REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE de MAGISTER

Spécialité : CHIMIE
Option : Chimie de l'Environnement

Présenté par
M^r^ AIT KHALDOUN Ibrahim

SUJET

OPTIMISATION DU TRANSPORT DES CATIONS Cu(II), Zn(II) ET Cd(II) PAR LE TRI-n-BUTYLPHOSPHATE (TBP) A TRAVERS LES MEMBRANES D'AFFINITE

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

M^r^. Smail MEZIANE	**M.C.A**	**U.M.M.T.O**	**Président**
M^r^. Amar SAHMOUNE	**Professeur**	**U.M.M.T.O**	**Rapporteur**
Mme. Fatma SADI	**Professeur**	**U.S.T.H.B**	**Examinatrice**
M^r^. Ahmed ADKHIS	**M.C.A**	**U.M.M.T.O**	**Examinateur**
Mme. Lynda KLALECHE	**M.C.B.**	**U.M.M.T.O**	**Examinatrice**

Soutenu le: 28 / 12 /2011

DEDICACES

A MES PARENTS

A MES FRERES ET SOEURS

A MA FAMILLE

A MES AMIS

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé au Département de Chimie de la Faculté des Sciences de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Je remercie tout d'abord Dieu, le tout puissant pour la volonté et le courage qu'il m'a donné pour mener à terme ce travail.

Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à M^{r} SAHMOUNE Amar Professeur à l'université de Tizi-Ouzou et directeur scientifique de ce mémoire pour l'accueil qu'il ma réservé dans son laboratoire, pour son aide et ses conseils précieux, pour sa grande disponibilité et ses qualités humaines.

Mes sincères remerciements vont également à M^{r} MEZIANE Smail Maître de Conférences à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté d'être Président du jury de soutenance de ce mémoire.

J'exprime mes vifs remerciements à Mme SADI Fatma Professeur à l'USTHB, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant d'être membre de ce jury d'examen. Je lui exprime toute ma gratitude pour l'aide qu'elle nous a apportée en nous fournissant l'extractant transporteur TBP qui m'a permis de réaliser ce travail.

Je remercie vivement aussi M^{r} ADKHIS Ahmed Maître de Conférences à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté d'être membre de jury de soutenance de ce mémoire.

Je remercie également M^{me} KLALECHE Lynda Maître de Conférences à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour toute sa gentillesse qu'elle m'a toujours témoignée et pour l'aide précieuse qu'elle ma apportée à chaque fois que je la sollicite. Je la remercie également d'avoir accepté d'être membre de jury de ce mémoire de magister.

LISTE DES ABREVIATIONS

Aliquat 336 : Tri-octyl Alamine 336 : Tri-(C8-C10) amine

Cyanex 923 : Oxyde tri alkyl phosphinique

D2EHPA : Acide di-2-éthylhexyl phosphorique

DNPE : Dodecyl nitro phényl éther

EDTA: Acide ethylene diamine tetraacetique

HPBI : 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one

Kelex 100 : 7-(4-éthyl-1-méthyloctyl)-8-hydroxyquinoline

LIX 84 : 2-hydroxy-5-nonylacetophenone oxime

MLE : Membrane liquide à émulsion

MLS : Membrane liquide supportée

MLV : Membrane liquide épaisse ou volumique

MPP : Membrane polymère plastifiée

NPOE : 2-nitro phényl octyl éther

PVC : chlorure de polyvinyle

TAC : Triacétate de cellulose

TBP : Tri-n-butyl phosphate

TOA : Tri-n-octylamine

TOPO : Oxyde de tri-n-octyl phosphine

TOPS-99 : Acide di-nony phényl phosphorique

TPP : Triphényl phosphine

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE……1

CHAPITRE I GENERALITES SUR LE TRANSPORT DE CATIONS METALLIQUES A TRAVERS LES MEMBRANES D'AFFINITE.

