la phase organique donné par la relation (V. 3) ;



- la dissociation du complexe en phase aqueuse :



$$\text{avec} \quad \beta_n = [ML_n] / [M^{n+}] [L^-]^n \quad (\beta_n \text{ est la constante de formation})$$

La constante d'extraction s'écrit alors :

$$K_{ex} = K_M K_a^n K_d^{-n} \beta_n = K_M K_A^n \beta_n \quad (V. 4)$$

$$\text{avec} \quad K_d = [HL]_{org} / [HL] \quad (K_d \text{ est la constante de partage}) \quad (IV. 1)$$

$$\text{et} \quad K_a = [H^+][L^-] / [HL] \quad (K_a \text{ est la constante de dissociation acide}) \quad (IV. 2)$$

L'expression de  $K_{ex}$  en fonction des différentes constantes élémentaires  $K_d$ ,  $K_a$ ,  $\beta_n$  et  $K_M$  permet, en principe, de comprendre quels sont les facteurs qui modulent l'extraction d'un élément métallique par une série d'agents d'extraction HL comparables.

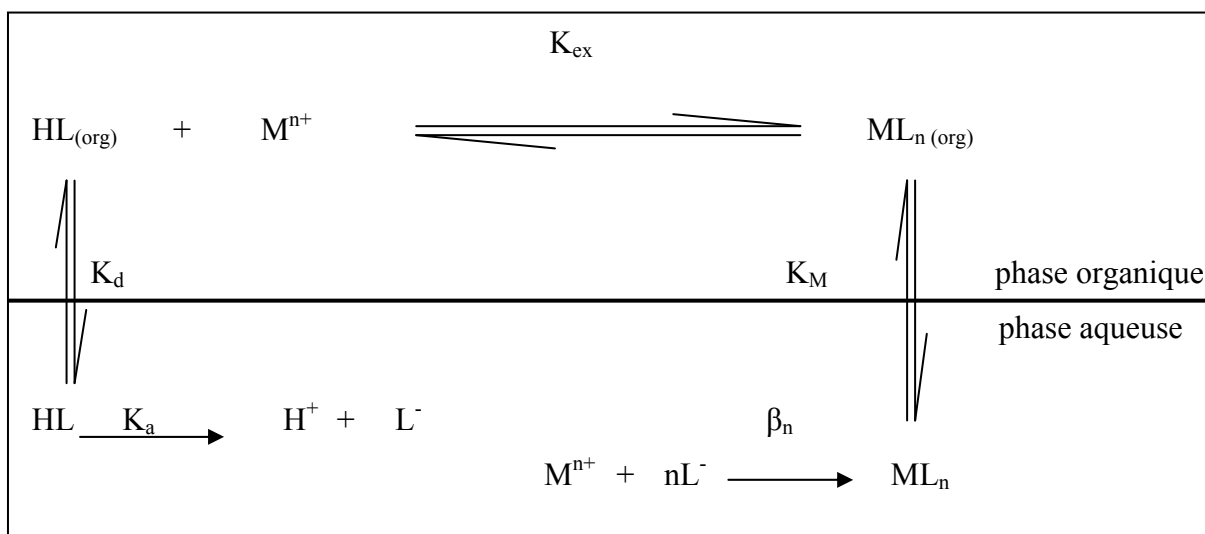


Figure V. 1 : Schéma descriptif de l'extraction des métaux par des extractants acides.

Le coefficient de distribution  $D_M$  du métal est défini par :

$$D_M = [ML_n(\text{org})] / [M^{n+}] = K_{\text{ex}} [HL_{\text{org}}]^n / [H^+]^n \quad (\text{V. 5})$$

La distribution des ions métalliques entre les deux phases aqueuse et organique obéit à la relation classique (V. 6) :

$$\log D_M = \log K_{\text{ex}} + n \log [HL]_{\text{org}} + n \text{pH} \quad (\text{V. 6})$$

En traçant les courbes  $\log D_M$  en fonction du pH pour les différents ions métalliques, nous avons pu déterminer les valeurs des constantes d'extraction et la stoechiométrie du complexe en phase organique. L'extraction est plus efficace quand :

- la constante de partage du métal est élevée ;
- le complexe est stable ;
- le solvant est chargé en extractant ;
- le pH est élevé.

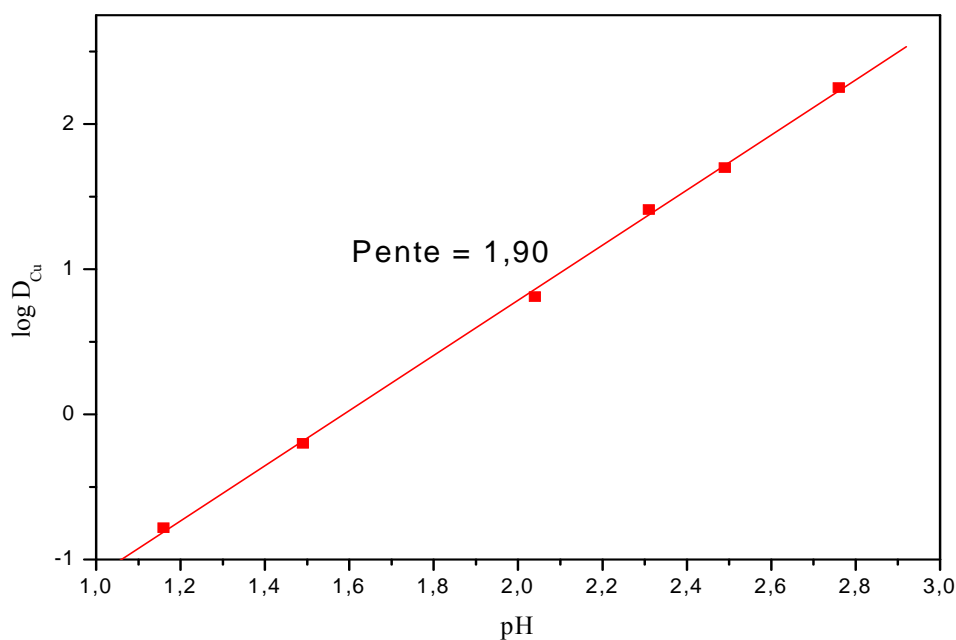
### **V. 3. Extraction du cuivre (II) par le HPBI dans le chloroforme**

#### **V. 3. 1. Effet de l'acidité de la phase aqueuse sur l'extraction de Cu(II)**

L'extraction du cuivre(II) a été réalisée à partir de solutions de concentration constante en cuivre ( $10^{-4}$  M), par la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one à  $10^{-2}$  M dans le chloroforme à 25 °C à partir du milieu aqueux nitrate ( $H^+$ ,  $Na^+$ )  $NO_3^-$  (force ionique égale à 1 M).

Le dosage du cuivre en phase aqueuse et en phase organique (après réextraction du métal par une solution d'acide nitrique (0,1M)), effectué par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA), permet de calculer le logarithme des coefficients de distribution ( $\log D$ ).

La courbe d'extraction du cuivre(II) par le HPBI ( $\log D_{\text{Cu}} = f(\text{pH})$ ) montre que la quantité du cuivre extraite en phase organique augmente avec le pH de la phase aqueuse (figure V. 2). Il s'agit d'une droite de pente voisine de 2, en accord avec une stœchiométrie 1 : 2 (métal : extractant) ; ce qui veut dire que deux molécules de HPBI sont coordonnées au métal dans l'espèce extraite.



**Figure V. 2 : Effet de l'acidité de la phase aqueuse sur l'extraction de Cu (II) en milieu ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ )  $\text{NO}_3^-$  1 M,  $[\text{HPBI}] = 10^{-2}$  M/ $\text{CHCl}_3$  à 25 °C,  $[\text{Cu(II)}]_i = 10^{-4}$  M.**

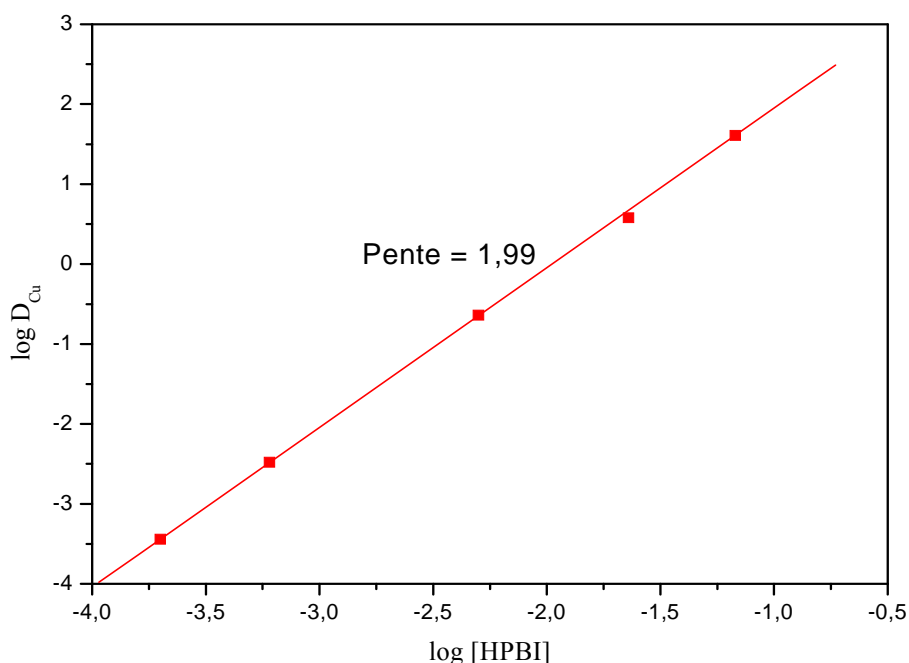
Cette stœchiométrie a été également vérifiée en faisant varier la concentration libre de HPBI en phase organique à pH fixe.

### V. 3. 2. Influence de la concentration en HPBI

La figure V. 3 montre l'évolution du logarithme du coefficient de distribution ( $\log D$ ) du cuivre(II), entre la phase organique et la phase aqueuse, en fonction du logarithme de la concentration en extractant dans la phase organique ( $\log [\text{HPBI}]$ ).

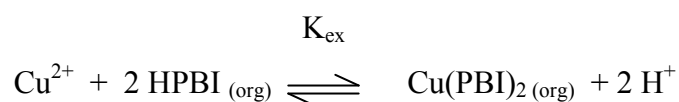
Les résultats obtenus montrent une évolution croissante et linéaire en fonction de la concentration en HPBI. La courbe  $\log D_{\text{Cu}} = f(\log [\text{HPBI}])$  est également une droite de pente proche de 2. Ceci confirme que deux molécules de HPBI se lient au cuivre(II) et libèrent deux protons.

$$[\text{HPBI}]_{(\text{org})} = [\text{HPBI}]_{i(\text{org})} - 2 [\text{Cu(II)}]_{(\text{org})}$$



**Figure V. 3 : Influence de la concentration en HPBI sur l'extraction de Cu(II) en milieu ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ )  $\text{NO}_3^-$  1 M, [HPBI] variables / $\text{CHCl}_3$  à 25 °C,  $[\text{Cu(II)}]_i = 10^{-4}$  M.**

L'extraction du cuivre (II) par HPBI est décrite par l'équilibre suivant :



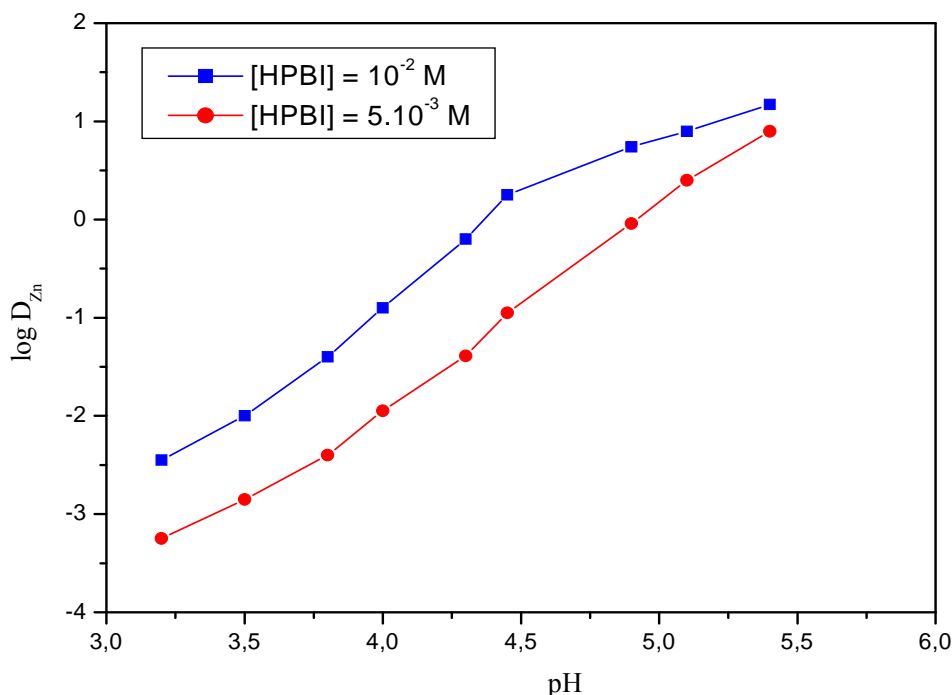
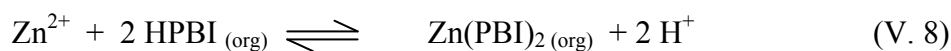
la constante d'extraction  $K_{\text{ex}}$  est égale à :

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{Cu(PBI)}_2(\text{org})] [\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{HPBI}_{(\text{org})}]^2} \quad (\text{V. 7})$$

## V. 4. Extraction du zinc (II) par le HPBI dans le chloroforme

### V. 4. 1. Effet de l'acidité de la phase aqueuse sur l'extraction de Zn(II)

Les courbes expérimentales  $\log D_{\text{Zn}} = f(\text{pH})$  sont représentées sur la figure V. 4. Pour des concentrations initiales en HPBI en phase organique égales à  $5 \cdot 10^{-3}$  M et  $10^{-2}$  M et pour des  $\text{pH} \leq 4,4$ , la pente de chacune des droites est proche de 2, conformément à l'équilibre d'extraction :



**Figure V. 4 : Effet de l'acidité de la phase aqueuse sur l'extraction de Zn(II) en milieu ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ )  $\text{NO}_3^-$  1M, HPBI / $\text{CHCl}_3$  à 25 °C,  $[\text{Zn(II)}]_i = 10^{-4}\text{M}$ .**

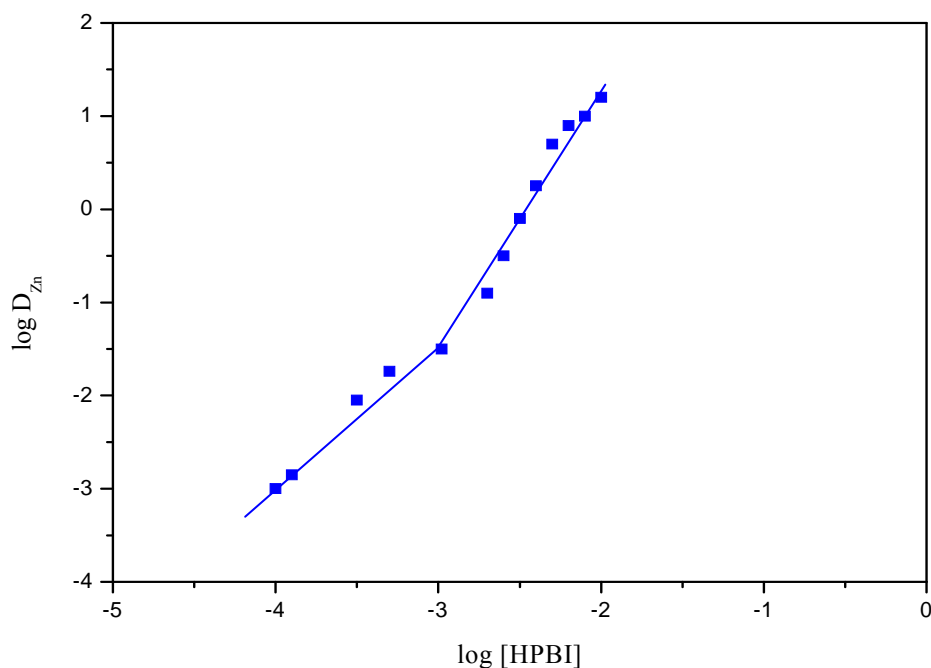
Pour des valeurs de pH supérieures à 4,4 et pour HPBI égale à  $10^{-2}$  M, la courbe présente un changement de pente, ce qui nous conduit à supposer la coextraction de deux espèces.

#### V. 4. 2. Influence de la concentration en HPBI

Nous avons donc tracé la courbe  $\log D_{\text{Zn}} = f(\log[\text{HPBI}])$  représentée sur la figure V.5. Pour des valeurs en  $\log [\text{HPBI}]$  inférieures à (-3), la pente de la courbe est voisine de 2 et pour des valeurs en  $\log [\text{HPBI}]$  supérieures à (-3), la courbe est une droite de pente proche de 3. Ce changement de pente peut être interprété par la coextraction de Zn(II) et  $\text{Na}^+$  selon l'équilibre d'extraction suivant :



La coextraction du sodium (Na) a été confirmée par dosage de ce dernier dans la phase organique (après réextraction en phase aqueuse), qui est de l'ordre de  $10^{-4}$  M. Une telle coextraction a été également signalée lors de l'extraction du zinc par l'acide décanoïque dans le benzène par d'autres auteurs [232].



**Figure V. 5 : Influence de la concentration en HPBI sur l'extraction de Zn(II) en milieu ( $H^+$ ,  $Na^+$ )  $NO_3^-$  1 M, [HPBI] variables / $CHCl_3$  à 25 °C,  $[Zn(II)]_i = 10^{-4}$  M.**

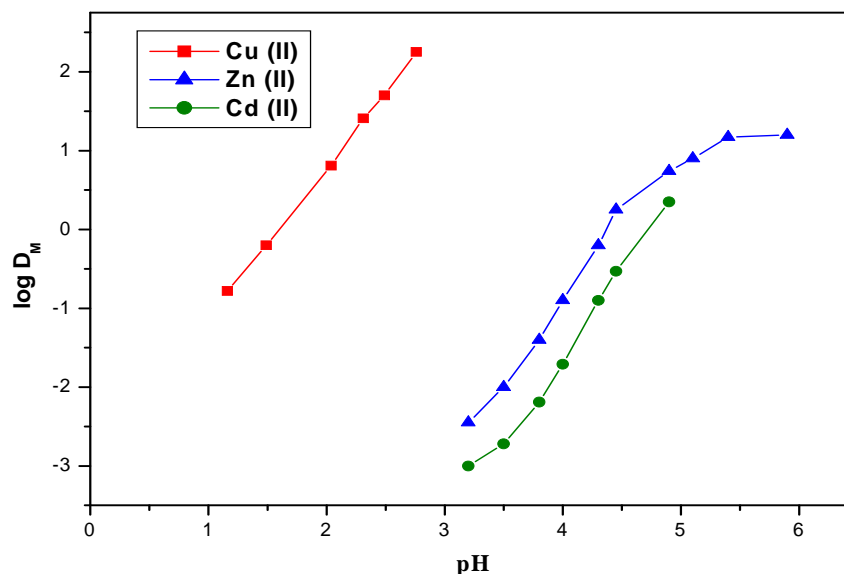
Cependant, vu la faible dissociation acide de l'extractant HPBI dans le domaine de pH considéré ( $2 < pH < 3$ ), nous considérons que l'équilibre V. 8 est le plus représentatif de l'extraction du zinc par HPBI.

Dans les conditions d'extraction du zinc et en absence de ce dernier, le sodium n'est pas extrait par HPBI de manière notable. Ce résultat est confirmé par d'autres études dans la littérature qui montrent que HPBI extrait très faiblement Li et Na [33].

## V. 5. Extraction du cadmium (II) par le HPBI dans le chloroforme

La figure V. 6 montre l'évolution du logarithme du coefficient de distribution du cadmium(II) comparée aux ions métalliques Cu(II) et Zn(II), entre la phase organique et la phase aqueuse, en fonction du pH. L'allure des courbes montre une évolution croissante et

linéaire pour les trois ions métalliques pour un pH inférieur à 5. L'extraction suit l'ordre suivant :  $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$ . L'analyse des parties linéaires des courbes d'extraction donne des pentes toutes voisines de 2, ce qui montrent que les complexes des cations métalliques divalents formés avec le HPBI sont tous de type 1 : 2 (métal : extractant) et identiques aux complexes que forment la majorité des extractants acides, souvent décrits par d'autres auteurs [230, 231].



**Figure V. 6 : Extraction du cadmium (II) et des autres cations divalents en milieu ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ )  $\text{NO}_3^-$  1 M,  $[\text{HPBI}] = 10^{-2}$  M/ $\text{CHCl}_3$  à 25 °C,  $[\text{Métal}]_i = 10^{-4}$  M.**

Cette figure montre également que le cuivre est extrait à une valeur de pH très éloignée de celle de l'extraction du zinc et du cadmium et une séparation des trois métaux selon les couples (Cu/Cd et Cu/Zn) est envisageable dans ce cas.

Le cuivre est extrait sous la forme d'un complexe  $\text{Cu}(\text{PBI})_2$ , tandis que le zinc est extrait sous les formes  $\text{Zn}(\text{PBI})_2$  et  $\text{Zn}(\text{PBI})_2 \text{NaPBI}$ . La première forme est, sans doute, très hydratée tandis que la seconde implique la coextraction du sodium.

En ce qui concerne le cadmium, seuls quelques points expérimentaux ont pu être établis de manière fiable et correspondant à l'extraction du complexe  $\text{Cd}(\text{PBI})_2$ . Pour des valeurs de pH supérieures à 5,5, une troisième phase sous forme d'un film fin est apparu à l'interface des deux phases aqueuse et organique, que nous avons attribué à l'hydratation

du complexe extrait. Le même phénomène a été déjà rapporté par d'autres auteurs [9, 223] en utilisant des pyrazolones et des isoxazolones en tant qu'extractants acides chélatants.

## V. 6. Détermination des constantes d'extraction ( $K_{ex}$ )

Les valeurs des constantes d'extraction ( $\log K_{ex}$ ) des complexes  $Cu(PBI)_2$ ,  $Zn(PBI)_2$  et  $Cd(PBI)_2$  (équilibre V. 2) déduites de nos résultats expérimentaux sont consignées dans le tableau V. 1. Ces valeurs sont comparées à d'autres constantes trouvées dans la littérature suivant le diluant et le sel de fond utilisé dans la phase aqueuse.

Diluant	Milieu	$\log K_{ex}$			Références
		Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	
Chloroforme	NaNO <sub>3</sub> 1 M / HNO <sub>3</sub> à 25 °C	0,90	- 4,25	- 4,89	[notre étude]
		0,96 ± 0,07	- 4,00 ± 0,10	- 4,80 ± 0,10	[223]
Toluène	KNO <sub>3</sub> 0,1 M, tampons acétiques	0,52	- 4,36	- 4,92	[233]

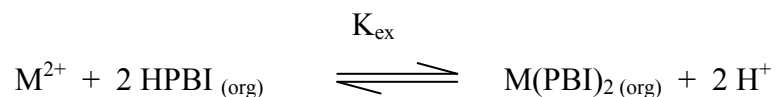
**Tableau V. 1 : Comparaison des valeurs des constantes d'extraction ( $\log K_{ex}$ ) des trois métaux par HPBI.**

Nous remarquons que la valeur de la constante d'extraction du cuivre(II) est beaucoup plus élevée que celles du zinc(II) et du cadmium(II). Les trois métaux sont extraits par le HPBI dans le chloroforme suivant la séquence :  $Cu > Zn > Cd$ . Elle suit le même ordre des constantes de formation des complexes métalliques établies par Torkestani[223]:  $\log \beta_2(Cu(PBI)_2) = 6,2 \pm 1,0$ ,  $\log \beta_2(Zn(PBI)_2) = 4,35 \pm 0,1$  et  $\log \beta_2(Cd(PBI)_2) = 3,8 \pm 1,0$  ( $\beta_2 : mol^{-2}.l^2$ ).

D'après le tableau V. 1, les constantes d'extraction de  $Cu(PBI)_2$ ,  $Zn(PBI)_2$  et  $Cd(PBI)_2$  que nous avons déterminées sont comparables à celles obtenues par Torkestani[223] et sont légèrement supérieures à celles obtenues par Jyothi [233]. Cette différence peut s'expliquer par la force ionique du milieu qui est plus élevée dans nos expériences et, peut-être aussi, par l'interaction entre les cations métalliques et les ions acétates présents dans les phases aqueuses employées par ce dernier auteur.

## V. 7. Conclusion

Les cations métalliques divalents Cu(II), Zn(II) et Cd(II) étudiés sont extraits par la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one dans le chloroforme sous forme de complexes  $M(\text{PBI})_2$  et le processus d'extraction est décrit par l'équilibre :



Les trois métaux sont extraits selon l'ordre suivant :  $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$ . Il suit la séquence des constantes de complexation  $\log \beta_2 (\text{Cu}(\text{PBI})_2) = 6,2 \pm 1,0$ ,  $\log \beta_2 (\text{Zn}(\text{PBI})_2) = 4,35 \pm 0,1$  et  $\log \beta_2 (\text{Cd}(\text{PBI})_2) = 3,8 \pm 1,0$ . Les résultats des extractions montrent que le HPBI est plus sélectif pour le cuivre, et que ce dernier, peut être séparé du zinc et du cadmium.