I.1. Introduction……...3
I.2. Pouvoir dissociant de l'eau……...3
I.3. Généralités sur les métaux lourds…….....4
I.4. Rejets des métaux lourds dans l'environnement ……..……...4
I.5. Toxicité des métaux lourds……...5
I.6. Procédés de traitement des effluents liquides……...5
I.6.1. Décantation……5
I.6.2. Centrifugation……6
I.6.3. Floculation……6
I.6.4. Extraction liquide-liquide…….....6
I.6.4.1. Loi de distribution-constante de distribution……..7
I.6.4.2. Coefficient de distribution D_M……8
I.6.4.3. Efficacité de l'extraction (E_M) ou rendement……8
I.6.4.4. Facteur de séparation (α_{MN})……8
I.6.4.5. Extractions de cations métalliques……..8
I.6.4.6. Le choix du solvant ……9
I.6.4.7. Classification des systèmes et des mécanismes d'extraction…….9
I.6.4.7.1. Extraction directe de sels minéraux……...10
I.6.4.7.2. Extraction de sels minéraux par un extractant neutre……...10
I.6.4.7.3. Extraction de sels minéraux par un extractant basique……..11
I.6.4.7.4 Extraction de sels minéraux par un extractant acide……...12
I.6.4.8. Inconvénients de l'extraction liquide-liquide...…..……..12
I.6.5. Les procédés membranaires……13
I.6.5.1. Osmose…….....13
I.6.5.2. Osmose inverse……13
I.6.5.3. Filtration……...14
I.6.5.4. Nanofiltration…….....15
I.6.5.5. Ultrafiltration……14
I.6.5.6. Microfiltration……...15
I.6.5.7. Dialyse……...……...16
I.6.5.8. Electrodialyse……...16
I.6.6. Membranes d'affinité à transport facilité……16
I.6.6.1. Membranes liquides……..17
I.6.6.1.1. Membranes liquides volumiques (MLV)……...18

I.6.6.1.2. Membranes liquides à émulsion…….....19
I.6.6.1.3. Membranes liquides supportées (MLS)…….....20
I.6.6.1.4. Mécanisme de transport dans les membranes d'affinité……21
I.6.6.1.5. Instabilité des membranes liquides supportées……..22
I.6.6.2. Membranes polymères plastifiées (MPP)…….23
I.6.6.2.1. Composition d'une MPP……23
I.6.6.2.2. Mécanisme de transport dans les MPP…….…….24
I.7. Forces motrices des transports membranaires…….....26
I.7.1. Gradient de pression……26
I.7.2. Gradient de potentiel électrique……...26
I.7.3.Gradient de concertation……...27
I.8. Différents types de transport a travers une membrane.....27
I.8.1. Transport simple……..27
I.8.2. Transport facilité simple……..28
I.8.3. Transport facilité couplé…….…….29
I.8.3.1. Cotransport……...29
I.8.3.2. Contre-transport……30
I.9. Paramètres influençant le transport à travers une membrane d'affinité ……31
I.9.1. Paramètres internes …….31
I.9.1.1. Transporteur…….....32
I.9.1.2. Support……..33
I.9.1.3. Solvant……..33
I.9.2. Paramètres externes …….....33
I.9.2.1. Force motrice du transport……33
I.9.2.2. Nature des deux phases aqueuses…….33
I.10. Conclusion……34

CHAPITRE II TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Introduction ……..35
II.2. Produits chimiques……35
II.3. Généralités sur les trois métaux transportés…….....35
II.3.1. Le cuivre…….....35
II.3.2. Le zinc…….....36
II.3.3. Le cadmium……36
II.4. Le transporteur……..37
II.5. Le solvant organique.....38
II.6. Le support polymère des MLS……..38
II.7. Le support polymères des MPP…….....39
II.8. Elaboration des membranes liquides supportées……...40
II.9. Elaboration des membranes polymères plastifiées……40

II.10. La cellule de transport.....41
II.11. Méthodes d'analyse et de caractérisation…….....42
II.10.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique(SAA)……...42
II.11.1.1. Principe.....42
II.11.1.2. La loi d'absorption en absorption atomique……..42
II.12. Appareillage.....43
II.12.1. Lampe à cathode creuse.....43
II.12.2. Nébuliseur.....44
II.12.3. Atomisation.....44

CHAPITRE III : TRANSPORT FACILITE DE CATIONS METALLIQUES DIVALENTS À TRAVERS LES MLS ET LES MPP

III.1. INTRODUCTION……...45
III.2. Equilibres d'extraction et de transport des cations divalents par le TBP…….46
III.2.1. Transport des cations cuivre(II) à travers les MLS……...46
III.2.1.1. Effet de la concentration du transporteur……...46
III.2.1.2. Effet du pH de la phase d'alimentation…….....48
III.2.1.3. Effet d'un sel de fond sur le transport de Cu(II)……50
III.2.1.4. Effet de la présence d'un complexant (EDTA) dans la phase réceptrice ……..51
III.2.1.5. Variation de la concentration de Cu(II) dans les trois phases en fonction du temps.53
III.2.1.6. Transport des cations Cu(II), Zn(II) et de Cd(II) par le TBP à travers les MLS…...54
III.2.2. Transport des cations Cu(II), Zn(II) et Cd(II) par le TBP à travers les MPP……..56
III.2.2.1. Détermination de la concentration optimale en TBP dans les MPP…….56
III.2.2.2. Transport de Cu(II), Zn(II) et Cd(II) à travers les MPP……57
III.2.3. Comparaison du transport des trois cations à travers les MLS et les MPP……...58
III.2.3.1. Transport du cuivre……58
III.2.3.2. Transport du zinc…….....59
III.2.3.3. Transport du cadmium……...60
III.2.4. Flux d'entrée et de sortie dans les membranes MLS et MPP 61
III.2.5. Conclusion……62
CONCLUSION GENERALE……..64
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES……65

INTRODUCTION GENERALE

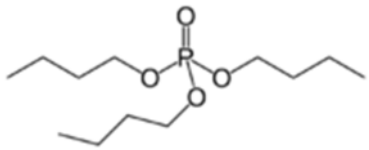
INTRODUCTION GENERALE

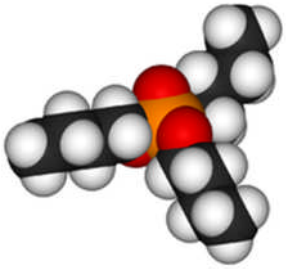
Les métaux lourds rejetés dans l'environnement par diverses sources (naturelles ou industrielles) sont pour la plupart toxiques mêmes à de très faibles concentrations.

Afin de préserver l'environnement et notamment les ressources en eau de cette pollution, des efforts doivent être entrepris dans l'ensemble des secteurs d'activité et en particulier dans le monde industriel qui est la principale source de pollution. Généralement, les métaux lourds sont présents dans les effluents liquides sous leur forme cationique et/ou anionique très mobile. Les procédés classiques appliqués à leur séparation et à leur récupération ne les différencient que par leurs charges électriques et, souvent, ne permettent pas de restaurer les matières premières et les réactifs utilisés. Pour que la récupération soit efficace, il faudrait chercher à développer des procédés de régénération des eaux usées industrielles performants et fiables.

Parmi les procédés actuels les plus adéquats, les techniques à membranes telles que l'osmose, l'électrodialyse, l'ultrafiltration, la microfiltration ou la nanofiltration, sont des méthodes de choix pour traiter un effluent chargé en ions métalliques. Cependant, ces techniques présentent aussi l'inconvénient d'être peu sélectives et grandes consommatrices d'énergie. C'est à ce titre que nous proposons dans ce travail les membranes d'affinité basées sur des systèmes à reconnaissance moléculaire ou ionique qui permettent de différencier les cations métalliques non seulement par leur charge et leur taille mais également par leur nature. Ces membranes sont plus économiques et induisent des séparations et des récupérations de cations de métaux lourds plus sélectives que les précédentes techniques membranaires.

Dans ce travail, nous présentons une étude sur le transport des cations métalliques Cu^{2+}, Zn^{2+} et Cd^{2+} à travers deux types de membranes ; les membranes liquides supportées (MLS) et les membranes polymères plastifiées (MPP) par le ligand-transporteur; le tri-n-butylphosphate (TBP) dont la formule est donnée ci-dessous. Pour rendre le transport sélectif et pour améliorer l'extraction et la diffusion du métal de part et d'autre de la membrane, nous étudierons les effets de différents paramètres liés à la membrane et aux deux phases aqueuses I et II.