L'extraction de  $\text{Zn}(\text{PBI})_2$  est accompagnée, à des pH élevés ( $\text{pH} > 4,4$ ), d'une coextraction du sodium et l'espèce extraite est sous la forme  $\text{Zn}(\text{PBI})_2 \text{NaPBI}$ .

*Chapitre VI*

**TRANSPORT FACILITÉ DE  
CATIONS MÉTALLIQUES  
DIVALENTS ( $M^{2+}$ ) À TRAVERS  
LES MEMBRANES LIQUIDES  
SUPPORTÉES ET LES  
MEMBRANES POLYMÈRES  
PLASTIFIÉES**

## **VI. TRANSPORT FACILITÉ DE CATIONS MÉTALLIQUES DIVALENTS À TRAVERS LES MLS ET LES MPP**

### **VI. 1. Introduction**

Le transport du cuivre(II) à partir du milieu nitrique a été réalisé par des membranes liquides supportées (MLS) de type Celgard 2500, imprégnées d'une phase organique constituée d'un extractant chélatant acide la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI) dissous dans les différents diluants : le chloroforme, le 2-nitro phényl octyl éther (NPOE) et le dodecyl nitro phényl éther (DNPE).

Les compositions des trois phases (source, réceptrice et membranaire) sont les principaux facteurs affectant la stabilité et l'efficacité du transport des cations métalliques par les MLS, ces facteurs sont :

- les paramètres internes liés à la mise en forme de la membrane : nature du solvant, caractéristiques du support, concentration du transporteur et temps d'imprégnation de la membrane.
- les paramètres externes liés au procédé : pH des phases d'alimentation et réceptrice, concentration du métal dans la phase source, effet d'un agent complexant, température du milieu et vitesse d'agitation.

Ce chapitre concerne l'étude de l'influence de ces paramètres sur le transport du cuivre(II).

Le transport individuel du zinc(II) et du cadmium(II) à travers les membranes liquides supportées Celgard 2500 a été également étudié et une étude comparative du transport avec le cuivre(II) a été réalisée.

Des expériences de transport du cuivre(II), du zinc(II) et du cadmium(II) par une membrane polymère plastifiée composée de triacétate de cellulose (CTA), des plastifiants (DNPE, NPOE) et du transporteur HPBI ont été également réalisées. Par la suite, nous avons effectué une comparaison de la stabilité et de l'efficacité de transport du cuivre(II) à travers les deux types de membranes MLS et MPP.

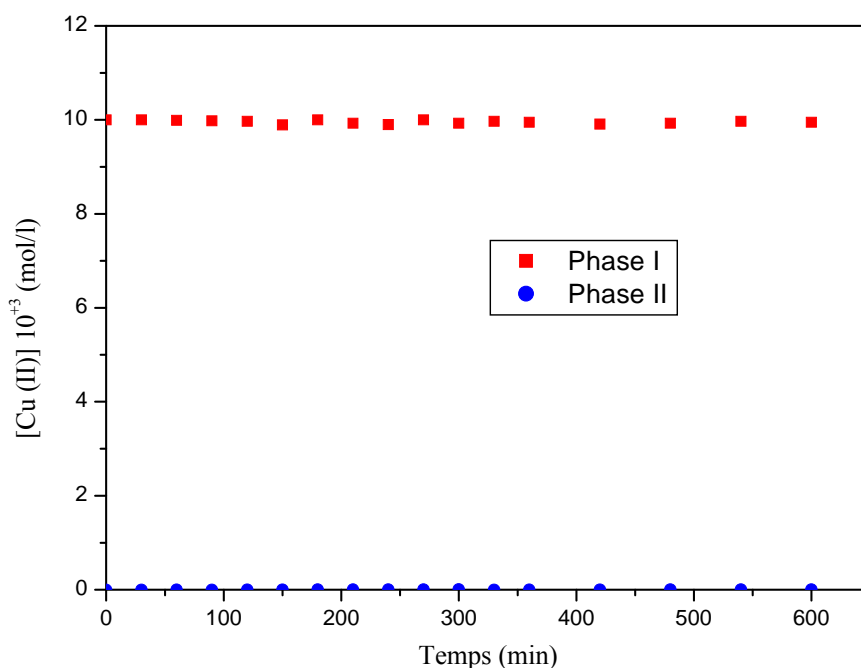
## VI. 2. Transport des cations métalliques divalents ( $M^{2+}$ ) par HPBI à travers les membranes liquides supportées (MLS)

### VI. 2. 1. Transport des ions cuivre(II) à travers une MLS

#### VI. 2. 1. 1. Transport passif

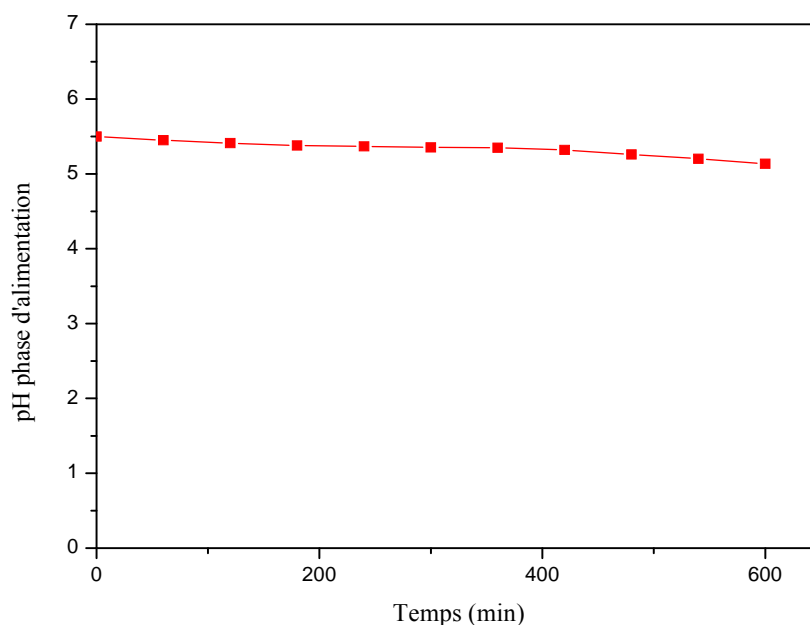
La figure VI.1 montre les résultats du transport du cuivre(II) obtenus en utilisant une membrane de type Celgard 2500 imprégnée par le chloroforme en absence de transporteur. La concentration initiale du cuivre dans la phase d'alimentation est fixée à  $10^{-2}$  M dans  $HNO_3$  à pH égale à 5,5 et la phase réceptrice est une solution de  $HNO_3$  à  $10^{-1}$  M.

On remarque que la concentration du cuivre dans la phase d'alimentation reste toujours constante, de l'ordre de  $10^{-2}$  M, et qu'aucune trace de cuivre n'est détectée dans la phase réceptrice après un temps de contact de dix heures.



**Figure VI. 1 : Variation de la concentration du cuivre(II) dans les compartiments amont et aval en fonction du temps, phase I :  $[Cu(II)] = 10^{-2}$  M à pH = 5,5, phase II :  $HNO_3$  à  $10^{-1}$  M, membrane Celgard 2500/ $CHCl_3$ .**

La variation du pH de la phase d'alimentation reste très faible (figure VI. 2). Cette légère variation du pH est attribuée à une fuite de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) de la phase réceptrice à travers la membrane vers la phase source [234].



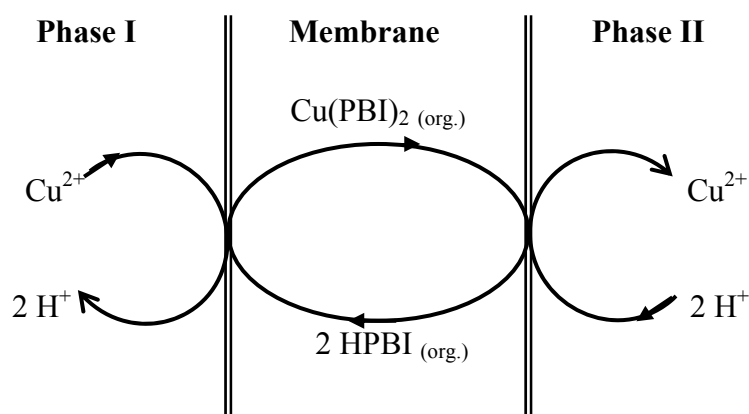
**Figure VI. 2 : Variation du pH de la phase d'alimentation en fonction du temps**  
**phase I :  $[\text{Cu(II)}] = 10^{-2} \text{ M}$  à  $\text{pH} = 5,5$ , phase II :  $\text{HNO}_3$  à  $10^{-1} \text{ M}$ ,**  
**membrane Celgard 2500/ $\text{CHCl}_3$ .**

Les résultats du transport passif montrent que le transfert du cuivre(II) par simple diffusion à travers la membrane en absence du transporteur est quasiment nul. Il apparaît donc, nécessaire, d'activer la membrane par imprégnation du support avec une solution organique contenant un transporteur. Ceci permet de rendre ces membranes plus efficaces et plus sélectives et assurer le transport facilité des espèces métalliques.

### **VI. 2. 1. 2. Transport actif**

Le transport d'une espèce métallique telle que l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  d'une phase aqueuse I vers une phase aqueuse II, à travers une phase organique par un extractant acide échangeur de cations, résulte de la combinaison des opérations d'extraction et de réextraction. La phase organique constitue une phase de transit (figure VI. 3), et elle permet le transfert de  $\text{Cu}^{2+}$  de la phase d'alimentation (phase I) vers la phase réceptrice (phase II).

Le transport de l'ion métallique  $\text{Cu}^{2+}$  par un transporteur acide, tel que le HPBI, suppose une réaction rapide à la première interface et réversible à la deuxième interface de type :



**Figure VI. 3 : Schéma de transport du cuivre (II) par la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI).**

La diffusion de l'espèce  $\text{Cu(II)}$  à travers la membrane est facilitée par la présence du transporteur HPBI qui joue le rôle de catalyseur.

A la première interface, le transporteur HPBI échange son proton  $\text{H}^+$  avec un cation  $\text{Cu}^{2+}$  de la phase aqueuse I. Le complexe  $\text{Cu(PBI)}_2$  ainsi formé est soluble dans la membrane et diffuse à travers celle-ci jusqu'à la deuxième interface. Le transporteur libère le cation  $\text{Cu}^{2+}$  et réagit avec un proton de la phase aqueuse II ; cette étape régénère le transporteur, qui diffuse de nouveau à travers la membrane dans le sens inverse.

Le transport sera rendu possible en choisissant des paramètres de la phase organique et des phases aqueuses I et II adéquates pour permettre l'extraction, la diffusion et la réextraction du métal de part et d'autre de la membrane.

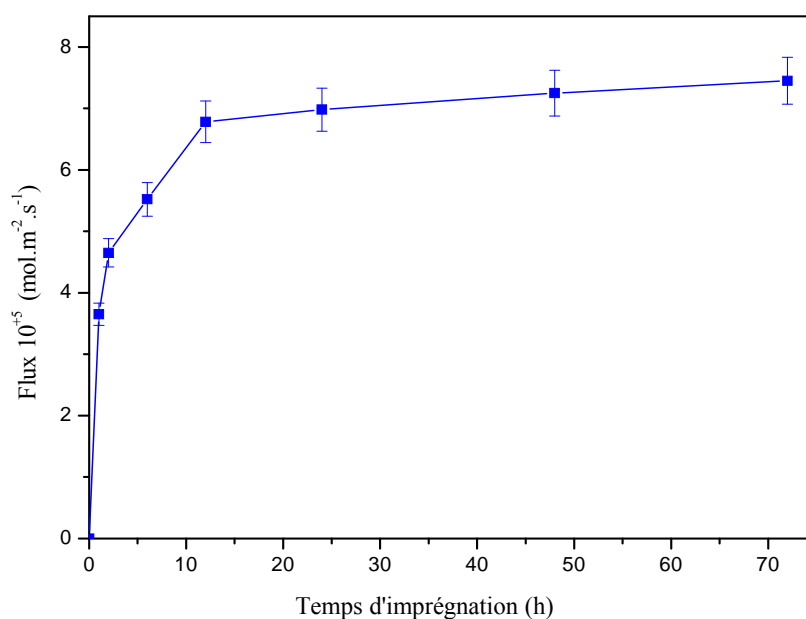
Deux types de paramètres affectant l'efficacité du transport seront développés : les paramètres internes liés à la membrane et les paramètres externes liés au procédé.

## VI. 2. 1. 2. 1. Paramètres liés à la mise en forme de la membrane

### VI. 2. 1. 2. 1. 1. Influence du temps d'imprégnation

Dans le but d'étudier l'influence du temps d'imprégnation du support dans la phase organique sur le flux de transfert des ions cuivre(II), des supports (Celgard 2500) ont été immergés dans une solution organique à  $10^{-2}$  M en HPBI pendant un temps  $t$  variable ( $1/2$  heure  $< t < 75$  heures). Après le temps  $t$  d'imprégnation, la membrane a été placée dans la cellule et appliquée au transport des ions cuivre(II).

La figure VI. 4 montre l'évolution du flux de transport des ions Cu(II) en fonction du temps d'imprégnation du support avec la phase organique. Le flux augmente notablement avec le temps d'imprégnation et la valeur maximale du flux est obtenue après un temps d'imprégnation de 48 heures. Un palier de saturation est atteint après un temps moyen d'imprégnation de 72 heures.



**Figure VI. 4 : Evolution du flux de transport du cuivre(II) à travers la MLS en fonction du temps d'imprégnation, phase I : [Cu(II)] =  $10^{-2}$  M à pH = 5,5, phase II : HNO<sub>3</sub> à  $10^{-1}$  M, membrane Celgard 2500, [HPBI] =  $10^{-2}$  M/CHCl<sub>3</sub>.**

Par la suite, la quantité de phase organique retenue dans la membrane a été déterminée en fonction du temps d'imprégnation (tableau VI. 1). Pour cela, nous avons mesuré quantitativement la masse de la phase organique avant introduction de la membrane et après retrait de cette dernière au bout d'un temps t. Les résultats montrent qu'au-delà d'une durée d'imprégnation de 24 heures, la quantité de phase organique retenue dans les pores du support est indépendante du temps d'imprégnation.

Un temps d'imprégnation de 24 heures semble plus intéressant pour des raisons pratiques. Dans la suite de ce travail, le temps d'imprégnation est fixé à 24 h.

<b>Temps d'imprégnation (h)</b>	1	2	6	12	24	48	72
<b>Masse de phase organique fixée (g/g de membrane sèche)</b>	1,760	2,150	2,622	4,150	4,890	4,885	4,879

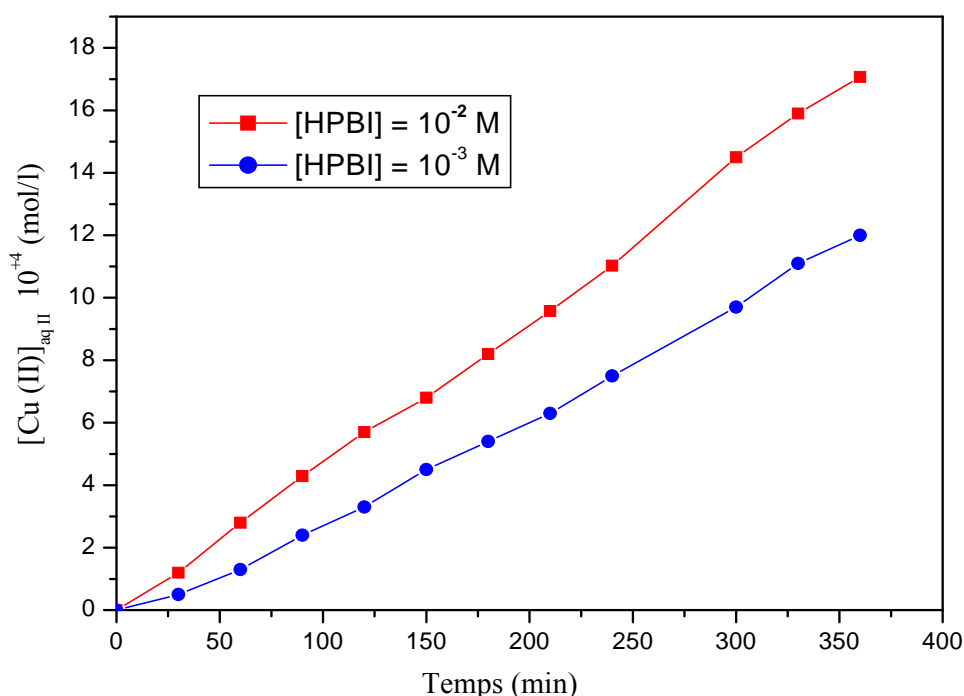
**Tableau VI. 1 : Variation de la masse de la phase organique fixée sur la membrane en fonction de la durée d'imprégnation.**

Très peu de travaux ont été réalisés concernant l'étude de l'influence du temps d'imprégnation du support sur le flux de transport. Cependant, Gherrou et coll. [85] ont étudié l'évolution du flux de transfert des ions Ag(I) en utilisant un éther couronne (DB18C6) dans le chloroforme en fonction du temps d'imprégnation. Ils ont constaté une chute brutale des flux après 26 jours d'imprégnation. Ils expliquent ce phénomène par la dégradation du support sous l'action du solvant. Elle est due aux interactions chimiques et physiques entre les molécules du solvant et le support et elle induit une augmentation de l'épaisseur du support membranaire.

### VI. 2. 1. 2. 1. 2. Influence de la concentration du transporteur

L'influence de la concentration du transporteur HPBI sur la variation de la quantité de Cu(II) transportée vers la phase réceptrice et sur les valeurs du flux a été étudiée.

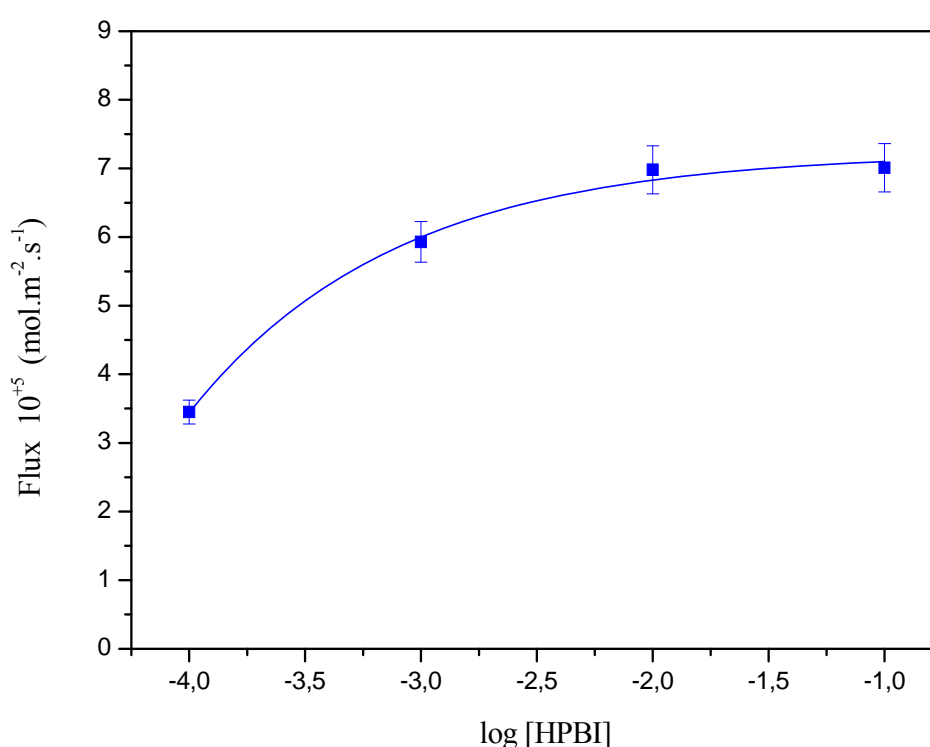
La figure VI. 5 représente la variation de la concentration en métal dans la phase réceptrice au cours du temps ( $[Cu]_{aq II} = f(t)$ ) pour des concentrations en ligand égales à  $10^{-3}$  M et à  $10^{-2}$  M. Ces courbes montrent que l'augmentation de la concentration du ligand dans la membrane provoque un accroissement du taux de transfert du métal de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice.



**Figure VI. 5 : Variation de la concentration du cuivre(II) dans le compartiment aval en fonction du temps, phase I :  $[Cu(II)] = 10^{-2}$  M à pH = 5,5, phase II :  $HNO_3$  à  $10^{-1}$  M, membrane Celgard 2500,  $[HPBI]/CHCl_3$ .**

Aussi, sur la figure VI. 6 nous montrons l'effet de la concentration du transporteur HPBI sur le flux de transport du cuivre(II). Le flux croît lorsque la concentration du transporteur augmente. Au-delà de la concentration  $10^{-2}$  M en transporteur, la valeur du flux se stabilise. Ce résultat peut être dû, soit à la saturation de la membrane par les complexes  $\text{Cu(PBI)}_2$  formés aux interfaces, soit à la diffusion limitée du complexe au sein même de la membrane.

Par la suite, la concentration de HPBI a été maintenue à  $10^{-2}$  M dans la MLS.



**Figure VI. 6 : Evolution du flux de transport du cuivre(II) à travers la MLS en fonction de la concentration de HPBI, phase I :  $[\text{Cu(II)}] = 10^{-2}$  M à pH = 5,5, phase II :  $\text{HNO}_3$  à  $10^{-1}$  M, membrane Celgard 2500, HPBI/ $\text{CHCl}_3$ .**

Cette constance de la valeur du flux a été rapportée par d'autres auteurs avec d'autres systèmes [96, 99]. Ils expliquent ce résultat par l'augmentation de la viscosité de la phase organique en présence du complexant à des concentrations élevées.

### **VI. 2. 1. 2. 1. 3. Influence des caractéristiques du support**

La porosité et l'épaisseur du support membranaire sont des paramètres fondamentaux qui agissent sur les flux de transport des ions métalliques ainsi que sur la stabilité de la membrane. Pour cela, nous avons effectué une étude comparative du transport du cuivre par la membrane MLS Celgard 2500 de porosité égale à 45 % et une membrane Celgard 2400 dont la porosité est de 38 %.

Le transfert des ions cuivre(II) augmente avec la porosité du support. Le support Celgard 2500 qui possède une plus grande porosité et une plus faible épaisseur, présente un facteur de perméabilité plus élevé. Les valeurs de la perméabilité obtenues dans la Celgard 2500 et dans la Celgard 2400 sont respectivement de  $1,2 \cdot 10^{-5}$  et de  $7 \cdot 10^{-6}$  m. s<sup>-1</sup>.

### **VI. 2. 1. 2. 1. 4. Influence du solvant organique sur le transport du cuivre**

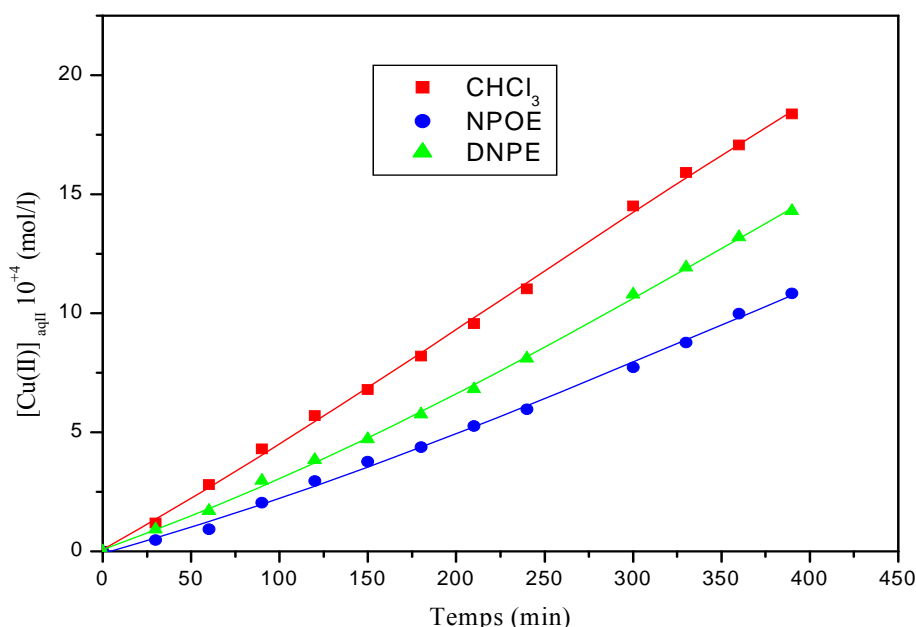
Dans les membranes liquides supportées, les diluants organiques, par leur viscosité et leur constante diélectrique, ont une influence directe sur les étapes de complexation du métal à la première interface, sur la diffusion du complexe dans la membrane et sur la dissociation du complexe métal-transporteur à la deuxième interface.