Formule Moléculaire du tri-n-butylphosphate (TBP) $C_{12}H_{27}O_4P$

Ce manuscrit expose ce travail en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous allons, tout d'abord, présenter des généralités sur les métaux lourds, leur origine, les différentes méthodes de séparation. Puis, nous décrirons les différentes techniques à membranes liquides et plus spécifiquement les membranes liquides supportées (MLS) et les membranes polymères plastifiées (MPP). Une étude bibliographique sur le transport membranaire de ces ions sera également présentée.

Dans le deuxième chapitre, nous allons décrire la molécule (TBP) extractante utilisée comme transporteur dans les deux types de membranes, les différents solvants et produits chimiques, la préparation des membranes, la cellule de transport et les métaux étudiés. Nous décrirons également la méthode spectroscopique d'absorption atomique utilisée pour le dosage des métaux.

Dans le troisième chapitre, nous allons présenter les résultats des différentes expériences de transport des cations Cu^{2+}, Zn^{2+} et Cd^{2+} et la détermination des flux de transport obtenus pour les deux types de membranes MLS et MPP et les comparer entre eux. Cette comparaison nous permet de définir le paramètre de sélectivité dans ces deux systèmes.

Nous terminerons par une conclusion où les possibilités d'applications et d'utilisations de ces systèmes seront exposées.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LE TRANSPORT DE CATIONS METALLIQUES A TRAVERS LES MEMBRANES D'AFFINITE

I.1. Introduction

L'eau est indissociable de la vie de l'ensemble des êtres vivants dont elle a influencé l'histoire et conditionné le développement. La vie actuelle sur terre n'existe qu'en raison de la présence de l'eau sous toutes ses formes. Elle recouvre près de 70 % de la surface de la terre et constitue le liquide le plus abondant sur la planète. C'est à partir de l'eau, de gaz carbonique de sels minéraux d'énergie solaire que la matière vivante s'est constituée et elle est le solvant le plus utilisé. Elle peut être porteuse de maladies infectieuses dues à des bactéries ou des virus, elle peut être également le réceptacle de divers polluants organiques et inorganiques d'où la nécessité de la protéger et de la traiter avant tout usage domestique.

I.2. Pouvoir dissociant de l'eau

L'eau a une constante diélectrique très élevée (ε = 78,5 à 25 °C), elle dissout un grand nombre de corps ioniques, comme les sels en donnant des ions, ainsi que certaines substances chimiques toxiques ou non formées de molécules polaires [1]. Cette dissolution résulte du caractère polaire des molécules d'eau qui, grâce aux charges positives et négatives qu'elles portent, sont attirées par les charges de signes contraires des ions ou molécules polaires qui leur sont proches (figure I.1). Elles forment un écran autour de ces ions ou molécules polaires, les séparant de leurs congénères et favorisant ainsi leur dispersion dans le liquide. Cette propriété fait de l'eau, le véhicule privilégié de substances vitales ou toxiques pour le corps humain et les végétaux. Il est donc primordial de traiter l'eau. En ce qui concerne les métaux lourds, des normes internationales de rejets de substances toxiques de plus en plus sévères (tableau I.1) sont imposées aux industriels pour tendre vers l'impact zéro sur l'environnement.