Afin d'étudier le rôle du solvant sur le transport du cuivre, trois solvants de viscosité et de constante diélectrique différentes ont été utilisés dans la membrane MLS Celgard 2500 : le chloroforme (CHCl<sub>3</sub>), le 2-nitro phényl octyl éther (NPOE) et le dodecyl nitro phényl éther (DNPE). Les résultats des expériences de transport du cuivre(II) à travers la membrane, imprégnée par HPBI dissous dans les trois précédents solvants, sont présentés sur la figure VI. 7.

Les courbes de transport montrent que la quantité de Cu (II) transportée à travers la MLS et la valeur du flux sont plus importantes dans le chloroforme (CHCl<sub>3</sub>). Ce solvant est caractérisé par une faible constante diélectrique ( $\epsilon = 4,8$ ) et une faible viscosité ( $\mu = 0,59$  mPa.s), alors que le DNPE présente une constante diélectrique ( $\epsilon = 15,4$ ) et une viscosité (9,8 mPa.s) élevées et le NPOE possède une constante diélectrique (23,1) et une viscosité (12,8 mPa.s) beaucoup plus élevées que les deux précédents. Les valeurs du flux obtenues suivent l'ordre:

$$J_{\text{Cu}}(\text{CHCl}_3) 3,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1} > J_{\text{Cu}}(\text{DNPE}) 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1} > J_{\text{Cu}}(\text{NPOE}) 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.$$

L'effet favorable d'un diluant de constante diélectrique élevée, comme le NPOE ou le DNPE sur la dissociation du complexe  $\text{Cu}(\text{PPBI})_2$  par rapport au  $\text{CHCl}_3$  dans la membrane MLS est atténué par l'effet négatif de sa viscosité beaucoup plus élevée. Ce dernier paramètre réduit le taux de diffusion du complexe métallique dans la phase membranaire. En effet, le NPOE et le DNPE, étant plus visqueux que le  $\text{CHCl}_3$ , la diffusion de l'espèce transportée est plus rapide dans ce dernier solvant. Ce résultat démontre clairement que l'étape limitante du transport facilité de  $\text{Cu}(\text{II})$  par HPBI dans la MLS est la diffusion du complexe  $\text{Cu}(\text{PBI})_2$  dans la membrane et non la dissociation du complexe à la deuxième interface membrane-phase réceptrice qui, au contraire, est favorisée par des diluants de constantes diélectriques élevées.

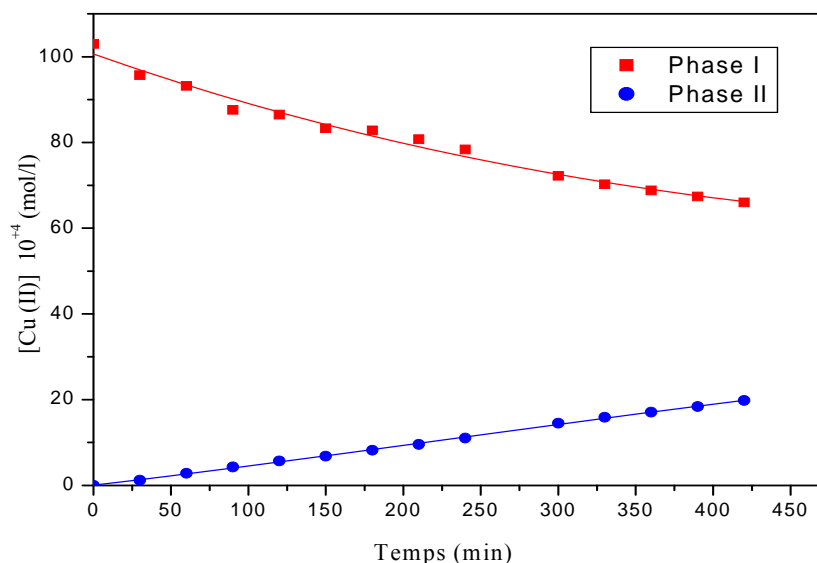


**Figure VI. 7 : Variation de la concentration du cuivre(II) dans le compartiment aval en fonction du temps, phase I :  $[\text{Cu}(\text{II})] = 10^{-2}$  M à pH = 5,5, phase II :  $\text{HNO}_3$  à  $10^{-1}$  M, membrane Celgard 2500,  $[\text{HPBI}] = 10^{-2}$  M.**

### VI. 2. 1. 2. 1. 5. Profils des concentrations en fonction du temps

La figure VI. 8 illustre la variation de la concentration en cuivre (II) pour chacune des deux phases aqueuses I et II en fonction du temps. Nous observons deux courbes correspondant, l'une à l'augmentation de la quantité d'ions  $\text{Cu}(\text{II})$  dans la phase aqueuse réceptrice et l'autre, à la diminution de la quantité d'ions  $\text{Cu}(\text{II})$  dans la phase aqueuse

d'alimentation. Il apparaît qu'après 7 heures de transport, la quantité de Cu(II) extraite de la phase d'alimentation est de 36 % alors que celle récupérée dans la phase réceptrice n'est que de 20 %. Un taux de 60 % de Cu(II) a été extrait après 24 heures de transport. La faible différence entre les valeurs du flux d'entrée  $6,9.10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et du flux de sortie  $0,4.10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , laisse supposer qu'une diffusion lente de l'espèce extraite  $\text{Cu(PBI)}_2$  dans la membrane est le facteur qui gouverne le mécanisme de transport.



**Figure VI. 8 : Variation de la concentration du cuivre(II) dans les compartiments amont et aval en fonction du temps, phase I :  $[\text{Cu(II)}] = 10^{-2} \text{ M}$  à  $\text{pH} = 5,5$ , phase II :  $\text{HNO}_3$  à  $10^{-1} \text{ M}$ , membrane Celgard 2500,  $[\text{HPBI}] = 10^{-2} \text{ M/CHCl}_3$ .**

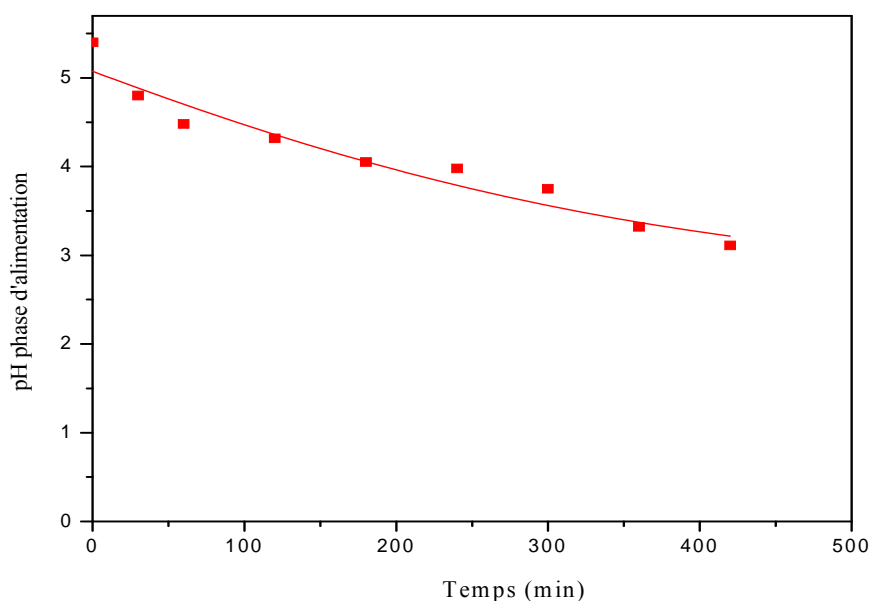
Afin d'améliorer la cinétique de transfert de l'espèce métallique de la membrane à la phase réceptrice, nous avons étudié l'effet de plusieurs paramètres liés au procédé (agitation des phases aqueuses, température, pH de la phase source et phase réceptrice, concentration du métal dans la phase source, ajout d'agent complexant dans la phase réceptrice) sur le transport de cet ion métallique.

## VI. 2. 1. 2. 2. Paramètres liés au procédé

### VI. 2. 1. 2. 2. 1. Influence du pH de la phase d'alimentation

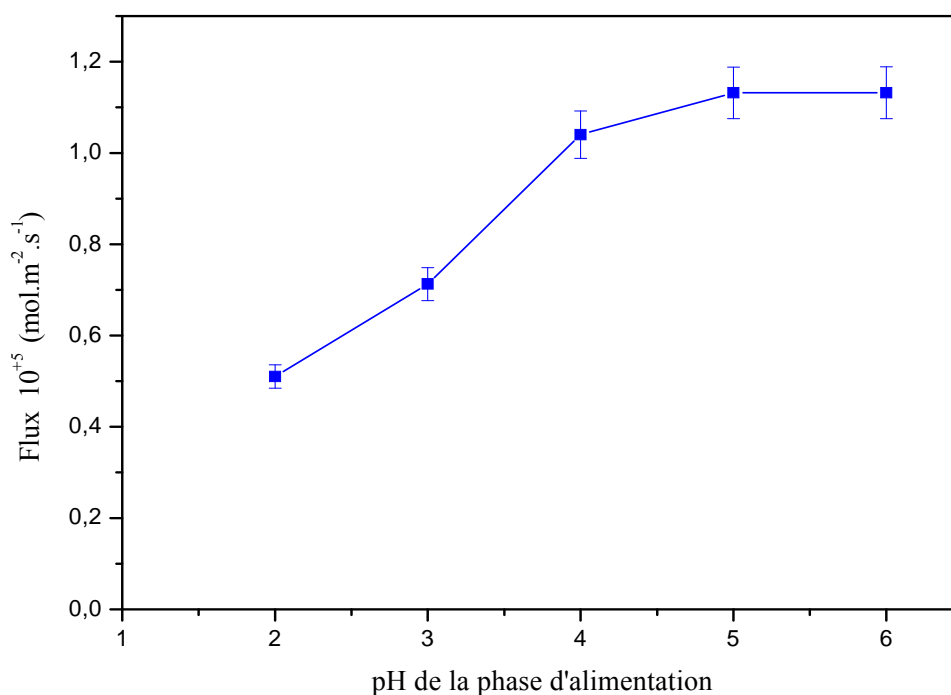
Le pH des phases aqueuses I et II est un paramètre fondamental qui agit sur l'efficacité du transport d'ions métalliques par les extractants acides.

La figure VI. 9 montre la variation du pH dans la phase aqueuse I en fonction du temps de transport du cuivre (II). Le pH de la phase d'alimentation diminue de 5,5 à 3 au bout de 6 heures de transport. Cette chute de pH est due à un échange protonique entre le transporteur acide HPBI et le cation métallique Cu(II) de la phase aqueuse source à la première interface, deux molécules de HPBI se lient au cuivre pour libérer deux protons ce qui diminue le pH de la phase source. La force motrice du transport est le gradient de pH entre la phase source et la phase réceptrice.



**Figure VI. 9 : Variation du pH de la phase d'alimentation en fonction du temps, phase I : [Cu(II)] =  $10^{-2}$  M à pH = 5,5, phase II : HNO<sub>3</sub> à  $10^{-1}$  M, membrane Celgard 2500, [HPBI] =  $10^{-2}$  M/CHCl<sub>3</sub>.**

Nous avons étudié également l'effet du pH de la phase source sur le flux de transport des ions Cu(II) en fixant le pH de la phase réceptrice à 1 (figure VI. 10). Pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 5, le flux de transport augmente, il atteint une valeur maximale pour un pH égale à 5. Au-delà de cette valeur de pH, le flux devient constant. Le transport de Cu(II) se trouve limité par la précipitation des hydroxydes métalliques à des pH de la phase aqueuse d'alimentation supérieurs à 6.



**Figure VI. 10 : Evolution du flux de transport du cuivre(II) à travers la MLS en fonction du pH de phase source, phase I : [Cu(II)] = 10<sup>-3</sup> M, phase II : HNO<sub>3</sub> à 10<sup>-1</sup> M, membrane Celgard 2500, [HPBI] = 10<sup>-2</sup> M/CHCl<sub>3</sub>.**

Pour cela, dans la suite du travail, toutes nos expériences de transport du cuivre ont été réalisées à une valeur de pH de la phase d'alimentation constante et égale à 5,5 et supérieure à celle de la phase réceptrice ( $\text{pH} \leq 1$ ). Cette différence de la valeur du pH de la phase I et II est une valeur optimale pour établir un gradient de pH convenable entre ces deux phases aqueuses et pour assurer la déprotonation du complexant.

### VI. 2. 1. 2. 2. Influence de la concentration du métal

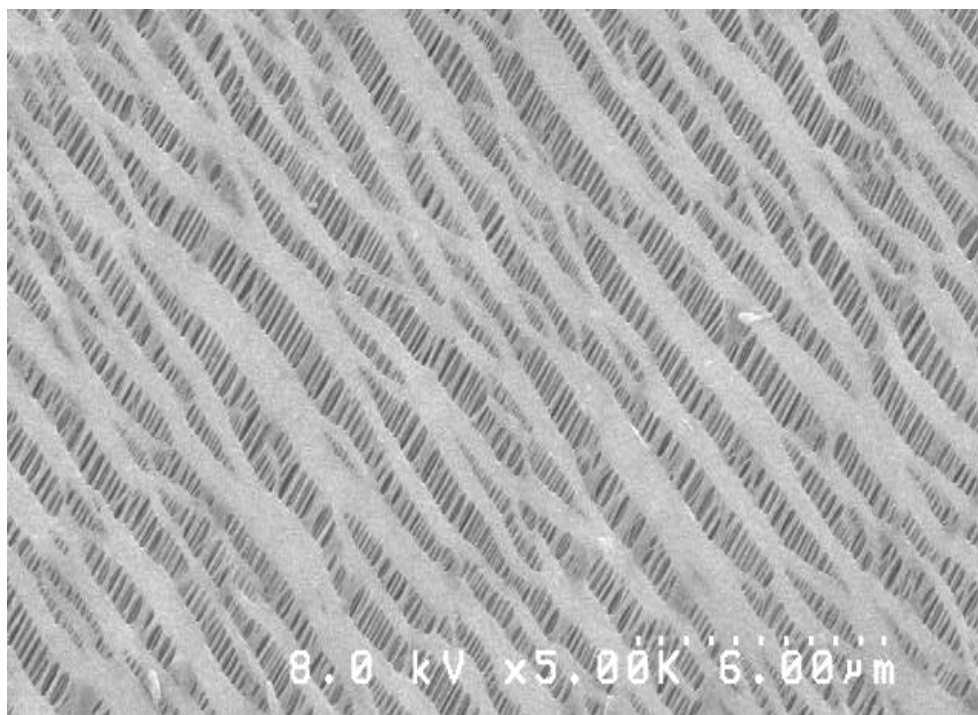
Le tableau VI. 2 regroupe les valeurs du flux de transport des espèces Cu(II) pour différentes concentrations en ions métalliques. Pour des faibles concentrations (inférieures ou égales à 10<sup>-2</sup> M), le flux dépend fortement de la concentration initiale en métal ; il augmente quand la concentration en cuivre croît. Pour des concentrations plus importantes, le flux devient constant dû à la saturation de la membrane probablement, provoquée par l'accumulation du complexe transporteur-métal sous forme d'un précipité.

$[\text{Cu(II)}]_i$ (mol/l)	Flux $10^{+5}$ (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$10^{-4}$	0,35
$10^{-3}$	1,13
$10^{-2}$	6,90
$10^{-1}$	7,05

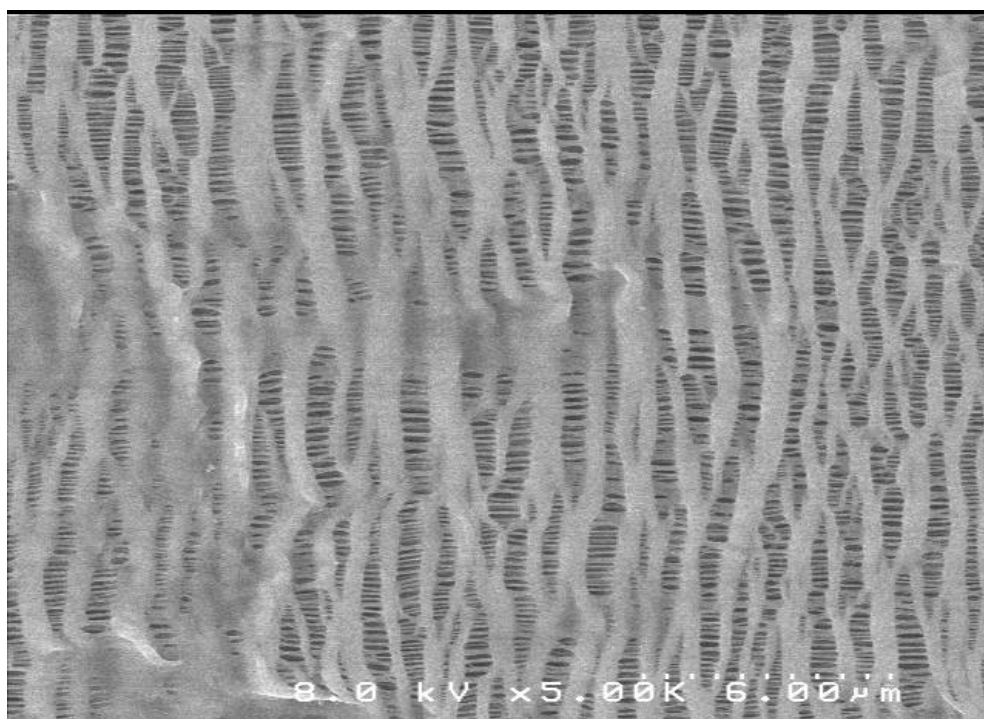
**Tableau VI. 2 : Valeurs du flux en fonction de la concentration initiale du cuivre(II) dans la phase d'alimentation, phase I : [Cu (II)] à pH = 5,5, phase II : HNO<sub>3</sub> à 10<sup>-1</sup> M, membrane Celgard 2500, [HPBI] = 10<sup>-2</sup> M/CHCl<sub>3</sub>.**

Des résultats similaires aux nôtres ont été constatés pour le transport du cadmium par les deux extractants D2EHPA et Aliquat 336 [235, 236]. Ce phénomène a été attribué à la surcharge de la phase membranaire par les entités complexées (agrégats de complexes) qui provoquent une diffusion du métal plus difficile dans la phase réceptrice.

Nous avons confirmé la présence d'agglomérats à la surface de la membrane par des observations au microscope électronique à balayage (MEB) de la surface de la membrane Celgard 2500 après transport du cuivre. Les micrographies représentées sur la figure VI. 11 (a) et (b) montrent clairement une dégradation de la membrane, après transport, qui se manifeste par une présence d'agglomérats du complexe Cu(PBI)<sub>2</sub> sur sa surface. Cette altération du support serait, en partie, responsable de la difficulté de la réextraction du cuivre dans la phase réceptrice.



**(a) : Avant le transport du cuivre (II).**



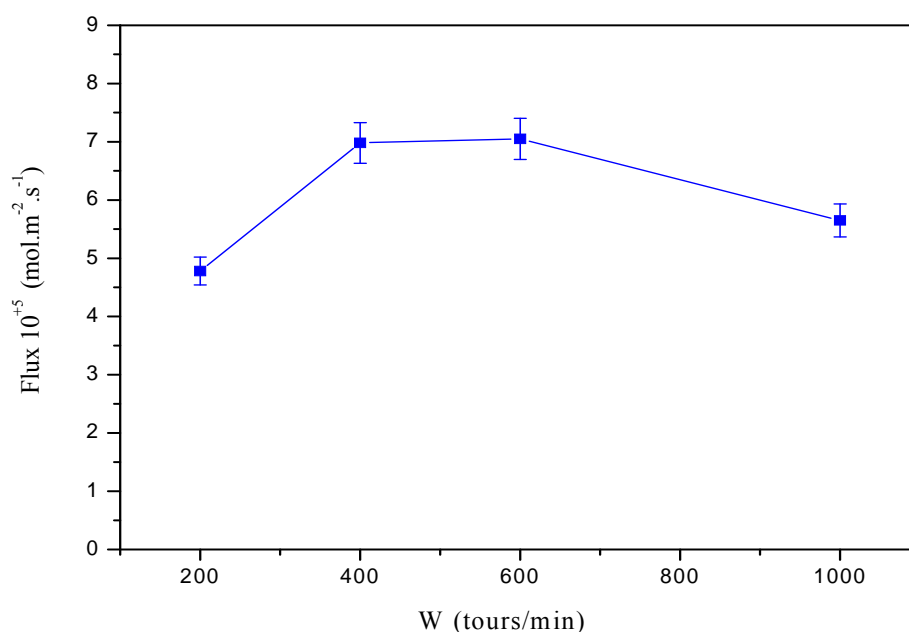
**(b) : Après le transport du cuivre(II).**

**Figure VI. 11 : Images MEB d'une surface de la membrane Celgard 2500, transport du cuivre(II) par HPBI à  $10^{-2}$  M/ $\text{CHCl}_3$ , phase I :  $[\text{Cu(II)}] = 10^{-1}$  M à pH = 5,5, phase II :  $\text{HNO}_3$  à  $10^{-1}$  M.**

### VI. 2. 1. 2. 2. 3. Influence de l'agitation sur le flux de transport

Des expériences de transport du cuivre (II) à travers une membrane liquide supportée contenant le HPBI à  $10^{-2}$  M dissous dans le chloroforme ont été réalisées à différentes vitesses d'agitation (200, 400, 600, 800 et 1000 tr/min) des phases aqueuses I et II.

La figure VI. 12 illustre la variation du flux en fonction de la vitesse d'agitation. La valeur du flux croît avec l'augmentation de la vitesse d'agitation, pour atteindre une valeur maximale de  $6,9 \cdot 10^{-5}$  mol.  $m^{-2} \cdot s^{-1}$  à la vitesse de 600 tours/min. Cette agitation assure une meilleure homogénéisation et diffusion des espèces métalliques dans la phase d'alimentation et à travers la couche de diffusion de Nernst. Cette variation régulière du flux de transport avec la vitesse d'agitation de 200 à 600 trs/min tend à faire penser, aussi, que le mécanisme de transport est de type diffusionnel dans la membrane.



**Figure VI. 12 : Evolution du flux de transport du cuivre(II) à travers la MLS en fonction de la vitesse d'agitation, phase I :  $[Cu(II)] = 10^{-2}$  M à pH = 5,5, phase II :  $HNO_3$  à  $10^{-1}$  M, membrane Celgard 2500,  $[HPBI] = 10^{-2}$  M/ $CHCl_3$ .**

Il faut noter aussi, que des vitesses d'agitation supérieures à 600 tours/min provoquent une diminution du flux de transport, ceci étant probablement dû à la perte du solvant et/ou l'extractant de la membrane vers les phases aqueuses.

Dans la suite du travail, la vitesse d'agitation est fixée à 600 tours/min, vitesse pour laquelle les valeurs des flux obtenus sont maximales.

#### **VI. 2. 1. 2. 2. 4. Influence de la température sur le flux de transport**

Les expériences sont réalisées dans une enceinte thermostatée en faisant varier la température de 25 °C à 60 °C. Les résultats reportés dans le tableau VI. 3 montrent une diminution du flux de transport du cuivre(II) pour des températures supérieures à 25 °C, ceci étant attribué à l'évaporation du solvant organique (CHCl<sub>3</sub>), très volatil, des pores du support.

Par contre, d'autres auteurs [85] ont expliqué cette chute du flux, à des températures élevées en utilisant le CHCl<sub>3</sub>, par la diminution de la viscosité de la phase organique qui provoque ainsi son passage vers les phases aqueuses adjacentes ou encore à la dégradation du support membranaire.

Température (°C)	Flux 10 <sup>+5</sup> (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
25	6,9
30	6,3
40	5,9
50	5,5
60	4,4

**Tableau VI. 3 : Effet de la température sur le flux de transport du cuivre(II) à travers la MLS, phase I : [Cu(II)] =10<sup>-2</sup> M à pH = 5,5, phase II : HNO<sub>3</sub> à 10<sup>-1</sup> M, membrane Celgard 2500, [HPBI] = 10<sup>-2</sup> M/CHCl<sub>3</sub>.**

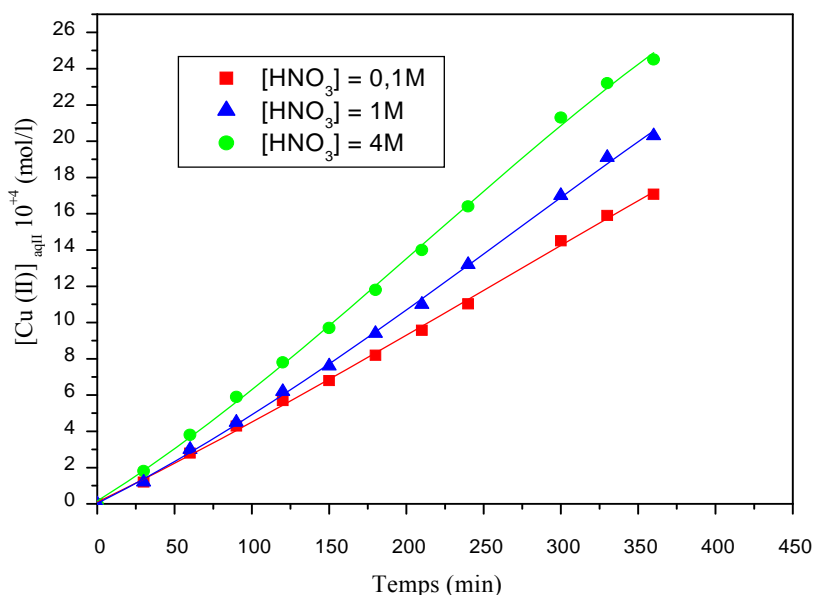
#### **VI. 2. 1. 2. 2. 5. Influence de la concentration de HNO<sub>3</sub> dans la phase réceptrice sur le transport du cuivre**

HPBI est un extractant acide, la complexation-décomplexation de cations métalliques dans un processus de transport par ce ligand se fait par le biais d'un échange cation-proton. Par conséquent, la concentration en protons dans les deux phases aqueuses joue un rôle très important pour assurer l'électroneutralité des différentes phases par le mouvement du proton.

La figure VI. 13 traduit la variation de la concentration en ion Cu(II) en fonction du temps dans la phase réceptrice dont la concentration est maintenue à des valeurs de 0,1 M, 1 M et 4 M en HNO<sub>3</sub>. L'acidité de la phase d'alimentation est maintenue constante à pH 5,5.

Au cours des deux premières heures de transport, les courbes ont la même allure et la concentration en métal dans la phase réceptrice varie faiblement. Pour des temps plus longs la réextraction de l'espèce métallique dans la phase réceptrice est améliorée en présence de HNO<sub>3</sub> 4 M. Une variation de la concentration en acide nitrique de 0,1 M à 4 M de la phase réceptrice améliore le taux d'extraction du cuivre(II) de 14,5 à 22 % et la valeur du flux de  $3,9 \cdot 10^{-6}$  à  $12,7 \cdot 10^{-6}$  mol. m<sup>-2</sup>. s<sup>-1</sup>. Ceci montre bien que la force motrice dans le transport du cuivre par HPBI est le gradient de pH entre la phase d'alimentation et la phase réceptrice. Cependant, une concentration très élevée en acide n'améliore pas de façon significative le transport.

Vu le caractère acide et oxydant fort de HNO<sub>3</sub>, une concentration en acide nitrique dans la phase réceptrice inférieure à 4 M est plus intéressante du point de vue des applications pour assurer les meilleures conditions de transport de Cu(II).



**Figure VI. 13 : Variation de la concentration du cuivre(II) dans le compartiment aval en fonction du temps, phase I : [Cu(II)] = 10<sup>-2</sup> M à pH = 5,5, phase II : HNO<sub>3</sub>, membrane Celgard 2500, [HPBI] = 10<sup>-2</sup> M/CHCl<sub>3</sub>.**

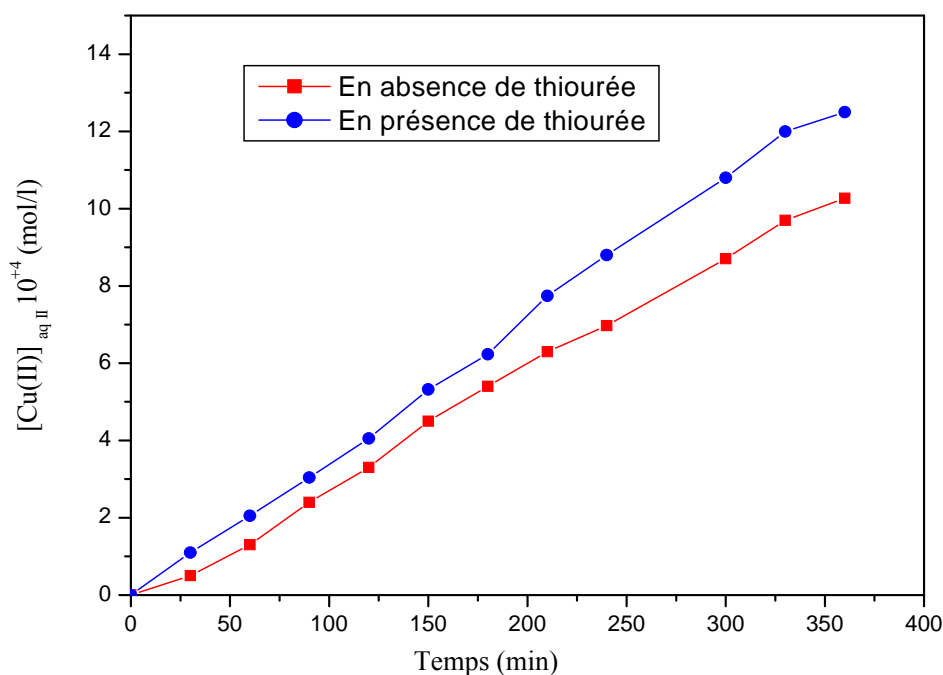
## VI. 2. 1. 2. 2. 6. Influence de la thiourée sur le transport du cuivre

Afin d'améliorer les performances de la membrane, nous avons pensé également que l'ajout d'un agent complexant dans la phase réceptrice, ayant un meilleur pouvoir complexant vis-à-vis de Cu(II) que HPBI, accroîtrait le transfert du métal vers la phase réceptrice.

En effet, la thiourée de formule  $CS(NH_2)_2$  de  $pK_a = 15$ , très soluble en phase aqueuse, présente des paires d'électrons libres par l'intermédiaire de ses atomes de soufre et d'azote qui lui confère un pouvoir complexant vis-à-vis du cuivre(II) plus élevé que celui de HPBI à un pH proche de 1. A cette valeur de pH, la protonation de la thiourée donne des complexes métal-thiourée plus stables et le logarithme de la constante globale de formation ( $\log \beta_{Cu}$ ) du complexe cuivre-thiourée est égal à 15,4 [237] ; par contre, celui du complexe cuivre-HPBI est  $\log \beta_{Cu(HPBI)_2} = 6,3$ .

Sur la figure VI. 14, sont représentées les courbes  $[Cu(II)]_{aq II} = f(t)$  en présence et en absence de la thiourée. Les deux courbes présentent la même allure ; cependant, une légère amélioration du transport du cuivre de la membrane vers la phase réceptrice en présence de la thiourée est observée, ce qui montre que la quantité de Cu(II) accumulée à la deuxième interface est très faible.

La thiourée provoque la dissociation du complexe  $Cu(PBI)_2$  accumulé à la deuxième interface de la membrane. Il ressort de ce résultat que l'étape de la complexation-décomplexation est rapide dans les couches de Nernst aux interfaces I et II/membrane) ; par contre, l'étape de la diffusion dans la membrane est lente. Cela confirme que le mécanisme de transport est régi par la diffusion du complexe  $Cu(PBI)_2$  dans la membrane.



**Figure VI. 14 : Variation de la concentration du cuivre(II) dans le compartiment aval en fonction du temps, phase I : [Cu(II)] = 10<sup>-2</sup> M à pH = 5,5, phase II : thiourée à 10<sup>-1</sup> M /HNO<sub>3</sub> à 10<sup>-1</sup> M, membrane Celgard 2500, [HPBI] = 10<sup>-3</sup> M/CHCl<sub>3</sub>.**

### VI. 2. 1. 2. 3. Détermination expérimentale des vitesses d'entrée et de sortie

La vitesse de transport  $V$  est définie par le nombre  $n$  de moles de métal transférées par unité de temps d'une phase aqueuse à l'autre :

$$V = \Delta n / \Delta t$$

Elle peut être déterminée, en dosant, à des intervalles de temps réguliers, le métal dans les phases aqueuses I et II. Ainsi, on définit la vitesse d'entrée dans la membrane par :

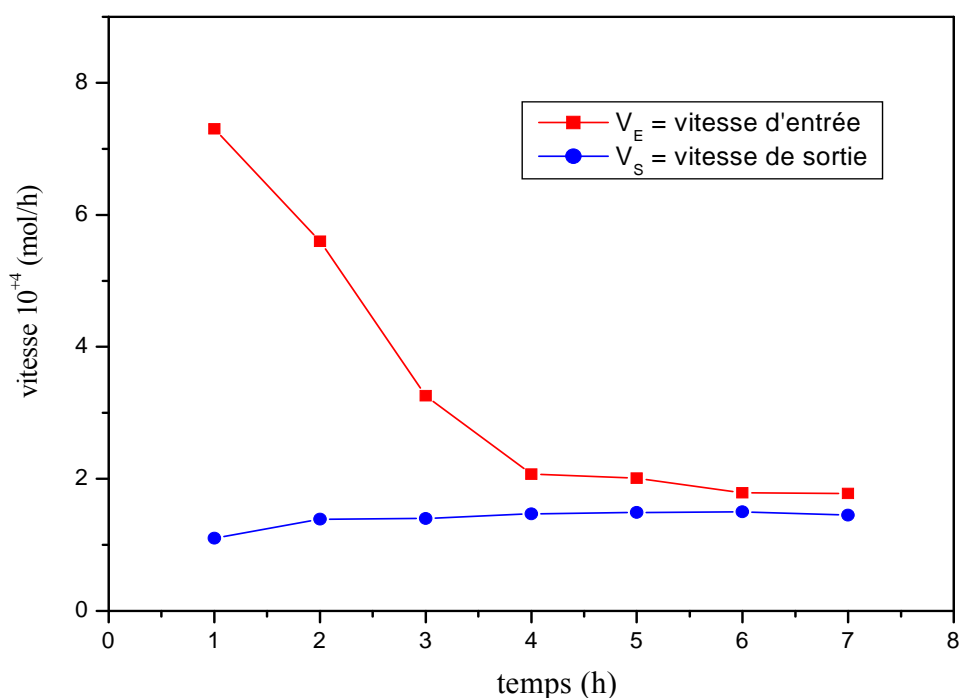
$$V_E = \Delta n_I / \Delta t$$

et la vitesse de sortie de la membrane par :

$$V_S = \Delta n_{II} / \Delta t$$

où  $n_I$  et  $n_{II}$  représentent le nombre de moles de métal dans les phases aqueuses I et II respectivement.

La figure VI. 15 représente l'évolution des vitesses d'entrée / de sortie du cuivre(II) vers/de la membrane. On remarque que ces deux vitesses sont sensiblement différentes ( $V_E > V_S$ ). La vitesse de sortie de la membrane augmente très faiblement au cours du temps et la vitesse d'entrée dans la membrane décroît sensiblement pendant les premières heures pour se rapprocher de la vitesse de sortie au bout de 4 heures de transport. Cette constance des vitesses d'entrée et de sortie de l'espèce transportée signifie qu'un état stationnaire est atteint au temps  $t = 4$  heures. Notons par ailleurs, que cette membrane est caractérisée par une cinétique de transfert lente, car la vitesse de sortie augmente légèrement en fonction du temps. Ces deux observations expérimentales confortent la réalité d'un régime diffusionnel donné précédemment et où les réactions de complexation et de décomplexation interfaciales sont considérées comme rapides et suivent les réactions d'extraction et de réextraction d'un métal donné par le HPBI.



**Figure VI. 15 : Variation des vitesses d'entrée et de sortie en fonction du temps de transport, phase I :  $[Cu(II)] = 10^{-2}$  M à pH = 5,5, phase II :  $HNO_3$  à  $10^{-1}$  M, membrane Celgard 2500,  $[HPBI] = 10^{-3}$  M/ $CHCl_3$ .**

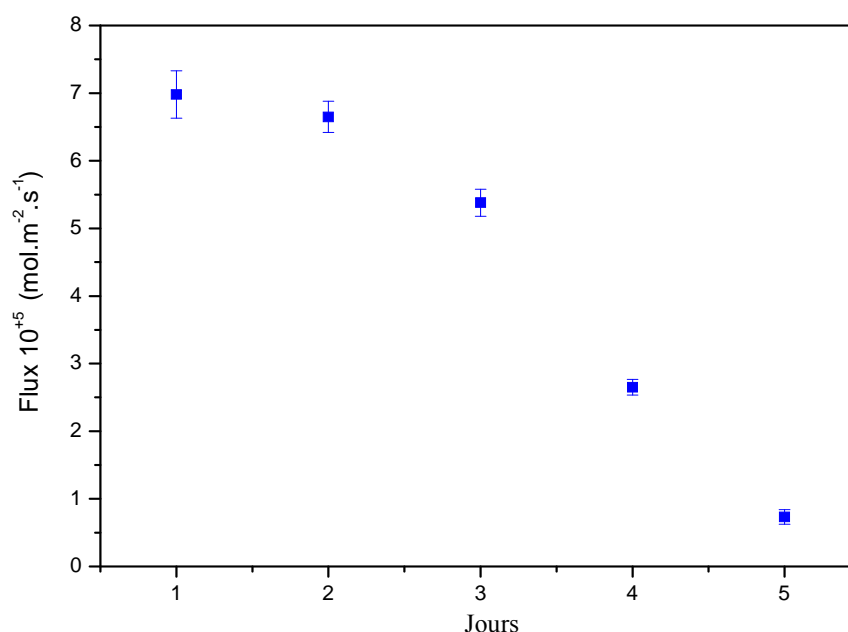
#### **VI. 2. 1. 2. 4. Etude de la stabilité de la membrane liquide supportée**

Les membranes liquides supportées ne sont pas utilisées à l'échelle industrielle et ce, malgré les avantages qu'elles procurent. Le principal obstacle à leur application provient de leur instabilité due à la solubilité du solvant organique dans l'eau.

Dans cette partie, nous avons mené une étude sur la stabilité de la membrane liquide supportée (MLS) en réalisant des expériences répétées de transport du cuivre(II) avec la même membrane, d'une durée de 8 heures tout en renouvelant toutes les 24 heures les deux phases aqueuses I et II durant cinq cycles d'utilisation.

La figure IV. 16 représente le flux du transport des ions Cu(II) en fonction du nombre de manipulations répétées toutes les 8 heures. Il apparaît que le flux varie légèrement au bout des deux premiers cycles d'expériences de transport ; il diminue de 5 % après le deuxième cycle d'activité puis de 13 % après le troisième cycle. Une décroissance rapide (65 %) du flux apparaît à partir de la troisième expérience. Au bout de la cinquième expérience, la valeur du flux diminue de 90 % et la membrane au début transparente est devenue totalement opaque, la membrane perd toute son efficacité.

Cette chute du flux après chaque cycle de transport peut être expliquée d'une part, par une fuite du solvant et/ou du transporteur de la membrane vers les deux phases aqueuses I et II et d'autre part, par une accumulation dans la membrane du complexe Cu(PBI)<sub>2</sub> formé durant les différents cycles en agissant négativement sur la cinétique de transfert. En effet, ces deux paramètres : la solubilité du solvant dans l'eau et la diffusion lente du complexe formé sont en grande partie les principaux facteurs de l'instabilité des membranes souvent évoqués par d'autres auteurs [101, 102].



**Figure VI. 16 : Evolution du flux de transport du cuivre(II) à travers la MLS en fonction du nombre de jours d'activité, phase I : [Cu(II)] = 10<sup>-2</sup> M à pH = 5,5, phase II : HNO<sub>3</sub> à 10<sup>-1</sup> M, membrane Celgard 2500, [HPBI] = 10<sup>-2</sup> M/CHCl<sub>3</sub>.**

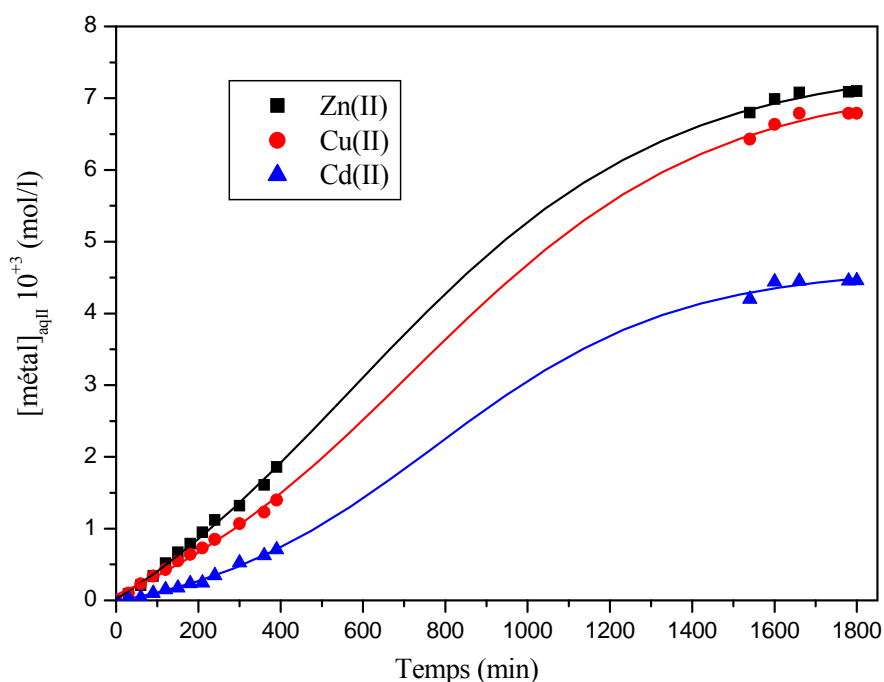
Kemperman et coll. [84] ont attribué cette instabilité à la perte graduelle de la phase organique dans les solutions aqueuses d'alimentation et réceptrice : le chloroforme qui présente une volatilité élevée et des interactions avec l'acide nitrique provoque ainsi sa fuite vers les phases aqueuses. Ils ont constaté que la MLS possédant des supports avec une faible dimension des pores est plus stable que celle utilisant des supports avec de larges pores. Ils ont également montré que l'utilisation du n-dodecane à la place du chloroforme améliorerait la stabilité de la MLS.

D'autres auteurs [99, 100] ont montré aussi que les effets d'instabilité des MLS dépendent fortement de la formation d'émulsion induite par les forces de cisaillement.

### **VI. 2. 2. Transport individuel des trois ions métalliques Cu(II), Cd(II) et Zn(II) à travers la membrane liquide supportée**

Dans ce paragraphe, nous exposons brièvement une étude comparative du transport individuel des trois métaux Cu(II), Zn(II) et Cd(II) à travers une MLS par HPBI.

La figure VI. 17 représente l'évolution de la concentration du cuivre(II), du zinc(II) et du cadmium(II) dans la phase réceptrice en fonction du temps. Les courbes obtenues ont la même allure et la séquence de transport se fait selon :  $Zn > Cu > Cd$ . La concentration en métal augmente au cours du temps pour atteindre un maximum. Les taux de transfert de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice déterminés après 30 heures de transport sont de : 71 % pour le zinc, de 68 % pour le cuivre et de 45 % pour le cadmium.



**Figure VI. 17 : Variation de la concentration du métal dans le compartiment aval en fonction du temps, phase I :  $[M(II)] = 10^{-2}$  M à pH = 5,5, phase II :  $HNO_3$  à  $10^{-1}$  M, membrane Celgard 2500,  $[HPBI] = 10^{-3}$  M/ $CHCl_3$ .**

Dans le tableau VI. 4, nous avons rassemblé les valeurs du flux de transport ainsi que toutes les valeurs des constantes relatives à l'extraction et à la complexation des trois métaux par HPBI. Il apparaît que le plus faible flux est obtenu avec le cadmium ; l'ordre de sélectivité de transport de ce métal par rapport aux deux autres métaux va bien dans le sens de celui de son extraction et de sa complexation en milieu nitrique par HPBI et ce, en raison de sa plus faible affinité pour les ligands chélatants oxygénés.

Dans le cas du zinc et du cuivre, on observe une inversion de la sélectivité de transport par rapport aux résultats de l'extraction et de la complexation. La sélectivité du zinc(II) par rapport au cuivre(II) est essentiellement due à la différence élevée entre les constantes de complexation des deux chélates métalliques qui est beaucoup plus grande pour le cuivre. Il est donc raisonnable de conclure que l'inversion de sélectivité observée est due à la décomplexation plus difficile pour le cuivre.

Ions métalliques	Flux $10^{+5}$ (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Constante d'extraction (log K <sub>ex</sub> )	Constante de stabilité (log β)	Facteur de séparation (α)
Cu(II)	5,93	0,90	6,2	α <sub>Zn/Cu</sub> = 1,04 α <sub>Cu/Cd</sub> = 1,94 α <sub>Zn/Cd</sub> = 2,02
Zn(II)	6,17	- 4,25	4,3	
Cd(II)	3,06	- 4,89	3,8	

**Tableau VI. 4 : Flux du transport individuel des trois ions métalliques Cu(II), Zn(II) et Cd(II), [M(II)]<sub>i</sub> = 10<sup>-2</sup> M à pH = 5,5, phase II : HNO<sub>3</sub> à 10<sup>-1</sup> M, membrane Celgard 2500, [HPBI] = 10<sup>-3</sup> M/CHCl<sub>3</sub>.**

Il ressort également de ce tableau que les valeurs du flux de transport du cuivre et du zinc sont voisines et environ deux fois plus élevées que celle du cadmium. Le transporteur HPBI n'a pas la même efficacité de transport vis-à-vis des trois métaux. La sélectivité de la membrane a été déterminée par le facteur de séparation (α) qui est exprimé par le rapport des flux de transport des deux métaux considérés.

Les valeurs des facteurs de séparation calculées, sont consignées dans le tableau VI. 4 et suivent l'ordre : α<sub>Zn/Cd</sub> = 2,02 > α<sub>Cu/Cd</sub> = 1,94 > α<sub>Zn/Cu</sub> = 1,04.

### **VI. 3. Transport des cations métalliques divalents ( $M^{2+}$ ) par HPBI à travers les membranes polymères plastifiées**

#### **VI. 3. 1. Introduction**

Les membranes liquides supportées souffrent d'un manque de stabilité mécanique et même chimique pour être largement adoptées au niveau industriel ; la cause principale est la perte du liquide membranaire (transporteur et/ou solvant) des pores du support. Une nouvelle approche, pour pallier à ce problème d'instabilité des MLS et pour avoir des membranes d'affinité stables, est la synthèse de membranes polymères plastifiées (MPP).

Ces membranes se composent d'un polymère pour promouvoir la tenue mécanique, d'un plastifiant pour fournir l'élasticité et d'un transporteur immobilisé dans la matrice polymère. Les membranes polymères plastifiées (MPP) présentent des propriétés de transport similaires à celles des membranes liquides supportées (MLS) et elles ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche ces dernières années. Les premiers travaux publiés sont relatifs à l'utilisation de membranes à base de triacétate de cellulose (TAC), car il présente une bonne solubilité dans les solvants d'élaboration, et une bonne résistance mécanique de la membrane sèche. Les MPP ont montré une efficacité comparable aux membranes liquides supportées et une stabilité nettement plus élevée [174].

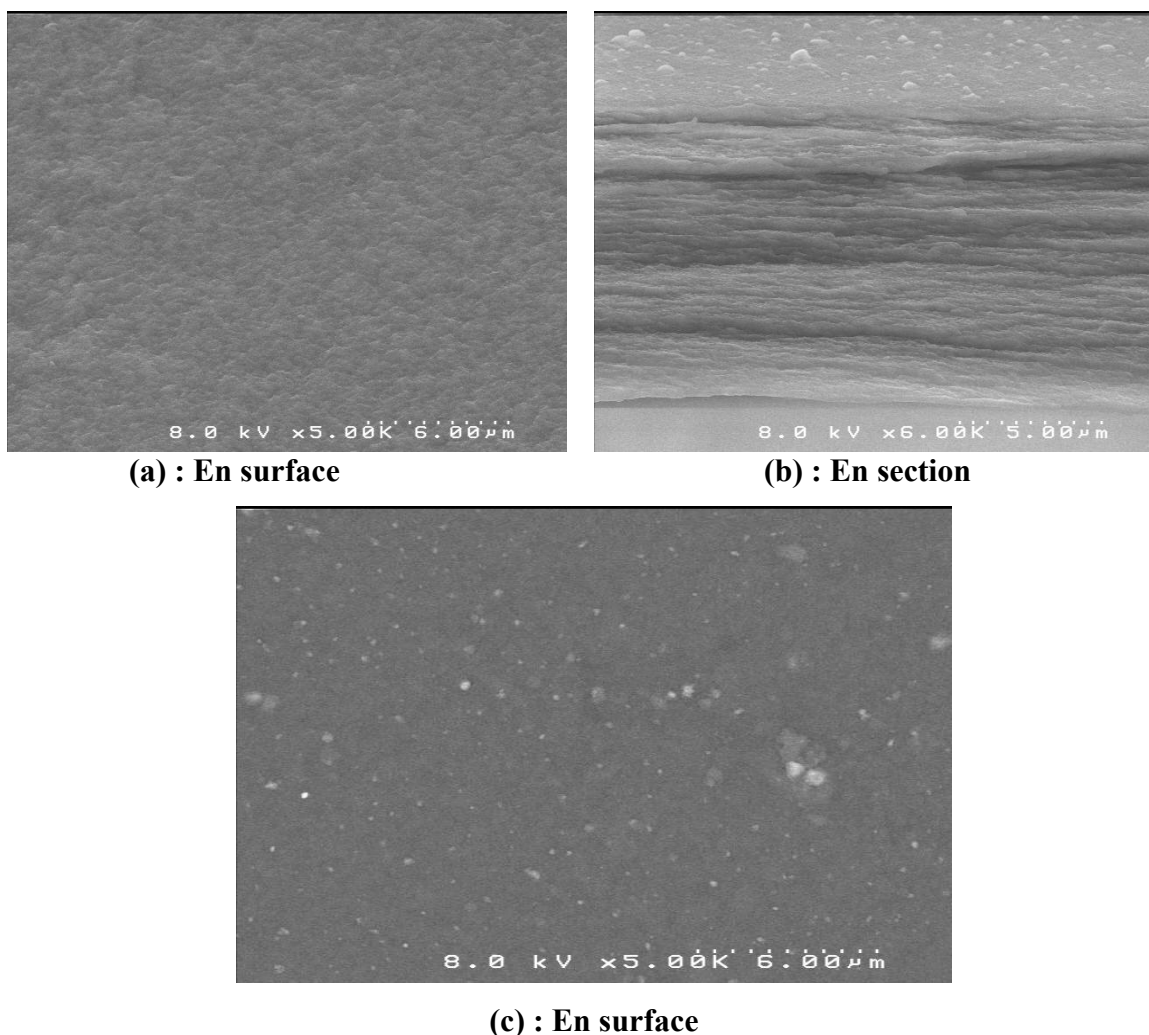
Les résultats intéressants obtenus dans le cas du transport du cuivre(II) par les MLS, en remplaçant le chloroforme par le 2-nitro phényl octyl éther (NPOE) ou le dodecyl nitro phényl éther (DNPE) qui solvatent le transporteur dans la membrane, nous ont incité à réaliser des expériences de transport de ce métal par les MPP.