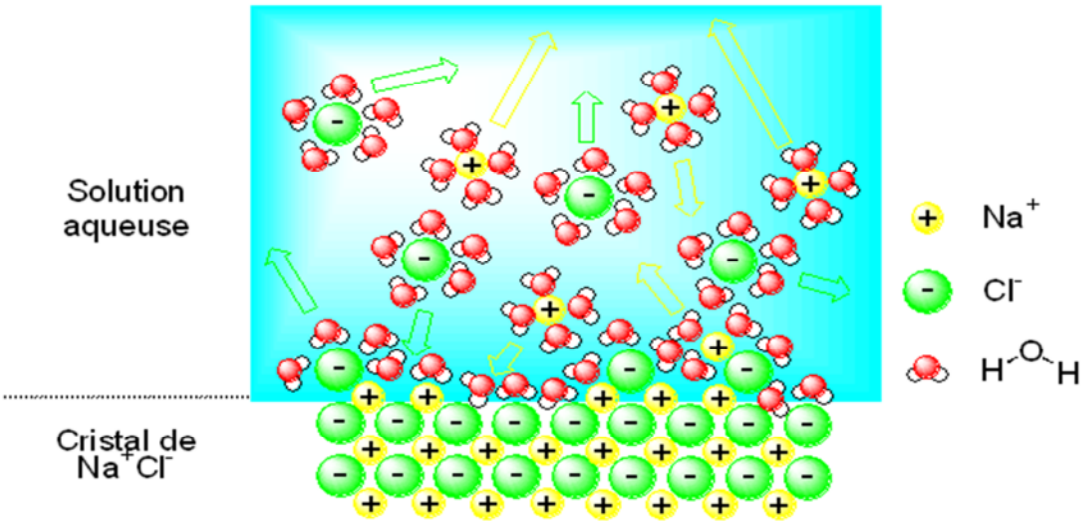


Fig. I.1. Dissociation de NaCl dans H_2O

Elément	Symbole	Concentrations limites fixées par l'OMS
Aluminium	Al	0,2 mg/l
Antimoine	Sb	0,02 mg/l
Arsenic	As	0,01 mg/l
Baryum	Ba	0,7 mg/l
Bore	B	0,5 mg/l
Cadmium	Cd	0,003 mg/l
Chrome	Cr^{3+} Cr^{6+}	Total 0,05 mg/l
Cuivre	Cu^{2+}	2 mg/l
Fluorure	F^{-}	1,5 mg/l
Plomb	Pb	0,01 mg/l
Manganèse	Mn	0,4 mg/l
Mercure	Hg	Inorganique: 0,006 mg/l
Molybdène	Mb	0,07 mg/l
Nickel	Ni	0,07 mg/l
Sélénium	Se	0,01 mg/l
Uranium	U	0,015 mg/l
Zinc	Zn	3 mg/l

Tableau I.1. Normes en vigueur arrêtées par l'OMS pour les métaux lourds d'une eau potable.

I.3. Généralités sur les métaux lourds

Les métaux toxiques sont des éléments métalliques naturels dont la plus part ont une masse volumique supérieure à $5g/cm^3$, comme le cuivre, le zinc, le cadmium, le plomb, etc…

Ils sont présents le plus souvent à l'état de traces dans les trois compartiments de l'environnement (air, sol et eau). Comme tous les éléments, ils sont présents dans les roches. Ces réserves naturelles ne constituent pas à proprement parler de danger en elles-mêmes. L'exploitation de gisements, l'érosion, les prélèvements d'eau ou les éruptions volcaniques vont répandre des traces de ces éléments dans l'environnement. Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités suffisantes dans les organismes vivants. Outre ces phénomènes naturels l'activité humaine, même si elle ne crée pas de métaux lourds, participe à leur diffusion dans l'environnement. L'industrie métallurgique et minière avec ses différents rejets est la principale source d'émission humaine.

I.4. Rejets des métaux lourds dans l'environnement

La présence de métaux lourds dans les eaux est due en majeur partie aux rejets des industries situées à proximité des cours d'eau (pour des raisons de refroidissement et de

transport). A ce phénomène il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et les chaussées. L'eau transporte les métaux lourds et les insère dans les chaînes alimentaires.

Même si les métaux sont le plus souvent présents à l'état de traces ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes.

I.5. Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. La plupart du temps, leurs effets toxiques concernent le système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérigènes. Donc la nécessité d'éliminer ou de récupérer ces métaux lourds polluants pour l'environnement n'est plus à discuter [2].

I.6. Procédés de traitement des effluents liquides

L'intérêt et/ou la toxicité des métaux lourds rejetés par diverses sources dans l'environnement font que leur récupération est indispensable. Nous présentons dans ce chapitre les techniques les plus employées et les plus faciles à mettre en œuvre.

I.6.1. Décantation

La décantation est une opération de séparation mécanique, sous l'action de la gravitation, de plusieurs phases non miscibles dont l'une au moins est liquide. On peut ainsi séparer soit plusieurs liquides non miscibles de densité différentes, soit des solides insolubles en suspension dans un liquide.