#### **VI. 3. 2. Analyse structurale de la MPP au microscope électronique à balayage (MEB)**

Des études préliminaires nous ont montré d'une part que si le volume du plastifiant est grand, la membrane devient molle et se déchire facilement, et d'autre part, qu'en présence d'une faible quantité de plastifiant ou de TAC, la membrane se colle sur les parois de la boîte de pétri.

Pour obtenir une membrane homogène avec une bonne tenue mécanique et une bonne intégrité au cours du temps, nous avons déterminé les quantités adéquates des différents constituants à savoir, 0,05 g de TAC et 0,2 ml de plastifiant. La figure VI. 18 (a,b), représentant les photographies MEB de la section et de la surface d'une MPP, montre que la MPP est dense et présente une surface uniforme.

Lors de la préparation de la MPP, nous avons observé par MEB (figure VI. 18 (c)). qu'une concentration en transporteur, supérieure ou égale à  $10^{-3}$  M, entraîne la formation d'agglomérats sur la surface de la membrane. En effet, la micrographie de la membrane fait apparaître des dépôts à la surface de cette dernière. Ceci est relié à la limite de solubilisation du HPBI dans la phase organique à des concentrations supérieures à  $10^{-3}$ M.



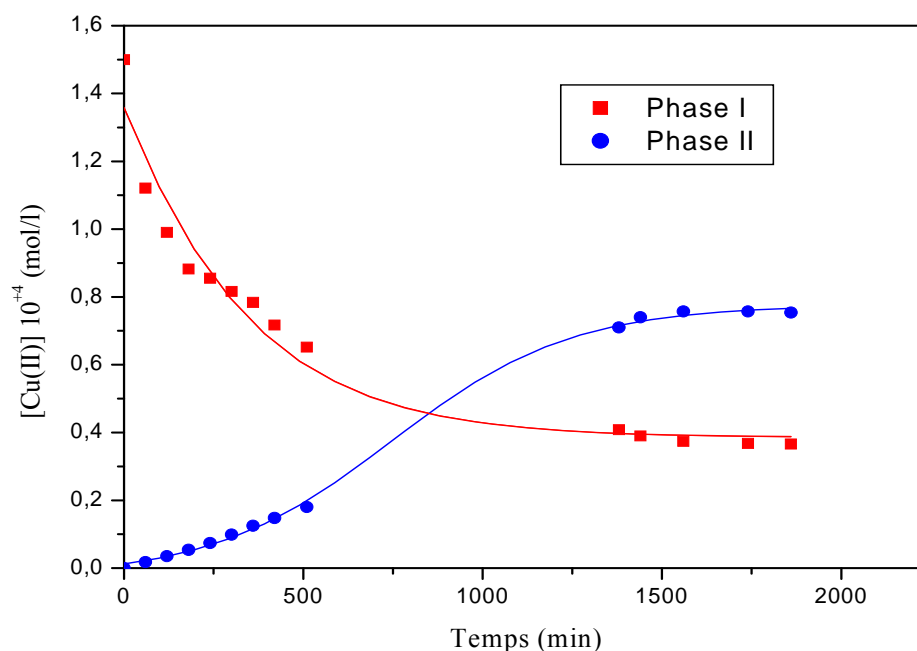
**Figure VI. 18 : Images MEB d'une membrane MPP, (a) et (b) : 0,05 g CTA + 0,2 ml DNPE +  $10^{-4}$  M HPBI et (c) : 0,05 g CTA + 0,2 ml DNPE +  $10^{-3}$  M HPBI.**

### VI. 3. 3. Transport des ions cuivre(II) à travers une MPP

#### VI. 3. 3. 1. Profils des concentrations en fonction du temps

Nous avons étudié le transport du cuivre(II) de concentration  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M dans  $\text{HNO}_3$  à  $\text{pH} = 5,5$  dans la phase d'alimentation en fonction du temps, à travers une MPP contenant le TAC, le DNPE et la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI).

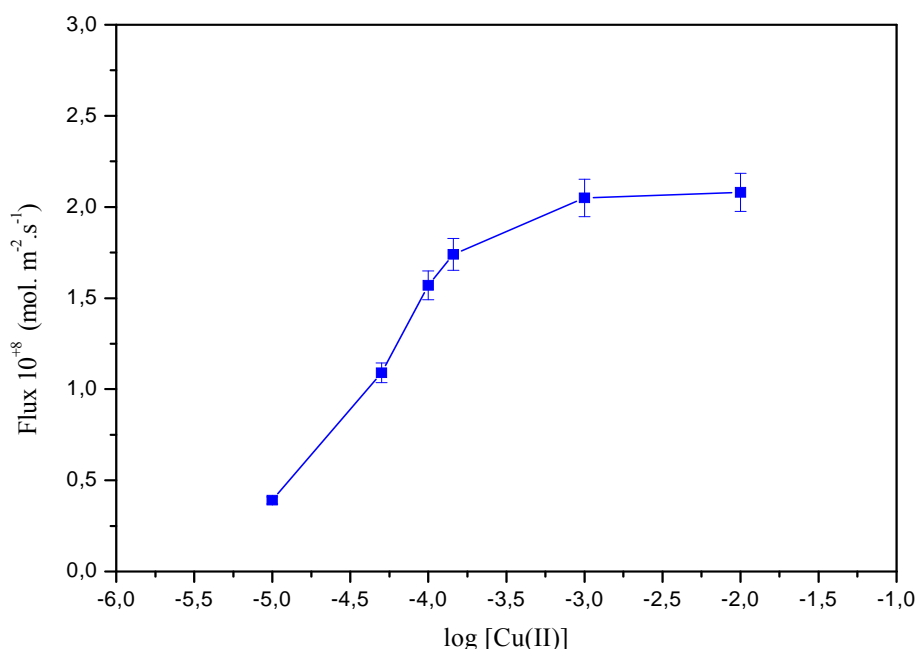
La figure VI.19 montre l'évolution de la concentration du cuivre(II) en fonction du temps dans les compartiments amont et aval. Un taux de 70 % de Cu(II) est extrait de la phase d'alimentation après 30 heures de transport, alors que la quantité de Cu(II) récupérée dans la phase réceptrice n'est que de 50 %. Là aussi, de façon similaire que dans la MLS, une quantité de 20 % en Cu(II) est retenue au cœur de la membrane. De ces résultats, il apparaît que la diffusion du cuivre(II) est relativement lente à travers la MPP. Ce lent processus de transport du métal s'explique par la viscosité interne apparente plus élevée du milieu MPP. Le coefficient de diffusion du complexe dans la membrane est cependant inversement proportionnel à la viscosité de la phase membranaire.



**Figure VI. 19 : Variation de la concentration du cuivre dans les compartiments amont et aval en fonction du temps, phase I :  $[\text{Cu(II)}] = 1,5 \cdot 10^{-4}$  M à  $\text{pH} = 5,5$ , phase II :  $\text{HNO}_3$  à 1 M, membrane MPP : 0,05 g CTA + 0,2 ml DNPE +  $10^{-4}$  M HPBI.**

### VI. 3. 3. 2. Effet de la concentration du métal

La figure VI. 20 montre l'influence de la concentration initiale en Cu(II) dans la phase source sur le flux de transport. Le flux augmente avec l'accroissement de la concentration du métal. A des concentrations élevées (supérieures à  $10^{-3}$  M), le flux tend vers une valeur limite (début d'apparition d'un pallier), ceci est dû à la saturation graduelle de la membrane par les complexes formés, induisant ainsi un flux constant. Le même phénomène est observé dans la membrane liquide supportée pour des concentrations en cuivre dans la phase source supérieures à  $10^{-1}$  M.



**Figure VI. 20 : Evolution du flux de transport du cuivre(II) à travers la MPP en fonction de la concentration initiale du cuivre(II) dans la phase d'alimentation, phase I : [Cu (II)] à pH = 5,5, phase II : HNO<sub>3</sub> à 1 M, membrane MPP : 0,05 g CTA + 0,2 ml DNPE + 10<sup>-4</sup> M HPBI.**

### VI. 3. 3. 3. Effet de la concentration du transporteur

L'influence de la concentration de HPBI a été examinée en utilisant des membranes contenant des quantités variables en transporteur :  $10^{-5}$ ,  $5.10^{-5}$  et  $10^{-4}$  M. Les résultats reportés dans le tableau VI. 5 montrent que le flux de transport du cuivre(II) augmente avec la concentration du ligand dans la membrane pour atteindre un maximum à la

concentration  $10^{-4}$  M en HPBI. Au-delà de cette valeur, nous avons remarqué la formation d'agglomérats sur la surface de la membrane après son séchage, et qui apparaissent sur les images MEB données précédemment (figure VI. 18). D'autre part, les résultats montrent que les valeurs du flux sont plus importantes dans le dodecyl nitro phényl éther (DNPE) qui possède une constante diélectrique et une viscosité modérées. Le transport est donc régi par le même mécanisme de diffusion du complexe  $\text{Cu(PBI)}_2$  dans la membrane observé précédemment dans la MLS.

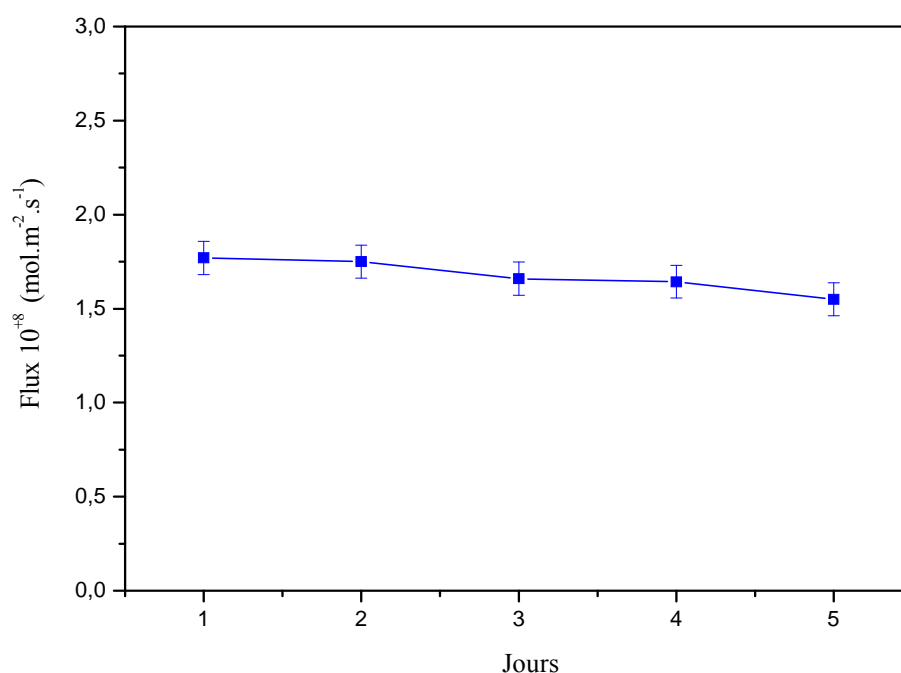
[HPBI] (mol/l)	Flux $10^{+8}$ (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	
	NPOE	DNPE
$10^{-5}$	0,52	1,22
$5.10^{-5}$	0,77	1,56
$10^{-4}$	0,98	1,82

**Tableau VI. 5 : Evolution du flux de transport du cuivre(II) à travers la MPP en fonction de la concentration de HPBI, phase I :  $[\text{Cu(II)}] = 1,5.10^{-4}$  M à pH = 5,5, phase II :  $\text{HNO}_3$  à 1 M, membrane MPP : 0,05 g CTA + 0,2 ml plastifiant+ HPBI.**

Mohapatra et coll. [181] ont utilisé des plastifiants de différente nature chimique pour l'étude de leur rôle dans le transport du strontium par la MPP. Les résultats de leur étude ont montré que la diffusion du complexe dans la membrane est régie essentiellement par la polarité du plastifiant et qu'elle dépend probablement moins de sa viscosité.

#### **VI. 3. 3. 4. Etude de la stabilité de la membrane polymère plastifiée**

Nous avons étudié la stabilité de la MPP dans les mêmes conditions expérimentales que celles de la MLS en réutilisant la même membrane pour des cycles d'expérience continu en renouvelant les deux phases aqueuses toutes les 24 heures. Les flux moyens obtenus après 8 heures d'expérience sont représentés sur la figure VI. 21. Une légère décroissance du flux après chaque cycle de réutilisation de la membrane est observée, cette dernière est restée intacte sans aucune modification morphologique. La membrane présente une efficacité de 90 % après 5 cycles de réutilisation. Le transporteur HPBI, dans la MPP, reste piégé dans la matrice de la membrane ; ceci confère à la MPP une bonne stabilité au cours du temps.



**Figure VI. 21 : Evolution du flux de transport du cuivre(II) à travers la MPP en fonction du nombre de jours d'activité, phase I : [Cu (II)] = 1,5 10<sup>-4</sup> M à pH = 5,5, phase II : HNO<sub>3</sub> à 1 M, membrane MPP : 0,05 g CTA + 0,2 ml DNPE + 10<sup>-4</sup> M HPBI.**

Ce résultat est en bon accord avec ceux présentés dans d'autres travaux [208,179, 203]. Par contre, dans une autre étude, Salazar-Alvarez et coll. [186] ont constaté après cinq cycles de trois heures de fonctionnement, une diminution de 30 % du flux de transport des ions Pb(II) à travers la MPP à base de TAC plastifiée par le tris-(2-butoxyethyl) phosphate (TBEP) contenant le D2EHPA comme transporteur. Ils ont attribué le manque de stabilité de la MPP à l'acidité élevée de la phase réceptrice ([HNO<sub>3</sub>] = 1,5 M). Cette instabilité a été aussi enregistré par Gyves et coll. [185] lors de l'étude du transport des ions cuivre(II) par la MPP à base de TAC contenant le LIX<sup>®</sup> 84-I comme transporteur.

De nos résultats, nous concluons que la membrane polymère plastifiée présente une meilleure stabilité et une durée de vie plus longue que la MLS. Toutefois, il faut noter que la bonne stabilité et la plus grande durée de vie dans les MPP sont obtenues au détriment des flux de transfert qui sont plus faibles dans les MPP que dans les MLS. Il faudrait donc améliorer les coefficients de diffusion dans les MPP pour envisager leur utilisation dans les applications industrielles.

### VI. 3. 4. Transport individuel des trois ions métalliques Cu(II), Cd(II) et Zn(II) à travers la membrane polymère plastifiée

Comme dans le cas des MLS, nous avons également réalisé une étude ponctuelle du transport individuel des métaux Zn(II) et Cd(II) par le HPBI à travers une MPP en utilisant le dodecyl nitro phényl éther (DNPE) comme plastifiant. Les valeurs des flux obtenus sont consignées dans le tableau VI. 6.

Ce tableau montre que le transport des métaux divalents dans les MPP se fait selon la même séquence déjà obtenue dans les MLS : Zn(II) > Cu(II) > Cd(II). Les valeurs des flux sont moins élevées dans les MPP et les facteurs de séparation  $\alpha$  sont comparables pour les deux types de membranes.

Ions métalliques	Flux $10^{+8}$ (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Facteur de séparation ( $\alpha$ )
Cu(II)	2,26	$\alpha_{Cu/Cd} = 2,15$ $\alpha_{Zn/Cd} = 2,78$ $\alpha_{Zn/Cu} = 1,29$
Zn(II)	2,92	
Cd(II)	1,05	

**Tableau VI. 6 : Flux du transport individuel des trois ions métalliques Cu(II), Zn(II) et Cd(II), [M(II)] = 10<sup>-2</sup> M à pH = 5,5, phase II : HNO<sub>3</sub> à 1 M, membrane MPP : 0,05 g CTA + 0,2 ml DNPE + 10<sup>-4</sup> M HPBI.**

### VI. 4. Comparaison du transport de Cu(II) à travers la MLS et la MPP

Nous avons comparé l'efficacité du transport de Cu(II) par HPBI à 10<sup>-4</sup> M entre les deux types de membranes (MLS et MPP) obtenue dans les mêmes conditions expérimentales en utilisant le NPOE et le DNPE comme solvant dans la MLS et comme plastifiant dans la MPP.

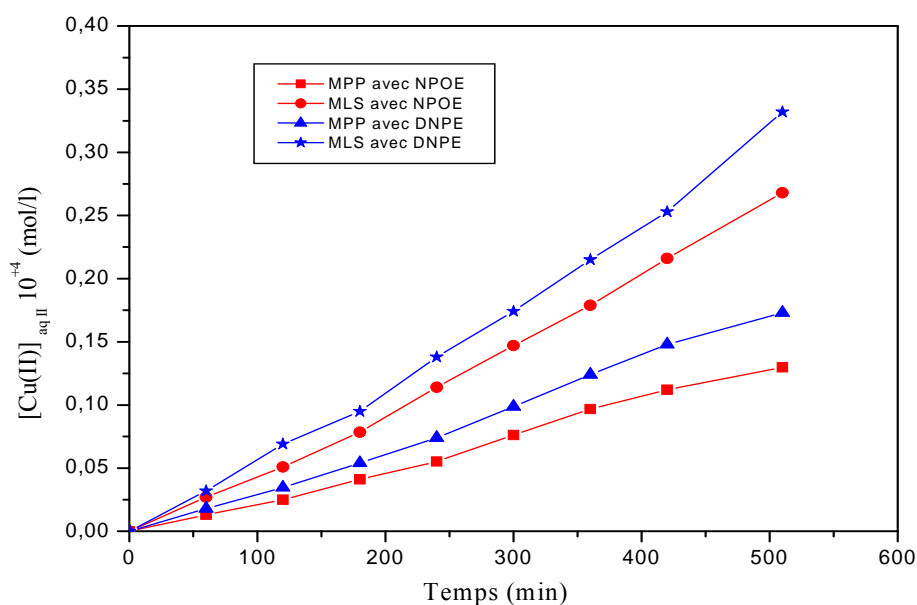
Afin de pouvoir établir une comparaison des résultats obtenus, nous avons normalisé les valeurs des flux par rapport à l'épaisseur (d) de la MLS dont la valeur est d = 25  $\mu$ m, tandis que l'épaisseur de la MPP est d = 50  $\mu$ m.

La figure VI. 22 indique la variation de la concentration du cuivre(II) dans la phase réceptrice en fonction du temps avec les deux types de membranes et pour les deux solvants/et ou plastifiants utilisés.

Les meilleurs rendements du transport de Cu(II) de la phase aqueuse I vers la phase aqueuse II par HPBI, dans les deux types de membranes, sont obtenus avec le plastifiant DNPE qui présente une viscosité moins élevée (9,8 mPa.s) que celle de NPOE (12,8 mPa.s). Le flux de transport du cuivre est inversement proportionnel à la viscosité du solvant. Cet effet du solvant est déjà signalé dans la bibliographie [202] et est en accord avec nos résultats obtenus précédemment pour la MLS.

Des études faites par Fontas et coll. [207] ont révélé que le plastifiant NPOE, par sa polarité élevée, facilite la solvatisation de l'extractant au sein d'une membrane MPP et confère à cette dernière un mécanisme de diffusion à la manière d'une membrane MLS.

Ces résultats suggèrent que le transport de Cu(II) par HPBI dans les deux membranes MLS et MPP est influencé majoritairement par la diffusion du complexe  $\text{Cu(PBI)}_2$  dans la membrane que par la réaction de dissociation aux interfaces phases aqueuses-membrane.



**Figure VI. 22 : Evolution de la concentration du cuivre(II) dans la phase réceptrice en fonction du temps dans la MLS et la MPP, phase I :  $[\text{Cu(II)}] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , phase II:  $\text{HNO}_3$  à 1 M, membrane MPP : 0,05 g CTA + 0,2 ml plastifiant +  $10^{-4} \text{ M}$  HPBI.**

Nous remarquons aussi que les valeurs des flux obtenus avec les MPP sont plus faibles que dans les MLS (tableau VI. 7). Les chemins de transport du complexe métal-transporteur à travers la MPP sont de géométrie assez différente que dans la MLS, expliquant ainsi une moindre efficacité.

Toutefois, il convient de rappeler que les MLS obtenues sont moins stables.

Solvant organique / plastifiant	Flux $10^{+8}$ ( $\text{mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )	
	MLS	MPP
2-nitro phényl octyl éther (NPOE)	4,2	0,5
Dodecyl nitro phényl éther (DNPE)	6,1	0,9

**Tableau VI. 7 : Comparaison des flux de transport du cuivre(II) entre la MLS et la MPP contenant  $10^{-4}$  M HPBI dans NPOE ou DNPE, phase I :  $[\text{Cu(II)}] = 1,5 \cdot 10^{-4}$  M, phase II :  $\text{HNO}_3$  à 1 M.**

Cependant, dans plusieurs cas des flux de transport plus élevés sont obtenus avec les MPP comparées aux MLS [198, 209, 211, 212].

## VI. 5. Conclusion

Les résultats de ce chapitre montrent que le HPBI présente des propriétés de transporteur potentiel des métaux divalents cuivre, zinc et cadmium à travers les deux membranes d'affinité étudiées (MLS et MPP).

L'espèce transportée est de forme  $\text{M(PBI)}_2$  et son transfert est rendu possible par une différence élevée des valeurs de pH des phases aqueuses I et II, qui permet l'extraction et la réextraction de part et d'autre de la membrane. Le transfert de l'espèce  $\text{M(PBI)}_2$  est alors assuré par un échange cation-proton grâce au gradient de concentration de l'acide nitrique, présent dans les deux phases aqueuses, et qui joue le rôle de force motrice dans ces systèmes.

L'étude de l'influence de plusieurs paramètres nous a permis de montrer que le transport dépend aussi de la concentration en transporteur HPBI dans la membrane et qu'il est inversement proportionnel à la viscosité du plastifiant utilisé. Les flux obtenus augmentent lorsque la viscosité du solvant et/ou du plastifiant diminue et les meilleures valeurs des flux sont obtenues dans les MLS. D'autre part, cette étude a permis d'interpréter le transport de l'espèce  $M(PBI)_2$  suivant un mécanisme de diffusion lente dans les deux types de membranes.

La stabilité des deux types de membrane a été testée sur 5 cycles de réutilisation. Les résultats obtenus montrent que la MPP est plus stable et présente une durée de vie plus longue que la MLS qui devient instable à partir de la troisième réutilisation, à cause de la fuite de solvant et de l'accumulation du complexe  $M(PBI)_2$  en surface.

Les valeurs des flux obtenus dans les MPP sont plus faibles que dans les MLS et la sélectivité de transport se fait selon la séquence  $Zn > Cu > Cd$ . La faible différence entre la valeur des flux de  $Cu(II)$ , de  $Zn(II)$  et  $Cd(II)$  a conduit à de faibles facteurs de séparation. Cependant,  $Cu(II)$  et  $Zn(II)$  sont sélectivement transportés par rapport au  $Cd(II)$ , leur séparation est envisageable par un choix judicieux des paramètres des phases aqueuses source et réceptrice.

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail de thèse avait pour objectif l'étude de la faisabilité de la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI) en tant qu'extractant-transporteur des métaux divalents Cu(II), Zn(II) et Cd(II) à travers une membrane liquide supportée (MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP).

Dans un premier temps, nous avons synthétisé et caractérisé la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one par les techniques d'analyses physico-chimiques : Analyse élémentaire, IR et RMN de  $^1\text{H}$  et de  $^{13}\text{C}$ . Les spectres IR et RMN du proton  $^1\text{H}$ , du carbone  $^{13}\text{C}$  ont montré que la molécule HPBI existe, à l'état solide et à l'état dissous dans un solvant apolaire, sous une forme unique céto-énolique à liaison hydrogène intramoléculaire qui donne à la molécule une structure chélate conjuguée.

Les valeurs de la constante de partage ( $\log K_d$ ) et de la constante de dissociation acide ( $\text{p}K_a$ ), déterminées expérimentalement, sont respectivement de 2,76 et de 1,29. Ces deux constantes mettent en évidence le caractère lipophile et très acide du HPBI, deux propriétés importantes qui permettent à l'extractant-transporteur HPBI de jouer un rôle de catalyseur de transfert de matière dans les membranes d'affinité.

La molécule HPBI a été appliquée à l'extraction liquide-liquide des ions Cu(II), Zn(II) et Cd(II) à partir du milieu aqueux nitrique dans le chloroforme. Les résultats obtenus ont montré que les trois ions sont extraits quantitativement par HPBI sous forme de complexes  $\text{Cu}(\text{PBI})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{PBI})_2$  et  $\text{Cd}(\text{PBI})_2$ .

La sélectivité d'extraction est la suivante :  $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$ , en accord avec les constantes de formation ( $\beta_2$ ) des trois ions par HPBI en phase aqueuse. Ces résultats montrent que le HPBI, meilleur complexant vis-à-vis du cuivre, est aussi meilleur extractant. En ce qui concerne le zinc, une coextraction du sodium est observée à des valeurs de pH supérieures à 4,4 et l'espèce extraite est un complexe de forme  $\text{Zn}(\text{PBI})_2\text{NaPBI}$ .

Des études de transport individuel des trois ions métalliques Cu(II), Zn(II) et Cd(II) à travers les deux membranes d'affinité étudiées (MLS et MPP) par le HPBI ont été réalisées en tenant compte de l'influence des paramètres (temps d'imprégnation, concentration du

transporteur, pH, concentration du métal dans la phase source, nature du solvant, agent complexant la thiourée, température, vitesse d'agitation) susceptibles d'affecter l'efficacité du transport. Les résultats des expériences de transport des ions Cu(II) par la MLS contenant le HPBI dissous dans les solvants chloroforme (CHCl<sub>3</sub>), ou 2-nitro phényl octyl éther (NPOE) ou dodecyl nitro phényl éther (DNPE) ont montré que le transfert de Cu(II) à travers la membrane, de la phase source vers la phase réceptrice, dépend principalement de la différence de pH des deux phases aqueuses et de la concentration initiale en transporteur HPBI. Il dépend aussi fortement de la viscosité et de la constante diélectrique du solvant. L'efficacité de transport suit l'ordre : CHCl<sub>3</sub> > DNPE > NPOE. Le chloroforme, ayant la plus faible viscosité, permet d'obtenir les flux les plus élevés, comparé à NPOE ou DNPE.

Le transport de Cu(II) par le HPBI à travers la MPP, réalisé dans les mêmes conditions expérimentales que la MLS, a montré que le cuivre(II) est transporté de façon similaire dans les deux types de membranes. Cependant, la diffusion du cuivre est relativement plus lente à travers la MPP. Ce lent processus de transport du métal s'explique par la viscosité interne apparente plus élevée dans la MPP.

L'effet de ces diverses variables expérimentales montre que le transfert des ions Cu(II) sous forme d'un complexe Cu (PBI)<sub>2</sub> à travers les deux membranes d'affinité est un régime diffusionnel et se fait contre le gradient du proton.

Des études comparatives de la stabilité et de l'efficacité du transport de Cu(II) à travers les membranes MLS et MPP réalisées avec le NPOE et le DNPE, comme solvant ou comme plastifiant dans les mêmes conditions expérimentales, ont révélé que les valeurs des flux sont plus élevées dans la MLS que dans la MPP. Cependant, la MPP présente une meilleure stabilité et des flux constants après cinq cycles de 8 h répétés toutes les 24 h. Par contre, la MLS perd son efficacité après le troisième cycle de réutilisation. Cette instabilité est due à l'accumulation du complexe Cu(PBI)<sub>2</sub> dans la membrane qui apparaît clairement sur les images MEB de la surface de la membrane après le transport de Cu(II).

Par ailleurs, l'ordre de la sélectivité obtenu lors du transport individuel de Cu(II), de Zn(II) et de Cd(II) à travers la MLS et la MPP est : Zn(II) > Cu(II) > Cd(II). On observe, pour le zinc et le cuivre, une inversion de la sélectivité de transport par rapport aux résultats de l'extraction et de la complexation. La meilleure sélectivité de zinc(II) par rapport au cuivre(II) est, essentiellement, due à la différence élevée entre les constantes de complexation des deux

chélates métalliques qui est beaucoup plus grande pour le cuivre. Il est donc raisonnable de conclure que l'inversion observée dans leur sélectivité de transport est due à la décomplexation plus difficile du cuivre dans la phase réceptrice. En ce qui concerne le cadmium, l'ordre de sélectivité de transport de ce métal par rapport aux deux autres métaux va bien dans le sens de celui de son extraction et de sa complexation en milieu nitrique par HPBI et ce, en raison de sa plus faible affinité pour les ligands chélatants oxygénés.

L'ensemble des résultats obtenus confère au HPBI un intérêt particulier comme transporteur des ions divalents qui n'a jamais été étudié jusqu'ici dans les membranes d'affinité et, en particulier, dans les membranes polymères plastifiées.

En perspective, pour palier au manque de stabilité et/ou à la faiblesse des flux de transfert obtenus dans les membranes d'affinité, nous développerons dans nos prochains travaux un dispositif d'analyse miniaturisé du type circuits microfluidiques pour la détection des ions métalliques et l'amélioration des performances de ces membranes. Les dimensions géométriques de ces systèmes permettent d'utiliser de faibles volumes et des quantités réduites de réactifs. L'avantage de ces systèmes est le rapport surface/volume plus élevé, ce qui permet d'augmenter les vitesses de réaction de diffusion et l'extraction des espèces.

**RÉFÉRENCES**

**BIBLIOGRAPHIQUES**

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. M. Ritcey et A. W. Ashbrook, « Solvent Extraction-Principles and applications to process Metallurgy », Part I, Elsevier, (1984).
- [2] L. Mitiche, (Extraction et transport à travers une membrane liquide du chrome (VI) à l'aide de ligands organophosphorés et de polyéthers), Thèse de Magister, UMMTO, Algérie, (2002).
- [3] Yu. S. Fedorov, B. YA. Zilberman, S. M. Kulikov, I.V. Blazheva, E. N. Mishin, (Uranium (VI) extraction by TBP in the presence of HDBP), *Solv. Extr. Ion Exch.*, 17(2), (1999), 243-257.
- [4] Y. Marcus et A.S. Kertes, « Ion exchange and solvent extraction of metal complexes », Wiley Int. Sci., N. York, (1969).
- [5] G. Charlot, « Chimie Analytique Quantitative », Tome I, Ed. Masson, (1974).
- [6] B. Tremillon, « Electrochimie analytique et réactions en solutions », Tome I, Ed. Masson, Paris, (1993).
- [7] J. Coca, C. Pazos, (Solvent extraction of copper and nickel with LIX 64N in packed tubes filled with raschig rings as static mixers), *Chem. Eng. Comm.*, 57(1-6), (1987), 329-334.
- [8] A. M. Sastre, J.F. Alguacil, (Co-extraction and selective stripping of copper(II) and molybdenum(VI) using LIX 622), *J. Chem. Eng.*, 81(1-3), (2001), 109-112.
- [9] A. Sahmoune, (Extractions synergiques de métaux divalents de transition par association d'une acyl-4-pyrazolone-5 avec des polyéthers cycliques et acycliques), Thèse de Doctorat d'Etat, U. L. P. Strasbourg, (1988).
- [10] N. E. Kroutchinina, A. Sahmoune, J. P. Brunette et M. J. F. Leroy, (Synergic extraction of cobalt with 1-phényl-3-méthyl -4-benzoylpyrazol-5-one and linear or cyclic polyethers), *Solv. Extr. Ion. Exch.*, 5(1), (1987), 73-82.
- [11] A. M. Sastre, A. Sahmoune, J.P. Brunette et M. J. F. Leroy, (Synergic extraction of divalent transition metals with mixtures of 1-phényl-3-méthyl -4-benzoyl- pyrazol-5-one and crown ethers in presence of alkali or alkaline earth ions), *Solv. Extr. Ion. Exch.*, 7(3), (1989), 395-412.

- [12] M. Lakkis, (Aspect thermodynamiques et cinétiques de l'extraction de métaux divalents par des acyl-4-pyrazolones-5), Thèse de Doctorat d'Etat, U. L. P. Strasbourg, (1985).
- [13] K. Torkestani, G.J. Goetz-Grandmont et J. P. Brunette, (Synergistic extraction of cadmium and zinc from nitrate medium with 3-phenyl-4-benzoylisoxazol-5-one in the presence of methyl-tri-n-octylammonium nitrate in chloroform and toluene), *Solv. Extr. Ion. Exch.*, 15(5), (1997), 819-835.
- [14] K. Torkestani, O. Blinova, J. Arichi, G. Goetz-Grandmont, J.P. Brunette, (Synergistic extraction of copper(II) and other divalent metals with 3-phenyl-4-acylisoxazol-5-ones and 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-ones in the presence of tri-n-octylphosphine oxide in toluene), *Solv. Extr. Ion. Exch.*, 14, (1996), 1037-1056.
- [15] S. Umetani, S. Kihara et M. Matsui, (Adduct formation properties of mono- and bidentate phosphine oxide compounds in the liquid-liquid extraction of some divalent metals with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone), *Anal. Chim. Acta*, 232, (1990), 293-299.
- [16] J. Sary, H. Freiser, (Equilibrium constants of liquid-liquid distribution reaction part IV Chelating Extractants), IUPAC, Pergamon, Press Chemical Data Series, 18, (1978).
- [17] S. Umetani et M. Matsui, (Liquid-liquid distribution of 4-Acyl-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolones and their zinc complexes), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56(11), (1983), 3426-3429.
- [18] A. Jyothi, G. N. Rao, (Synthesis, structure and i.r spectral studies of some new metal(II) complexes of 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone (HPBI)), *Spectrochimica Acta Part A Molecular Spectroscopy*, 43(7), (1987), 961-963.
- [19] A. Jyothi, G. N. Rao, (Studies in the extraction of metals with 3-phenyl-4-acetyl-5-isoxazolone), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, (1988), 4497-4499.
- [20] A. Jyothi, G. N. Rao, (Studies on extraction of lanthanum (III), cerium (III), europium(III), thorium (IV) and uranium(VI) with 3-phenyl-4-acetyl-5-isoxazolone (HPAI), *Polyhedron*, 8, (1989), 1111-1116.
- [21] A. Jyothi, G. N. Rao, (Solvent extraction behaviour of lanthanum (III), cerium (III), europium(III), thorium (IV) and uranium(VI) with 3-phenyl-4-acetyl-5-isoxazolone), *Talanta*, 37(4), (1990), 431-433.
- [22] P. N. Bangroo, H. C. Arora, G. N. Rao, C. R. Jagga, (Synergistic extraction of erbium(III) with 1-phenyl-3-methyl-4-p-nitrobenzoyl-5-pyrazolone and 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone using neutral oxo-donors), *Ind. J. Chem.* 30A, (1991), 816-818.

- [23] Q. T. H. Le, S. Umetani, H. Takara, M. Matsui, (Liquid-liquid extraction of lanthanides with a highly acidic extractant, 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone, in the presence and absence of tri-n-octylphosphine oxide), *Anal. Chim. Acta*, 272(2), (1993), 293-299.
- [24] J. Arichi, G. G. Grandmont, J.P. Brunette, (Solvent extraction of europium(III) from medium with 4-acyl-isoxazol-5-ones and 4-acyl-5-hydroxy-pyrazoles. Effect of salts and diluents), *Hydrometallurgy*, 82, (2006), 100-109.
- [25] V. K. Manchanda, P. K. Mohapatra, R. Veeraraghavan, (3-Phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone A promising chelate extractant for actinide separation from acidic waste solutions), *Anal. Chim. Acta*, 320, (1996), 151-154.
- [26] O. Fujino, S. Umetani et M. Matsui, (Determination of uranium in apatite minerals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after solvent extraction and separation with 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone into diisobutyl ketone), *Anal. Chim. Acta*, 296(1), (1994), 63-68.
- [27] M. L. P Reddy, R. L. Varma, T. R. Ramamohan, T. Rao, Prasada, C. S. P. Iyer, A. D. Damodaran, J. N. Mathur, M. S. Murali, R. H. Iyer, (Mixed-ligand chelate extraction of trivalent lanthanides and actinides with 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone and neutral oxo-donors), *Radiochimica Acta*, 69(1), (1995), 55-60.
- [28] M. L. P Reddy, R. L. Varma, T. R. Ramamohan, A. D. Damodaran, P. Thakur, V. Chakravorty, K. C. Dash (Synergistic solvent extraction of trivalent lanthanides with mixtures of 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone and crown ethers), *Solv. Extr. Ion. Exch.*, 15(1), (1997), 49-64.
- [29] H. Ishii, S. Satoh, T. Odashima, (Solvent extraction of aluminium, gallium and indium with 4-acyl-3-phenyl-5-isoxazolones), *Solv. Extr. Ion. Exch.*, 11(3), (1993), 423-436.
- [30] J. Saji, T. Prasada Rao, T. R. Ramamohan, M. L.P. Reddy, (Studies on the liquid-liquid extraction of iron (III) and titanium (IV) with 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone), *Talanta*, 50(5), (1999), 1065-1071.
- [31] P. N. Remya, R. Pavithron, M. L. P. Reddy, (3-Phenyl-4-acyl-5-isoxazolones as reagents for the solvent extraction separation of titanium and iron(III) from multivalent metal chloride solutions), *Solv. Extr. Ion. Exch.*, 22(3), (2004), 473-490.
- [32] B. R. Reddy, J. R. Kumar et A. V. Reddy, (3-Phenyl-4-acyl-5-isoxazolones as reagents for the liquid-liquid extraction separation of tetravalent Zirconium and Hafnium from acidic chloride solutions), *J. Braz. Chem. Soc.*, 17(4), (2006), 780-784..

- [33] Q. T. H. Le, S. Umetani, T. Sasaki, T. Tomita et M. Matsui, (highly acidic extractant, 4-benzoyl-3-phenyl-5-isoxazolone The synergistic extraction of alkaline earth and alkali metals combined with trioctylphosphine oxide or bis (diphenylphosphinyl) methane), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68, (1995), 2867-2879.
- [34] S. Banerjee, P. K. Mohapatra, A. Bhattacharyya, S. Basu, V. K. Mancha, (Extraction of tetravalent neptunium isoxazolones as their TOPO adducts), *Radiochimica Acta*, 92(2), (2004), 95-100.
- [35] R. Veeraraghavan, P. K. Mohapatra, V. K. Manchanda, (Extraction of americium from nitric medium using 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone and tri-n-octylphosphine oxide), *Sep. Sci. Technol.*, 34, (1999), 123-137.
- [36] M. C. Roqai, G. J. Goetz-Grandmont, J. P. Brunette, (Extraction of indium(III) from chloride and nitrate media with 3-phenyl-4-benzoylisoxazol-5-one, HPBI, and tri-n-octylphosphine oxide), *Analisis*, 26(2), (1998), 74-82.
- [37] P. Thakur, R. Veeraraghavan, P. K. Mohapatra, V. K. Manchanda, K. C. Dash, (Extraction of ternary complexes of thorium(IV) with 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone and neutral donors from nitric acid medium), *Talanta*, 43(8), (1996), 1305-1312.
- [38] A. Messaoudi, K. Torkestani, G. Goetz-Grandmont, J. P. Brunette, (Synergistic extraction of alkaline earth cations with 3-phenyl-4-benzoyl-isoxazol-5-one and tri-n-octylphosphine oxide in toluene), *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 208(1), (1996), 123-132.
- [39] P. K. Mohapatra, P. S. Mansingh, R. Veeraraghavan, V. K. Manchanda, K. C. Dash, (Liquid-liquid extraction of dioxouranium(VI) with a mixture of 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone and neutral oxodonors. A thermodynamic study). *Radiochimica Acta*, 76(3), (1997), 123-128.
- [40] S. K. Sahu, V. Chakravorty, M. L. P. Reddy et T. R. Ramamohan, (The synergistic extraction of thorium(IV) and uranium(VI) with mixtures of 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone and crown ethers), *Talanta*, 51(3), (2000), 523-530.
- [41] K. J. Reddy, J. R. Kumar, M. L. P. Reddy, A. V. Reddy, H.S. Park, K. H. Choo, (Synergistic enhancement and separation of zirconium(IV) and Hafnium(IV) with 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone in the presence of crown ethers), *Sep. Sci. Technol.*, 44(9), (2009), 2022-2040.
- [42] M. Atanassova, (Synergistic solvent extraction and separation of lanthanide (III) ions with 4-benzoyl-3-phenyl-5-isoxazolone and the quaternary ammonium salt), *Solv. Extr. Ion. Exch.*, 27(2), (2009), 159-171.

- [43] M. Mulder, Basic Principles of membranes Technology, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, (1991).
- [44] J. P. Brun, « Procédés de séparation par membranes », Ed. Masson, Paris, (1989).
- [45] J.A. Jönsson et L. Mathiasson, « Liquid membrane extraction in analytical sample preparation », 18, Elsevier, (1999), 325-334.
- [46] T. Urase, K. Yamamoto et S. Ohgaki, (Effect of pore structure of membranes and module configuration on virus retention), J. Mem. Sci., 115(1), (1996), 21-29.
- [47] F. J. Alguacil, A. G. Coedo, M. T. Dorado, I. Padilla, (Phosphine oxide mediate transport modelling of mass transfer in supported liquid membrane transport of gold(III) using cyanex 923), Chem. Eng. Sci., 56(10), (2001), 3115-3122.
- [48] 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), (1980), 89-100.
- [49] R. W. Baker, M. E. Tuttle, D. J. Kelly et H. K. Lonsdale, (Coupled transport membranes I. Copper separations), J. Mem. Sci., 2, (1977), 213-233.
- [50] 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), (1983), 161-174.
- [51] A. M. Urriaga, A. Alonso, I. Ortiz, J. A. Daoud , S. A. El- Reefy, S. Pérez de Ortiz et T. Gallego, (Comparison of liquid membrane processes for the removal of cadmium from wet phosphoric acid), J. Mem. Sci., 164(1-2), (2000), 229-240.
- [52] T. Delloye, (Extraction et transport de nitrates d'alcalino-terreux par le dicyclohexyl-18-couronne-6), Thèse de Doctorat de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, (1985).
- [53] A. Safavi, F. Peiravian, E. Shams, (A selective uphill transport of copper through bulk liquid membrane using Janus as an anion carrier), Sep. Purf. Technol., 26(2-3), (2002), 221-226.
- [54] A. Jabbari, M. Esmaili et M. Shamsipur, (Selective transport of mercury as  $\text{HgCl}_4^{2-}$  through a bulk liquid membrane using  $\text{K}^+$ -dicyclohexyl-18-crown-6 as carrier ), Sep. Purf. Technol., 24(1-2), (2001), 139-145.
- [55] A. Sahnoune et L. Mitiche, (Extraction and transport of chromium (VI) through a bulk liquid membrane containing triphenylphosphine), Annali di Chimica, 94(12), (2004), 929-938.

- [56] L. Mitiche, A. Sahmoune, M. Lounaci (Extraction de l'acide chromique par des extractants organophosphorés, effet des diluants chlorés), *J. Soc. Alger. Chim.*, 14(2), (2004), 171-179.
- [57] A. Yilmaz, A. Kaya, H. K. Alpoguz, M. Ersoz et M. Yilmaz, (Kinetic analysis of chromium (VI) ions transport through a bulk liquid membrane containing p-tert-butylcalix[4]arene dioxaocetylamide derivative), *Sep. Purf. Technol.*, 59(1), (2008), 1-8.
- [58] H. Kondo, M. Nishida et I. Yoshida, (Highly selective transport of a uranyl ion through a liquid membrane containing a lipophilic ion-associate of methyl trioctylammonium and hydroxycalix[n]arene-p-sulfonates (n = 6, 8) as metal carriers), *Anal. Sci.*, 18, (2002), 113-118.
- [59] A. El Bachiri, A. Hagège, M. Burgard, (Recovery of silver nitrate by transport across a liquid membrane containing dicyclohexano 18 crown 6 as a carrier), *J. Mem. Sci.*, 121(2), (1996), 159-168.
- [60] A. Zouhri, M. Burgard et D. Lakkis, (The use of dicyclohexano 18 crown 6 as an extractant-carrier for the recovery of chromic acid), *Hydrometallurgy*, 38(3), (1995), 299-313.
- [61] A. Safavi, E. Shams, (Selective and efficient transport of Hg(II) through bulk liquid membrane using methyl red as carrier), *J. Mem. Sci.*, 144(1-2), (1998), 37-43.
- [62] Y. Yamini, M. Chaloosi et H. Ebrahimzadeh, (High selective and efficient transport of bismuth in bulk liquid membranes containing Cyanex 301), *Sep. Purf. Technol.*, 28(1), (2002), 43-51.
- [63] G. Leon et M. A. Guzman, (Facilitated transport of copper through bulk liquid membranes containing different carriers compared kinetic study), *Desalination*, 223(1-3), (2008), 330-336.
- [64] D. Mishra et U. Sharma, (Extraction and bulk liquid membrane transport of some main group metal ions facilitated by triethylene glycol monomethyl ether), *Sep. Purf. Technol.*, 27(1), (2002), 51-57.
- [65] J. Draxler et R. Marr, Phenomenon and Industriel Application, Part I, *Chem. Eng. Process.*, 20, (1986), 319-329
- [66] N. N. Li, R. P. Cahn, D. Naden et R. W. M. Lai, (Liquid membrane process for copper extraction), *Hydrometallurgy*, 9, (1982), 277-305
- [67] M. Teresa, A. Reis et M. R. Carvalho, (Recovery of zinc from an industrial effluent by emulsion liquid membranes), *J. Mem. Sci.*, 84(3), (1993), 201-211.

- [68] M. Goto, H. Yamamoto, K. Kondo, F. Nakashio, (Effect of new surfactants on zinc extraction with liquid surfactant membranes), *J. Mem. Sci.*, 57 (2-3), (1991), 161-174.
- [69] T. Kakoi, M. Goto, K. Kondo et F. Nakashio, (Extraction of palladium by liquid surfactant membranes using new surfactants), *J Mem. Sci.*, 84(3), (1993), 249-258.
- [70] J. Strzelbicki et W. Charewicz, (The liquid surfactant membrane separation of copper, cobalt and nickel from multicomponent aqueous solutions), *Hydrométallurgy*, 5(2-3), (1980), 243-254.
- [71] A. Kumbasar, (Extraction and concentration study of cadmium from zinc plant leach solutions by emulsion liquid membrane using trioctylamine as extractant), *Hydrometallurgy*, 95(3-4), (2009), 290-296
- [72] M. S. EL Sayed, (Uranium extraction from gattar sulphate leach liquor using aliquat 336 in a liquid emulsion membrane process), *hydrometallurgy*, 68, (2003), 51-56.
- [73] T. Kakoi, T. Nishiyori, T. Oshima, F. Kubota, M. Goto, S. Shinkai, F. Nakashio, (Extraction of rare-earth metals by liquid surfactant membranes containing a novel cyclic carrier), *J. Mem. Sci.*, 136(1-2), (1997), 261-271.
- [74] P. R. Patnaik, Liquid emulsion membranes, Principals, problems and applications in fermentation processes, *Biotechnology Advances.*, 13, (1995), 175-201.
- [75] P. Dzygiel, P. Wieczorek, (Extraction of amino acids with emulsion liquid membranes using industrial surfactants and lecithin as stabilisers), *J. Mem. Sci.*, 172(1-2), (2000), 223-232.
- [76] Taeko Araki, H. Tsukube, liquid Membranes, Chemical Applications, Edit. CRC PRESS, (1990).
- [77] J. Marchese, M. Campderros, (Mass transfer of cadmium ions in a hollow-fiber module by pertration), *Desalination*, 164(2), (2004), 141-149.
- [78] A. Kumar, R. Haddad, G. Benzal, R. Ninou, A. M. Sastre, (Use of modified membrane carrier system for recovery of gold cyanide from alkaline cyanide media using hollow fiber supported liquid membranes: feasibility studies and mass transfer modeling), *J. Mem. Sci.*, 174(1), (2000), 17-30.
- [79] C. Fontàs, C. Palet, V. Salvadó, M. Hidalgo, (A hollow fiber supported liquid membrane based on Aliquat 336 as a carrier for rhodium(III) transport and preconcentration), *J. Mem. Sci.*, 178(1-2), (2000), 131-139.
- [80] J. Kawasaki, R. Egashira, T. Kawai, H. Hara, L. Boyadzhiev, (Recovery of erythromycin by a liquid membrane), *J. Mem. Sci.*, 112(2), (1996), 209-217.

- [81] T. Shinbo, T. Yamaguchi, H. Yanagishita, K. Sakaki, D. Kitamoto et M. Sugiura, (Supported liquid membranes for enantioselective transport of amino acid mediated by chiral crown ether-effect of membrane solvent on transport rate and membrane stability), *J. Mem. Sci.*, 84(3) (1993), 241-248.
- [82] C. H. Visser, Feike De Jong, D. N. Reinhoudt, (Kinetics of carrier-mediated alkali cation transport through supported liquid membranes: Effect of membrane solvent, co-transported anion, and support), *J. Mem. Sci.*, 107(3), (1995), 267-276.
- [83] P. R. Danesi, E. L. Reishley- Yinger. et P. G. Rickert., (Lifetime of supported liquid membranes The influence of interfacial properties chemical composition and water transport on the long term stability of the membranes), *J. Mem. Sci.*, 31(2-3), (1987), 117-145.
- [84] A. J. B. Kemperman, D. Bargeman, T. V. D. Boomgaard H. Strathman, (Stability of supported liquid membranes State of the art), *Sep. Sci. Technol.*, 31(20), (1996), 2733-2762.
- [85] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari et E. Drioli., (Facilitated co-transport of Ag (I), Cu(II) and Zn(II) ions by using a crown ether as carrier Influence of the SLM preparation method on ions flux), *Sep. Sci. Technol.*, 37 (10), (2002), 2317-2336.
- [86] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, (Removal of gold as  $Au(Tu)_2^+$  complex with a support liquid membrane containing macrocyclic polyethers ligands as carriers), *Desalination*, 144, (2002), 231-236.
- [87] A. M. Sastre, A. Madi et F. J. Alguacil, (Facilitated supported liquid-membrane transport of gold(I) using LIX 79 in cumene), *J. Mem. Sci.*, 166(2), (2000), 213-219.
- [88] N. Bukhari, M. Ashraf chaudry, M. Mazhar, (Cobalt (II) transport through triethanolamine-cyclohexanone supported liquid membranes), *J. Mem. Sci.*, 234(1-2), (2004), 157-165.
- [89] N. M. Kocherginsky, Qian Yang, (Big Carrousel mechanism of copper removal ammoniacal wastewater through supported liquid membrane), *Sep. Purf. Technol.*, 54, (2007), 104-116.
- [90] S. S. Tripathy, K. Sarangi, R. Pasad Das, (Extraction of cadmium (II) by supported liquid membrane TOPS-99 as mobile carrier), *Sep. Sci. Technol.*, 37 (12), (2002), 2897-2911.
- [91] A. J. B. Kemperman, (Stabilization of supported liquid membranes), Ph. D. Thesis Université de Twente, (1996).

- [92] M. Teramoto, Y. Sakaida, S. S. Fu, N. Ohnishi, H. Matsuyama, T. Maki, T. Fukui, K. Arai, (An attempt for the stabilisation of supported liquid membrane), *Sep. Purif. Technol.*, 21, (2000), 137-144.
- [93] F.F. Zha, A. G. Fane, C. J. D. Fell, (Instability mechanisms of supported liquid membranes in phenol transport process), *J. Mem. Sci.*, 107 (1-2), (1995), 59-74.
- [94] H. Takeuchi, K. Takahashi, W. Goto, (Some observations on the stability of supported liquid membranes), *J. Mem. Sci.*, 34(1), (1987), 19-31.
- [95] C. Fabiani, M. Merigiola, G. Scibona, A. M. Castagnola, (Degradation of supported liquid membranes under an osmotic pressure gradient), *J. Mem. Sci.*, 30, (1987), 97-104.
- [96] F.F. Zha, A. G. Fane, C. J. D. Fell et R. W. Schofiel, (Critical displacement pressure of a supported liquid membrane), *J. Mem. Sci.*, 75 (1-2), (1992), 69-80.
- [97] P.R. Danesi, (Separation of metal species by supported liquid membranes), *Sep. Sci. Technol.*, 19, (11-12), (1984-1985), 857-894.
- [98] P. Deblay, S. Delepine, M. Minier, H. Renon, (Selection of organic phases for optimal stability and efficiency of flat-sheet supported liquid membranes), *Sep. Sci. Technol.*, 26(1), (1991), 97-116.
- [99] A. M. Neplenbroek, D. Bargeman, C. A. Smolders, (Mechanism of supported liquid membrane degradation-emulsion formation), *J. Mem. Sci.*, 67 (2-3), (1992), 133-148.
- [100] F.F. Zha, A. G. Fane, C. J. D. Fell, (Effect of surface tension gradient on stability of supported liquid membranes), *J. Mem. Sci.*, 107 (1-2), (1995), 75-86.
- [101] J. F. Dozol, J. Casas et A. Sastre, (Stability of flat sheet supported liquid membranes in the transport of radionuclides from reprocessing concentrate solutions), *J. Mem. Sci.*, 82 (3), (1993), 237-246.
- [102] R. Chiarizia, (Stability of supported liquid membranes containing long-chain aliphatic amines as carriers), *J. Mem. Sci.*, 55 (1-2), (1991), 65-77.
- [103] H. Takeuchi et M. Nakano, (Progressive wetting of supported liquid membranes by aqueous solutions), *J. Mem. Sci.*, 42(1-2), (1989), 183-188.
- [104] R. Chiarizia, E. P. Horwitz, P. G. Rickert, K. M. Hodgson, (Application of supported liquid membranes for removal of uranium from groundwater), *Sep. Sci. Technol.*, 25, (13-15), (1990), 1571-1586.
- [105] R. Molinari, L. Bartolo, E. Drioli, (Coupled transport of amino acids through a supported liquid membrane.I. Experimental optimization), *J. Mem. Sci.*, 73 (2-3), (1992), 203-215.

- [106] M. Teramoto, H. Tanimoto, (Mechanism of copper permeation through hollow fiber liquid membranes), *Sep. Sci. Technol.*, 18, (1983), 871-892.
- [107] A. M. Neplenbroek, D. Bargeman et C. A. Smolders, (Supported liquid membranes: Stabilization by gelation), *J. Mem. Sci.*, 67(2-3), (1992), 149-165.
- [108] A. J.B. Kemperman, H. H. M. Rolevink, D. Bargeman, T. V. D. Boomgaard, H. Strathmann, (Stabilization of supported liquid membranes by interfacial polymerization top layers), *J. Mem. Sci.*, 138(1), (1998), 43-55.
- [109] X. J. Yang, A. G. Fane, J. Bi, H. J. Griesser, (Stabilization of supported liquid membranes by plasma polymerization surface coating), *J. Mem. Sci.*, 168 (1-2), (2000), 29-37.
- [110] D. Y. Takigawa, (The effect of porous support composition and operating parameters on the performance of supported liquid membranes), *Sep. Sci. Technol.*, 27(3), (1992), 325-339.
- [111] X. J. Yang, T. Fane, (Effect of membrane preparation on the lifetime of supported liquid membranes), *J. Mem. Sci.*, 133, (1997), 269-273.
- [112] X. J. Yang, A. G. Fane, (Performance and stability of supported liquid membranes using LIX 984N for copper transport), *J. Mem. Sci.*, 156(2), (1999), 251-263.
- [113] F. J. Alguacil, S. Martinez, (Solvent extraction of Zn(II) by Cyanex 923 and its application to a solid-supported liquid membranes system), *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76, (2001), 298-302.
- [114] N.S. Rathore, A. Leopold, A.K. Pabby, A. Fortuny, M.T. Coll et A.M. Sastre, (Extraction and permeation studies of Cd(II) in acidic and neutral chloride media using Cyanex 923 on supported liquid membrane), *Hydrometallurgy*, 96(1-2), (2009), 81-87.
- [115] F. J. Alguacil, M. Alonson, (Transport of cadmium from a mixture of HCl and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> using phosphine oxides (Cyanex 921 and Cyanex 923) as carriers the influence of the membrane diluents (Exxsol D100 and Solvesso 100)), *Hydrometallurgy*, 74(3-4), (2004), 195-202.
- [116] F. J. Alguacil, H. Tayibi, (Carrier-facilitated transport of Cd(II) from a high salinity chloride medium across a supported liquid membrane containing Cyanex 923 in Solvesso 100), *Desalination.*, 180, (2005), 181-187.
- [117] F. J. Alguacil, P. Navarro, (Permeation of cadmium through a supported liquid membrane impregnated with Cyanex 923), *Hydrometallurgy*, 61, (2001), 137-142.
- [118] N. Othman, H. Mat, M. Goto, (Separation of silver from photographic wastes by emulsion liquid membrane system), *J. Mem. Sci.*, 282(1-2), (2006), 171-177.

- [119] K. Dimitrov, V. Rollet, A. Saboni, (Cobalt recovery from sulphate media applying a liquid membrane containing Cyanex 302), *Chem. Eng. Technol.*, 29(5), (2006), 625-630.
- [120] S. Kumar Singh, S.K. Misra, M. Sudersanan, A. Dakshinamoorthy, S.K. Munshi et P.K. Dey, (Carrier-mediated transport of uranium from phosphoric acid medium across TOPO/n-dodecane-supported liquid membrane), *Hydrometallurgy*, 87 (3-4), (2007), 190-196.
- [121] K. Sarangi, R. P. Das, (Separation of copper and zinc by supported liquid membrane using TOPS-99 as mobile carrier), *Hydrometallurgy*, 71, (2004), 335-342.
- [122] B. Swain, K. Sarangi, R. P. Das, (Effect of different anions on separation of copper and zinc by supported liquid membrane using TOPS-99 as mobile carrier), *J. Mem. Sci.*, 243(1-2), (2004), 189-194.
- [123] B. Swain, K. Sarangi, R. P. Das, (Effect of different anions on separation of cadmium and zinc by supported liquid membrane using TOPS-99 as mobile carrier), *J. Mem. Sci.*, 277(1-2), (2006), 240-248.
- [124] B. Swain, K. Sarangi, R. P. Das, (Separation of cadmium and zinc by supported liquid membrane using TOPS-99 as mobile carrier), *Sep. Sci. Technol.*, 39(9), (2004), 2171-2188.
- [125] P. Venkateswaran, K. Palanivelu, (Studies on recovery of hexavalent chromium from plating wastewater by supported liquid membrane using tri-n-butyl phosphate as carrier), *Hydrometallurgy*, 78(1-2), (2005), 107-115.
- [126] H. G. Nowier, N. El-said, H. F. Aly, (Carrier-mediated transport of toxic elements through liquid membranes. Transport of Cd(II) from high salinity chloride medium through supported liquid membrane containing TBP/cyclohexane), *J. Mem. Sci.*, 177(1-2), (2000), 41-47.
- [127] N.S. Rathore, J. V. Sonaware, A.K. Pabby, A. K. Changrani, P.K. R.D. Dey, (Separation of uranium and plutonium from aqueous acidic wastes using a hollow fiber supported liquid membrane), *Sep. Sci. Technol.*, 39(6), (2004), 1295-1320.
- [128] R. Molinari, Teresa Poerio et Pietro Argurio, (Selective removal of  $\text{Cu}^{2+}$  versus  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  by using a new carrier in a supported liquid membrane), *J. Mem. Sci.*, 280(1-2), (2006), 470-477.
- [129] O N Ata et S. Çolak, (Modelling of zinc transport through a supported liquid membrane), *Hydrometallurgy*, 80 (3-1), (2005), 155-162.

- [130] H. Dingsheng, L. Xiaojian, Y. Chunming, M. Ming, W. Yan, (Study of transport and separation of Zn(II) by combined supported liquid membrane strip dispersion process containing D2EHPA as the carrier, *Desalination*, 194, (2006), 40-51.
- [131] B. Zhang, G. Gozzelino, Y. Dai, (A non-steady state model for the transport of iron (III) across n-decanol supported liquid membrane facilitated by D2EHPA), *J. Mem. Sci.*, 210, (2002), 103-111.
- [132] B. Zhang et G. Gozzelino, (Facilitated transport of Fe(III) and Cu(II) ions through supported liquid membranes), *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects.*, 215(1-3), (2003), 67-76.
- [133] M. Chakraborty, M. Bhattacharya, S. Datta, (Study of stability of W/O/W-type emulsion during the extraction of nickel via emulsion liquid membrane), *Sep. Sci. Technol.*, 39(11), (2004), 2609-2625.
- [134] P. Venkateswaran, A. Navaneetha, Gopalakrishnan et K. Palanivelu, (Di-2-ethyl hexyl)phosphoric acid-coconut oil supported liquid membrane for the separation of copper ions from copper plating wastewater), *J. Env. Sci.*, 19(12), (2007), 1446-1453.
- [135] P. K. Parhi, N. N. Das, K. S. Sarangi, (Extraction of cadmium from dilute solution using supported liquid membrane), *Journal of Hazardous Materials*, 172, (2009), 773-779;
- [136] T. Saito, (Transportation of zinc (II) ion through a supported liquid membrane), *Sep. Sci. Technol.*, 33(6), (1998), 855-866.
- [137] F. Valenzuela, J. Auspont, C. Basualto, C. Tapia, J. Sapag, (Use of a surfactant liquid membrane contactor for zinc uptake from an acid aqueous effluent), *Chemical Engineering Research and Design.*, 83(A3), (2005), 247-255.
- [138] M. G. Buonomenna, R. Molinari, E. Drioli, (Selective mass transfer of ion (III) in supported liquid membrane using highly acidic extractants, 3-phenyl-4-acyl-5-isoxazolones), *Desalination*, 148, (2002), 257-262.
- [139] P. K. Mohapatra, A. K. Pandey, V. K. Manchanda, (Facilitated transport of americium (III) from nitric acid media using 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone and tri-n-octyl phosphine oxide in dodecane as the carrier), *Radiochimica. Acta.*, 84(3), (1999), 147-152.
- [140] M. Ma, D. He, L. Yan, (Transport of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{H}^+$  through a bulk liquid membrane using 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone (HPMBP) as carrier), *Hunan Shifan Daxue Ziran Kexue Xuebao.*, 21(1), (1998), 40-43.

- [141] M. Ma, D. He, S. Yurong, Z. Ruilan, P. Jianhui, X. Qingji, (Transport of La(III) through bulk liquid membrane using 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone(HPMBP) as carrier), *Hunan Shifan Daxue Ziran Kexue Xuebao.*, 22(1), (1999), 51-55.
- [142] O. N. Ata, (Modelling of copper transport through supported liquid membrane containing LIX 984), *Hydrometallurgy*, 77 (3-4), (2005), 269-277.
- [143] F. J. Alguacil, (Mechanistic study of active transport of copper(II) from ammoniacal/ammonium carbonate medium using LIX 973 as a carrier across a liquid membrane), *Hydrometallurgy*, 61 (3), (2001), 177-183.
- [144] C.A. Cooper, Y. S. Lin, M. Gonzalez, (Separation properties of surface modified silica supported liquid membranes for divalent metal removal/recovery), *J. Mem. Sci.*, 229(1-2), (2004), 11-25.
- [145] A. K. Chakravarti, S. B. Chowdhury, D. C. Mukherjee, (Liquid membrane multiple emulsion process of separation of copper (II) from waste waters), *Colloids and surfaces. A Physicochemical and Engineering Aspects*, 166, (2000), 7-25.
- [146] J.C. Lee, J. Jeong, B. S. Kim, M. S. Kim, M. Kobayashi, (Separation of copper and zinc ions by hollow fiber supported liquid membrane containing LIX 84 and PC-88A), *Mater. Trans.*, 45(6), (2004), 1915-1919.
- [147] J. S. Gill, H. Singh, C. K. Gupta, (Studies on supported liquid membrane for simultaneous separation of Fe(III), Cu(II) and Ni(II) from dilute feed, *Hydrometallurgy.*, 55(1), (2000), 113-116
- [148] A. K. Chakravarti, S. B. Chowdhury, S. Chakrabarty, T. Chakrabarty, D. C. Mukherjee (Liquid membrane multiple emulsion process of chromium (VI) separation from waste waters), *Colloids and surfaces. A Physicochemical and Engineering Aspects*, 103, (1-2), (1995), 59-71.
- [149] A. Kumbasar, (Studies on extraction of chromium (VI) from acidic solutions containing various metals ions by emulsion liquid membrane using Alamine 336 as extractant), *J. Mem. Sci.*, 325(1), (2008), 460-466.
- [150] C. Basualto, J. Marchese, F. Valenzuela, A. Acosta, (Extraction Molybdenum by supported liquid membrane method), *Talanta.*, 59, (2003), 999-1007.
- [151] J. Marchese, F. Valenzuela, C. Basualto, A. Acosta M, (Transport of Molybdenum with alamine 336 using supported liquid membrane), *Hydrometallurgy*, 72, (2004), 309-317.

- [152] A. M. Sastre, A. Madi, F. J. Alguacil, (Solvent extraction of  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  and application to facilitated supported liquid membrane transport), *Hydrometallurgy*, 54(2-3), (2000), 171-184.
- [153] J. Kontrec, D. Kralj, L. Brecevic, (Cadmium removal from calcium sulphate suspension by liquid membrane extraction during recrystallization of calcium sulphate anhydrite), *Colloids and surfaces. A Physicochemical and Engineering Aspects*, 223(1-3), (2003), 239-249.
- [154] M. Chakraborty, Z. V. P. Murthy, C. Bhattacharya, S. Datta, (Process intensification Extraction of chromium (VI) by emulsion liquid membrane), *Sep. Sci. Technol.*, 40, (2005), 2353-2364.
- [155] L. Soko, E. Cukrowska, L. Chimuka, (Extraction and preconcentration of Cr(VI) from urine using supported liquid membrane), *Anal. Chim. Acta.*, 474(1-2), (2002), 59-68.
- [156] I. Ortiz, B. Galan, A. Irabien, (Kinetic analysis of the simultaneous nondispersive extraction and back-extraction of Chromium (VI)), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35(4), (1996), 1369-1377.
- [157] N. Djane, K. Ndung'u, C. Johnsson, H. Sartz, T. Tornstrom, L. Mathiasson, (Chromium speciation in naturel waters using serially connected supported liquid membranes), *Talanta*, 48(5), (1999), 1121-1132.
- [158] A. I. Alonson, C. C. Pantelides, (Modeling and simulation of integrated membrane processes for recovery of Cr(VI) with Aliquat 336), *J. Mem. Sci.*, 110(2), (1996), 151-167.
- [159] R. Juang, H. Kao, W. Wu, (Analysis of liquid membrane extraction of binary Zn(II) and Cd(II) from chloride media with Aliquat 336 based on thermodynamic equilibrium models), *J. Mem. Sci.*, 228(2), (2004), 169-177.
- [160] Q. Li, L. Liu, K. Li, S. Tong, (Separation study of cadmium through an emulsion liquid membrane), *Talanta*, 44(4), (1994), 657-662.
- [161] J. Fu, S. Nakamura, K. Akiba, (Transport of palladium (II) through trioctylamine liquid membrane), *Sep. Sci. Technol.*, 30 (5), (1995), 793-803.
- [162] O. Arous, A. Gherrou, H. Kerdjoudj, (Removal of Ag(I), Cu(II) and Zn(II) ions with a supported liquid membrane containing cryptants as carriers), *Desalination.*, 161, (2004), 295-303.
- [163] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, E. Drioli, (Modelization of the transport of silver and copper in acidic thiourea medium through a supported liquid membrane), *Desalination.*, 139, (2001), 317-325.

- [164] M. R. Yaftian, A. A. Zamani, M. Parinejad, (Facilitated transport of cadmium ions from hydrochloric acid solutions through a liquid membrane containing dicyclohexyl-18-crown-6 as extractant-carrier), *Sep. Sci. Technol.*, 40, (2005), 2709-2719.
- [165] N. Aouad, G. Miquel-Mercier, E. Bienvenüe, E. Tronel-Peyroz, G. Jeminet, J. Juillard et P. Seta, (Losalocid (X537A) as a selective carrier for Cd(II) in supported liquid membrane), *J. Mem. Sci.*, 139(2), (1998), 167-174.
- [166] J. Ramkumar, S. K. Nayak, B. Maiti, (Transport of uranyl ion across a bulk liquid membrane using calixarene and synergistic agents as carriers), *J. Mem. Sci.*, 196(2), (2002), 203-210.
- [167] A. Zaghbani, R. Tayeb, I. Bonnamour, C. Felix, F. Vocanson, R. Lamartine, M. Dhahbi, P. Seta, (Affinity membranes for the extraction of Cd<sup>2+</sup> metal ions by facilitated transport ensured by a new thiacalix [4] arene complexing agent incorporated in supported liquid membranes (SLM)), *J. Mem. Sci.*, 258, (2005), 5-7.
- [168] A. H. Blitz-Raith, R. Paimin, R. W. Cattrall, S.D. Kolev, (Separation of cobalt (II) from nickel(II) by solid-phase extraction into Aliquat 336 chloride immobilized in poly(vinyl chloride), *Talanta*, 71, (2007), 419-423.
- [169] 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 Aliquat 336/PVC membranes), *J. Mem. Sci.*, 176(1), (2000), 105-111.
- [170] J. S. Gardner, J. O. Walker, J. D. Lamb, (Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes), *J. Mem. Sci.*, 229(1-2), (2004), 87-93.
- [171] 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), (2008), 105-116.
- [172] M. Sugiura, (Effect of polyoxyethylene n-alkyl ethers on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membrane), *Sep. Sci. Technol.*, 27(2), (1992), 269-276.
- [173] 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, (2000), 1143-1148.
- [174] Long D. Nghiema, P. Mornane, Ian D. Potter, J. M. Perera, R. W. Cattrall, S. D. Kolev, (Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs)), *J. Mem. Sci.*, 281, (2006), 7-41.

- [175] M. Ulewicz, U. Lesinska, M. Bochenska et W. Walkowlak, (Facilitated transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions through polymer inclusion membranes with calix[4]-crown-6 derivatives), *Sep. Purif. Technol.*, 54(3), (2007), 299-305.
- [176] C. A. Kozłowski, W. Walkowiak, (Applicability of liquid membranes in chromium (VI) transport with amines as ion carriers), *J. Mem. Sci.*, 266(1-2), (2005), 143-150.
- [177] J. S. Gardner, Q. P. Peterson, J. O. Walker, B.D. Jensen, B. Adhikary, R. G. Harrison et J. D. Lamb, (Anion transport through polymer inclusion membranes facilitated by transition metal containing carriers), *J. Mem. Sci.*, 277(1-2), (2006), 165-176.
- [178] N. Benosmane, S. M. Hamdi, M. Hamdi et B. Boutemour, (Selective transport of metal ions membranes (PIMs) containing calix[4] resorcinarenes), *Sep. Purif. Technol.*, 65 (2), (2009), 211-219.
- [179] O. Kebiche-Senhadji, L. Mansouri, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor, (Facilitated Cd(II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (D2EHPA) metal carriers), *J. Mem. Sci.*, 310(1-2), (2008), 438-445.
- [180] J. C. Aguilar, E; R; San Miguel, J; Gyves, R. A. Bartsch et M. Kim, (Design, synthesis and evaluation of diazadibenzocrown ethers as Pb<sup>2+</sup> extractant and carriers in plastized cellulose triacetate membranes), *Talanta*, 54(6), (2001), 1195-1204.
- [181] P. K. Mohapatra, P.N. Pathak, A. Kelkar et V. K. Manchanda, (Novel polymer inclusion membrane containing a macrocyclic ionophore for selective removal of strontium nuclear waste solution), *New. J. Chem.*, 28, (2004), 1004-1009.
- [182] Cezary. A. Kozłowski, J. Kozłowska, (PNP-16-crown-6 derivatives as ion carriers for Zn(II), Cd(II) and Pb(II) transport across polymer inclusion membranes), *J. Mem. Sci.*, 326(1), (2009), 215-221.
- [183] A. Tor, G. Arslan, H. Muslu, A. Celiktaş, Y. Cengeloglu, M. Ersoz, (Facilitated transport of Cr(III) through polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA)), *J. Mem. Sci.*, 329(1-2), (2009), 169-174.
- [184] E. R. San Miguel, A. V. Garduno-Garcia, J. C. Aguilar, J. Gyves, (Gold (III) transport through polymer inclusion membranes efficiency factors and pertraction mechanism using KELEX 100 as carrier), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, (2007), 2861-2869.
- [185] J. Gyves, A. M.Hernandez-Andaluz, E. R. San Miguel, (LIX<sup>®</sup>-loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport 2. Optimization of the efficiency factors (permeability, selectivity and stability) for LIX<sup>®</sup> 84-I), *J. Mem. Sci.*, 268(2), (2006), 142-149.

- [186] G. Salazar-Alvarez, A. N. Bautista-Flores, E. R. San Miguel, M. Muhammed, J. Gyves, (Transport characterisation of a PIM system used for the extraction of Pb(II) using D2EHPA as carrier), *J. Mem. Sci.*, 250(1-2), (2005), 247-257.
- [187] M. Ulewicz, W. Walkowiak, J. Gega, B. Pospiech, (Zinc(II) selective removal from other transition metal ions by solvent extraction and transport through polymer inclusion membranes with D2EHPA), *ARS, Sep. Acta.*, 2, (2003), 47-55.
- [188] C. A. Kozłowski, W. Walkowiak, W. Pelloński, J. Koziol, (Competitive transport of toxic metal ions by polymer inclusion membranes), *J. Radio. Nucl. Chem.*, 253(3), (2002), 389-394.
- [189] W. Walkowiak, R. A. Bartsch, C. Kozłowski, J. Gega, W. A. Charewicz, B. A. Eliasi, (Separation and removal of metal ionic species by polymer inclusion membranes), *J. Radio. Nucl. Chem.*, 246(3), (2000), 643-650.
- [190] C. A. Kozłowski, W. Walkowiak, (Transport of Cr(VI), Zn(II), and Cd(II) ions across polymer inclusion membranes with tridecyl(pyridine)oxide and tri-n-octylamine), *Sep. Sci. Technol.*, 22, (1987), 2263-2268.
- [191] C. A. Kozłowski, W. Walkowiak, (Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes), *Water Research.*, 36, (2002), 4870-4876.
- [192] T. G. Leviskaia, J. D. Lamb, K. L. Fox et B. A. Moyer, (Selective carrier-mediated cesium transport through polymer inclusion membranes by calix[4]arene –crown-6 carriers from complex aqueous mixtures), *Radiochim. Acta.*, 90, (2002), 43-52.
- [193] C. Fondas, E. Antico, F. Vocanson, R. Lamartine, P. Seta, (Efficient thiacalix[4]arenes for the extraction and separation of Au(III), Pb(II) and Pt(IV) metals ions from acidic media incorporated in membranes and solid phases), *Sep. Purif. Technol.*, 54, (2007), 322-328.
- [194] J. S. Kim, S. H. Lee, S. H. Yu, M. H. Cho, D. W. Kim, S. G. Kwon et E. H. Lee, (Calix[6]arene bearing carboxylic acid and amide groups in polymeric CTA membrane), *Bull. Korean. Chem. Soc.*, 23(8), (2002), 1085-1088.
- [195] C. Sgarlata, G. Arena, E. Longo, D. Zhang, Y. Yang, R. A. Bartsch, (Heavy metal separation with polymer inclusion membranes), *J. Mem. Sci.*, 323(2), (2008), 444-451.
- [196] S. D. Kolev, Y. Sakai, R. W. Cattrall, R. Paimin, I. D. Potter, (Theoretical and experimental study of palladium(II) extraction from hydrochloric acid solutions into Aliquat 336/PVC membranes), *Anal. Chim. Acta*, 413, (2000), 241-246.
- [197] N. Pont, V. Salvadó, C. Fontàs, (Selective transport and removal of Cd from chloride solutions by polymer inclusion membranes), *J. Mem. Sci.*, 318(1-2), (2008), 340-345.

- [198] P. Lamb, A. Y. Nazarenko, (Lead (II) ion sorption and transport using polymer inclusion membranes containing tri-octylphosphine oxide), *J. Mem. Sci.*, 134(2), (1997), 255-259.
- [199] M. D. Ballinas, E. R. San Miguel, M.T.D.Rodriguez, O. Silva, M. Munoz, J.de Gyves, (Arsenic (V) removal with polymer inclusion membranes from sulfuric acid media using DBBP as carrier), *Environ. Sci. Technol.*, 38(3), (2004), 886-891.
- [200] S. B. Kanungo, R. Mohaoatra, (Coupled transport of Zn(II) through a supported liquid membrane containing bis(2,4,4-trimethyl pentyl) phosphinic acid in kerosene. I. A model for the rate process involving binary and ternary complex species), *J. Mem. Sci.*, 105(3), (1995), 217-226.
- [201] S. P. Kusumocahyo, T. Kanamori, K. Sumaru, S. Aomatsu, H. Matasuyama, M. Teramoto, T. Shinbo, (Development of polymer inclusion membranes based on cellulose triacetate carrier-mediated transport of cerium(III) ), *J. Mem. Sci.*, 244(1-2), (2004), 251-257.
- [202] 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. Mem. Sci.*, 147(2), (1998), 207-215.
- [203] 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. Mem. Sci.*, 228(2), (2004), 149-157.
- [204] 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 American Chemical Society.*, 119, (1997), 2765-2766.
- [205] T.A. Munro, B. D. Smith, (Facilitated transport of amino acids by fixed-site jumping), *Chem. Commun.*, 22, (1997), 2167-2168.
- [206] 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), 165-175.
- [207] C. Fontas, R. Tayeb, M. Dhahbi, E. Gaudichet, F. ThomINETTE, P. Roy, K. Steenkeste, M. P. Fontaine-Aupart, S. Tingry, E. Tronel-Peyroz, P. Seta, (Polymer inclusion membranes: The concept of fixed sites membrane revised), *J. Mem. Sci.*, 290(1-2), (2007), 62-72.

- [208] 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, (2005), 189-193.
- [209] J.S. Kim, S.K. Kim, M.H. Cho, S.H. Lee, J.Y. Kim, S.-G. Kwon, E.-H. Lee, (Permeation of silver ion through polymeric CTA membrane containing acyclic polyether bearing amide and amine end-group), *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 22 (10), (2001), 1076-1080.
- [210] 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. Mem. Sci.*, 249(1-2), (2005), 143-152.
- [211] 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. Mem. Sci.*, 241(1-2), (2004), 177-185.
- [212] A. J. Schow, R. T. Peterson, J. D. Lamb, (Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers for use in cation separations), *J. Mem. Sci.*, 111(2), (1996), 291-295.
- [213] 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. Mem. Sci.*, 325(2), (2008), 605-611.
- [214] 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), 107-118.
- [215] C. Fondas, R. Tayeb, S. Tingry, M. Hidalgo, P. Seta, (Transport of platinum (IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM)), *J. Mem. Sci.*, 263(1-2), (2005), 96-102.
- [216] A.G. Massey, Dans. Copper, J. C. Bailar, J. R. H. J. Emeléus, Sir Ronald Nyholm et A.F. Trotman-Dickinson (Dir. Publ.), *Comprehensive inorganic chemistry*, Pergamon. Press, Oxford, 3, (1973), 1.
- [217] F. A. Cotton et G. Wilkinson *Advanced inorganic chemistry*. 3ème édition. Wiley-Interscience, Toronto, (1972).
- [218] B. S. Jensen, (Synthesis of 1-phenyl -3-methyl-4-acyl-5-pyrazolone), *Acta. Chem. Scand.*, 13, (1959), 1668-1670.
- [219] O. Dinten, U. E. Spichiger, N. Chaniotakis, P. Gehrig, B. Rusterholz, W. E. Morf, W. Simon, (Lifetime of neutral-carrier-based liquid membranes in aqueous samples and blood and the lipophilicity of membrane components), *Anal. Chem.*, 63, (1991), 596-603.

- [220] M. Sugiura, M. Kikkawa, S. Urita, (Effect of plasticizer on carrier-mediated transport of zinc ions through cellulose triacetate membrane), *Sep. Sci. Technol.*, 22, (1987), 2263-2268.
- [221] M. Sugiura, (Effect of quaternary ammonium salts on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membrane), *Sep. Sci. Technol.*, 28, (1993), 1153-1463.
- [222] M. PINTA, (Spectrométrie d'adsorption atomique), Tome II, Masson et Cie, (1971).
- [223] K. Torkestani, G. Goetz-grandmont, J.P. Brunette, (Synergistic extraction of some divalent metal cations with 3-phenyl-4-acylisoxazol-5-one and P=O donor ligands in chloroform), *Analisis*, 28, (2000), 324-329.
- [224] A. Quilico, G. Speroni, L. C. Behr, R. L. Mckee, (The Chemistry of Heterocyclic Compounds), John Wiley and Sons, New York, (1962), 143.
- [225] T. Odashima, S. Satoh, T. Sato, H. Ishii, (Solvent extraction of some trivalent lanthanoids with 4-acyl-3-phenyl-5-isoxazolones), *Solv. Extr. Ion. Exch.*, 13(5), (1995), 845-854.
- [226] M. Boudy, I. Billard, G. Duplâtre, J. P. Simonin, O. Bernard, J. P. Brunette et G. Goetz-Grandmont, (Determination of the thermodynamic acidity constant of 3-phenyl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI) using the binding mean spherical approximation model), *Phys. Chem.*, 1, (1999), 3765-3769.
- [227] S. Umetani, Y. Kawase, Q. T. H. Le, M. Matsui, (Acylpyrazolone derivatives of high selectivity for lanthanides metal ions effect of the distance between the two donating oxygens), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 16, (2000), 2787-2791.
- [228] W. Bacher, C. Keller, (Acyl substituted 1-phenyl-3-methylpyrazolin-5-one as chelating agent for actinides ions), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, (1973), 2945-2956.
- [229] G. J. Goetz-Grandmont, J. P. Brunette, A. De Cian et N. Kyritsakas, (Structural Characterization of Some Acylisoxazolone Extractants), *Structural Chemistry*, 13(5-6), (2002), 459-470.
- [230] A. Tayeb, G. Goetz-grandmont, J.P. Brunette et M. F. Leroy, (Analytical and spectroscopic of zinc extraction with 1, 10-bis [1-phenyl-3-methyl-5-hydroxy-4-pyrazolyl]-1, 10-decanedi one and tri-n-octylphosphine oxide), *Solv. Extr. Ion. Exch.*, 8(1), (1990), 1-34.
- [231] B. Diantouba, I. Guiguemde, A. Tayeb, G. Goetz-grandmont et J.P. Brunette, (Extraction of zinc and cadmium with some bis (5-hydroxy-pyrazol-4-oyl) alkenes and tri-n-octylphosphine oxide in chloroform), *Solv. Extr. Ion. Exch.*, 12(2), (1994), 325-347.

- [232] N. Nakasuka, Y. Mitsuoka et M. Tanaka, (Extraction of zinc and cadmium with capric acid coextraction of sodium ion), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36(2), (1974), 431-438.
- [233] A. Jyothi, G. N. Rao, *Proceeding of the International Solvent Extraction Conferences, ISEC'88, Moscou, I*, (1988), 280.
- [234] R. Tayeb, S. Tingry, M. Dhahbia, P. Seta, (Application de la membrane liquide supportée à l'extraction du Cr(III) par le Lasalocide A), *J. Soc. Chim. Tun.*, 5, (2005), 187-194.
- [235] C. Fontas, V. Salvado, M. Hidalgo, (Solvent extraction of Pt(IV) by Aliquat 336 and its application to a solid supported liquid membrane system), *Solv. Extr. Ion. Exch.*, 17(1), (1999), 149-162.
- [236] A. M. Sastre, A. Kumar, J. P. Shukla, R. K. Singh, (Improved techniques in liquid membrane separations an overview), *Sep. Purif. Methods*, 27(2), (1998), 213-298.
- [237] K. B. Yatsimirskii et V. P. Vasil'ev, (Instability constants of Complex Compounds), Pergamon press Oxford, London, (1960), 136.

# **ANNEXES**

## ANNEXE DES FIGURES

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
Figure I.1	Principe de l'extraction liquide-liquide des métaux.	6
Figure II.1	Membrane liquide épaisse (solvant léger).	20
Figure II. 2	Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse.	21
Figure II. 3	Schéma d'une membrane liquide émulsionnée.	23
Figure II. 4	Mise en œuvre de la technique de la membrane liquide à émulsion.	23
Figure II. 5	Membrane liquide supportée en configuration fibres creuses.	25
Figure II. 6	Membrane liquide supportée en configuration fibres creuses doubles modules.	26
Figure II. 7	Membrane liquide supportée en configuration plane.	27
Figure II. 8	Formule chimique des transporteurs utilisés en hydrométallurgie.	28
Figure II. 9	Structure chimique des différents dérivés de cellulose.	37
Figure II. 10	Principe de transport à travers une membrane.	40
Figure II. 11	Différentes parties du système « solution-membrane-solution ».	41
Figure II. 12	Transport simple.	43
Figure II. 13	Transport facilité simple.	43
Figure II. 14	Transport couplé : Co-transport.	44
Figure II. 15	Transport couplé : Contre-transport (pompe à pH).	45
Figure II. 16	Mécanisme de transport à travers une MPP (à sites fixes).	46
Figure II. 17	Mécanisme de transport à travers une MPP basé sur la coalescence de domaines liquides.	47
Figure III. 1	Schéma de la cellule d'extraction liquide-liquide.	51
Figure III. 2	Structure chimique de la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI).	56
Figure III. 3	Formule chimique du 2-nitrophényl octyl éther (NPOE).	57
Figure III. 4	Formule chimique du dodecyl nitro phényl éther (DNPE).	57
Figure III. 5	Formule chimique du triacétate de cellulose (TAC).	58
Figure III. 6	Schéma de la cellule de transport des ions métalliques.	60
Figure III. 7	Représentation schématique du spectrophotomètre d'absorption atomique.	62
Figure III. 8	Représentation schématique d'un appareil UV-Visible.	64
Figure III. 9	Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.	65
Figure III. 10	Représentation schématique d'un MEB.	66
Figure III. 11	Représentation schématique du spectromètre Infrarouge.	68

Figure III. 12	Représentation schématique d'un appareil RMN.	69
Figure IV. 1	Structure moléculaire de HPBI.	73
Figure IV. 2	Courbe de titration de HPBI dans le système biphasique NaNO <sub>3</sub> 1M/HNO <sub>3</sub> à 10 <sup>-2</sup> M à pH = 2, [HPBI] = 10 <sup>-2</sup> M/CHCl <sub>3</sub> .	76
Figure IV. 3	Variation de la distribution de HPBI en fonction de pH dans le chloroforme.	77
Figure IV. 4	Longueur d'onde d'absorption de HPBI en UV-Visible.	78
Figure IV. 5	Formes tautomères de la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI).	81
Figure IV. 6	Spectre IR de la molécule HPBI.	83
Figure IV. 7	Spectre RMN du proton <sup>1</sup> H de HPBI dans CDCl <sub>3</sub> .	84
Figure IV. 8	Spectre RMN du proton <sup>1</sup> H de HPBI dans D <sub>2</sub> O.	85
Figure IV. 9	Spectre RMN du carbone <sup>13</sup> C de HPBI.	86
Figure IV. 10	Structure chélate conjuguée de la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one.	86
Figure V. 1	Schéma descriptif de l'extraction des métaux par des extractants acides.	90
Figure V. 2	Effet de l'acidité de la phase aqueuse sur l'extraction de Cu (II), [HPBI] = 10 <sup>-2</sup> M/CHCl <sub>3</sub> [Cu(II)] <sub>i</sub> = 10 <sup>-4</sup> M.	92
Figure V. 3	Influence de la concentration en HPBI sur l'extraction de Cu(II), [HPBI] variables /CHCl <sub>3</sub> , [Cu(II)] <sub>i</sub> = 10 <sup>-4</sup> M.	93
Figure V. 4	Effet de l'acidité de la phase aqueuse sur l'extraction de Zn(II), HPBI/CHCl <sub>3</sub> , [Zn(II)] <sub>i</sub> = 10 <sup>-4</sup> M.	94
Figure V. 5	Influence de la concentration en HPBI sur l'extraction de Zn(II), [HPBI] variables/CHCl <sub>3</sub> , [Zn(II)] <sub>i</sub> = 10 <sup>-4</sup> M.	95
Figure V. 6	Extraction du cadmium (II) et des autres cations divalents, [HPBI] = 10 <sup>-2</sup> M/CHCl <sub>3</sub> , [Métal] <sub>i</sub> = 10 <sup>-4</sup> M.	96
Figure VI. 1	Variation de la concentration du cuivre(II) dans les compartiments amont et aval en fonction du temps, phase I: [Cu(II)] = 10 <sup>-2</sup> M à pH = 5,5, phase II : HNO <sub>3</sub> à 10 <sup>-1</sup> M, membrane Celgard 2500/CHCl <sub>3</sub> .	101
Figure VI. 2	Variation du pH de la phase d'alimentation en fonction du temps phase I: [Cu(II)] = 10 <sup>-2</sup> M à pH = 5,5, phase II: HNO <sub>3</sub> à 10 <sup>-1</sup> M, Celgard 2500 /CHCl <sub>3</sub> .	102
Figure VI. 3	Schéma de transport du cuivre (II) par la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one(HPBI).	103
Figure VI. 4	Evolution du flux de transport du cuivre(II) à travers la MLS en fonction du temps d'imprégnation, phase I: [Cu(II)] = 10 <sup>-2</sup> M, phase II : HNO <sub>3</sub> à 10 <sup>-1</sup> M, Celgard 2500, [HPBI] = 10 <sup>-2</sup> M/CHCl <sub>3</sub> .	104
Figure VI. 5	Variation de la concentration du cuivre(II) dans le compartiment aval en fonction du temps, phase I : [Cu(II)] = 10 <sup>-2</sup> M à pH = 5,5, phase II: HNO <sub>3</sub> à 10 <sup>-1</sup> M, membrane Celgard 2500, [HPBI]/CHCl <sub>3</sub> .	106

Figure VI. 6	Evolution du flux de transport du cuivre(II) à travers la MLS en fonction de la concentration de HPBI, phase I : $[Cu(II)] = 10^{-2} M$ à pH = 5,5, phase II : $HNO_3$ à $10^{-1} M$ , membrane Celgard 2500, HPBI/ $CHCl_3$ .	107
Figure VI. 7	Variation de la concentration du cuivre(II) dans le compartiment aval en fonction du temps, phase I : $[Cu(II)] = 10^{-2} M$ à pH = 5,5, phase II : $HNO_3$ à $10^{-1} M$ , Celgard 2500, $[HPBI] = 10^{-2} M$ .	109
Figure VI. 8	Variation de la concentration du cuivre(II) dans les compartiments amont et aval en fonction du temps, phase I : $[Cu(II)] = 10^{-2} M$ à pH = 5,5, phase II : $HNO_3$ à $10^{-1} M$ , membrane Celgard 2500, $[HPBI] = 10^{-2} M/CHCl_3$ .	110
Figure VI. 9	Variation du pH de la phase d'alimentation en fonction du temps, phase I : $[Cu(II)] = 10^{-2} M$ à pH = 5,5, phase II : $HNO_3$ à $10^{-1} M$ , membrane Celgard 2500, $[HPBI] = 10^{-2} M/CHCl_3$ .	111
Figure VI. 10	Evolution du flux de transport du cuivre(II) à travers la MLS en fonction du pH de phase source, phase I : $[Cu(II)] = 10^{-3} M$ , phase II : $HNO_3$ à $10^{-1} M$ , membrane Celgard 2500, $[HPBI] = 10^{-2} M/CHCl_3$ .	112
Figure VI. 11	Images MEB d'une surface de la membrane Celgard 2500, transport du cuivre(II) par HPBI à $10^{-2} M/CHCl_3$ , phase I : $[Cu(II)] = 10^{-1} M$ à pH = 5,5, phase II : $HNO_3$ à $10^{-1} M$ .	114
Figure VI. 12	Evolution du flux de transport du cuivre(II) à travers la MLS en fonction de la vitesse d'agitation, phase I : $[Cu(II)] = 10^{-2} M$ à pH = 5,5, phase II : $HNO_3$ à $10^{-1} M$ , membrane Celgard 2500, $[HPBI] = 10^{-2} M/CHCl_3$ .	115
Figure VI. 13	Variation de la concentration du cuivre(II) dans le compartiment aval en fonction du temps, phase I : $[Cu(II)] = 10^{-2} M$ à pH = 5,5, phase II : $HNO_3$ , membrane Celgard 2500, $[HPBI] = 10^{-2} M/CHCl_3$ .	117
Figure VI. 14	Variation de la concentration du cuivre(II) dans le compartiment aval en fonction du temps, phase I : $[Cu(II)] = 10^{-2} M$ à pH = 5,5, phase II : thiourée $10^{-1} M /HNO_3$ à $10^{-1} M$ , membrane Celgard 2500, $[HPBI] = 10^{-3} M/CHCl_3$ .	119
Figure VI. 15	Variation des vitesses d'entrée et de sortie en fonction du temps de transport, phase I : $[Cu(II)] = 10^{-2} M$ à pH = 5,5, phase II : $HNO_3$ à $10^{-1} M$ , membrane Celgard 2500, $[HPBI] = 10^{-3} M/CHCl_3$ .	120
Figure VI. 16	Evolution du flux de transport du cuivre(II) à travers la MLS en fonction du nombre de jours d'activité, phase I : $[Cu(II)] = 10^{-2} M$ à pH = 5,5, phase II : $HNO_3$ à $10^{-1} M$ , membrane Celgard 2500, $[HPBI] = 10^{-2} M/CHCl_3$ .	122
Figure VI. 17	Variation de la concentration du métal dans le compartiment aval en fonction du temps, phase I : $[M(II)] = 10^{-2} M$ à pH = 5,5, phase II : $HNO_3$ à $10^{-1} M$ , membrane Celgard 2500, $[HPBI] = 10^{-3} M/CHCl_3$ .	123

Figure VI. 18	Images MEB d'une membrane MPP, (a) et (b) : 0,05 g CTA + 0,2 ml DNPE + $10^{-4}$ M HPBI et (c) : 0,05 g CTA + 0,2 ml DNPE + $10^{-3}$ M HPBI.	126
Figure VI. 19	Variation de la concentration du cuivre dans les compartiments amont et aval en fonction du temps, phase I : $[Cu(II)] = 1,5 \cdot 10^{-4}$ M à pH = 5,5, phase II : HNO <sub>3</sub> à 1 M, membrane MPP : 0,05 g CTA + 0,2 ml DNPE + $10^{-4}$ M HPBI.	127
Figure VI. 20	Evolution du flux de transport du cuivre(II) à travers la MPP en fonction de la concentration initiale du cuivre(II) dans la phase d'alimentation, phase I : $[Cu(II)]$ à pH = 5,5, phase II : HNO <sub>3</sub> à 1M, membrane MPP : 0,05 g CTA + 0,2 ml DNPE + $10^{-4}$ M HPBI.	128
Figure VI. 21	Evolution du flux de transport du cuivre(II) à travers la MPP en fonction du nombre de jours d'activité, phase I : $[Cu(II)] = 1,5 \cdot 10^{-4}$ M à pH = 5,5, phase II : HNO <sub>3</sub> à 1 M, membrane MPP : 0,05 g CTA + 0,2 ml DNPE + $10^{-4}$ M HPBI.	130
Figure VI. 22	Evolution de la concentration du cuivre(II) dans la phase réceptrice en fonction du temps dans la MLS et la MPP, phase I : $[Cu(II)] = 1,5 \cdot 10^{-4}$ M, phase II : HNO <sub>3</sub> à 1 M, Membrane MPP : 0,05 g CTA + 0,2 ml plastifiant + $10^{-4}$ M PBI.	132

## ANNEXE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau I. 1	Noms et structure chimique des extractants.	8
Tableau II. 1	Quelques travaux d'extraction par membranes liquides.	35
Tableau II. 2	Quelques travaux d'extraction par membranes polymères plastifiées.	39
Tableau II. 3	Différentes expressions des flux de transfert.	42
Tableau III. 1	Liste des composés minéraux utilisés.	52
Tableau III. 2	Caractéristiques physiques des supports utilisés.	58
Tableau III. 3	Conditions standards d'analyse en spectrométrie d'absorption atomique.	63
Tableau IV. 1	Détermination du coefficient de partage de HPBI dans $\text{CHCl}_3$ .	79
Tableau IV. 2	Paramètres de la distribution de HPBI en systèmes liquides biphasiques suivant la nature du solvant.	80
Tableau IV. 3	Résultats de la microanalyse élémentaire.	82
Tableau V. 1	Comparaison des valeurs des constantes d'extraction ( $\log K_{\text{ex}}$ ) des trois métaux.	97
Tableau VI. 1	Variation de la masse de la phase organique fixée sur la membrane en fonction de la durée d'imprégnation.	105
Tableau VI. 2	Valeurs du flux en fonction de la concentration initiale du cuivre(II) dans la phase d'alimentation, phase I: $[\text{Cu}(\text{II})]$ à $\text{pH} = 5,5$ , phase II: $\text{HNO}_3$ à $10^{-1}$ M, membrane Celgard 2500, $[\text{HPBI}] = 10^{-2}$ M/ $\text{CHCl}_3$ .	113
Tableau VI. 3	Effet de la température sur le flux de transport du cuivre(II) à travers la MLS, phase I : $[\text{Cu}(\text{II})] = 10^{-2}$ M à $\text{pH} = 5,5$ , phase II : $\text{HNO}_3$ à $10^{-1}$ M, membrane Celgard 2500, $[\text{HPBI}] = 10^{-2}$ M/ $\text{CHCl}_3$ .	116
Tableau VI. 4	Flux initial du transport individuel des trois ions métalliques Cu(II), Zn(II) et Cd(II), $[\text{M}(\text{II})]_i = 10^{-2}$ M à $\text{pH} = 5,5$ , phase II : $\text{HNO}_3$ à $10^{-1}$ M, membrane Celgard 2500, $[\text{HPBI}] = 10^{-3}$ M/ $\text{CHCl}_3$ .	124
Tableau VI. 5	Evolution du flux de transport du cuivre(II) à travers la MPP en fonction de la concentration de HPBI, phase I : $[\text{Cu}(\text{II})] = 1,5 \cdot 10^{-4}$ M à $\text{pH} = 5,5$ , phase II : $\text{HNO}_3$ à 1 M, membrane MPP : 0,05 g CTA + 0,2 ml plastifiant+ HPBI.	129
Tableau VI. 6	Flux du transport individuel des trois ions métalliques Cu(II), Zn(II) et Cd(II), $[\text{M}(\text{II})] = 10^{-2}$ M à $\text{pH} = 5,5$ , phase II : $\text{HNO}_3$ à 1 M, membrane MPP : 0,05 g CTA + 0,2 ml DNPE + $10^{-4}$ M HPBI.	131
Tableau VI. 7	Comparaison des flux de transport du cuivre(II) entre la MLS et la MPP contenant $10^{-4}$ M HPBI dans NPOE ou DNPE, phase I : $[\text{Cu}(\text{II})] = 1,5 \cdot 10^{-4}$ M, phase II : $\text{HNO}_3$ à 1 M.	133