Lorsque deux liquides ne sont pas miscibles, il suffit de laisser reposer le mélange pour que le liquide le plus dense se dépose au-dessous du moins dense. Au laboratoire ce procédé est couramment employé lors des extractions liquide-liquide impliquant une phase aqueuse et une phase organique. Le matériel utilisé est une ampoule à décanter permettant de séparer les deux liquides [3].

Cette technique de séparation est surtout utilisée pour le traitement des eaux usées des milieux urbains.

I.6.2. Centrifugation

La centrifugation est une technique permettant de séparer les composés d'un mélange en fonction de leur densité en les soumettant à une force centrifuge. Le mélange à séparer peut être constitué soit de deux liquides soit de particules solides en suspension dans un liquide.

L'appareil utilisé est une machine tournante à grande vitesse appelée centrifugeuse [3,4].

I.6.3. Floculation

La floculation est le phénomène physico-chimique au cours duquel les micelles et les matières en suspension forment des flocons. Par ajout d'un floculant elles s'agrègent en un floc, ce qui détruit la stabilité de la solution et entraine leur sédimentation. La floculation met en œuvre deux mécanismes, le premier dit d'adsorption et un second appelé réticulation.

Les particules vont venir s'adsorber sur un polymère chimique (floculant) puis le polymère va s'enrouler sur lui-même créant ainsi un floc qui grâce à un volume plus important et une masse plus grande va décanter.

La floculation est une étape fondamentale du traitement primaire de l'eau (dépollution, potabilisation) pour laquelle on utilise des agents dit floculants tels que les sels des métaux (aluminium, fer) ou des macromolécules (polyélectrolytes) afin de favoriser l'agrégation des micelles et des matières en suspension.

L'ensemble des procédés de traitement décrit ci-dessus ne permet pas d'effectuer des séparations sélectives des espèces. La phase contenant l'espèce à récupérer et la phase de récupération doivent être différentes, ce qui ne permet pas par exemple de récupérer des cations métalliques solvatés en milieu aqueux.

Afin de réaliser ce dernier objectif, il va falloir utiliser des techniques permettant la séparation d'espèces ioniques telles que les membranes d'affinité envisagées dans ce travail.

I.6.4. Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est une technique physico-chimique de séparation et de concentration de composés ou d'éléments chimiques. Elle est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles dont l'une est aqueuse et l'autre organique. La phase organique constituée par un ou plusieurs extractants dissous dans un diluant encore appelée solvant.

I.6.4.1. Loi de distribution-constante de distribution

Lors du partage d'une espèce chimique M entre deux phases liquides non miscibles, mises en contact par agitation, on observera un transfert de M d'une phase à l'autre jusqu'à égalité des potentiels chimiques μ de M dans les deux phases : $\mu_{M(aqu)} = \mu_{M(org)}$

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

Par définition :

$$\mu_{M(aqu)} = \mu^{o}_{M(aqu)} + RT\,Ln\,a_{M(aqu)}$$

$$\mu_{M(org)} = \mu^{o}_{M(org)} + RT\,Ln\,a_{M(org)}$$

a et μ^{o} sont respectivement l'activité et le potentiel chimique standard de M dans les phases aqueuse et organique.

A l'équilibre d'extraction on a :

$$\mu_{M(aqu)} = \mu_{M(org)} \Leftrightarrow a_{M(org)}/a_{M(aqu)} = e^{+\Delta\mu^{o}/RT} = P_M \qquad (1.1)$$

avec : R : constante des gaz parfaits 8,314 ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) ;

T : température absolue (Kelvin) ;

$\Delta\mu°$: enthalpie libre standard de transfert d'une mole d'une phase à l'autre ($J.mol^{-1}$).

La loi (1.1), dite loi de distribution implique qu'à température et pression constante, le rapport $a_{M(org)}/a_{M(aqu)}$ soit constant à l'équilibre :

$a_{M(org)}/a_{M(aqu)} = P_M$. P_M : est la constante de distribution.

L'activité a_M dans chaque phase est liée à la concentration C_M par la loi de Berthollet Nernst :

$a_M = f_M . C_M$ f_M est le coefficient d'activité.

On aura : $P_M = f_{M(org)} . C_{M(org)} / f_{M(aqu)} . C_{M(aqu)} = e^{+\Delta\mu^{o}/RT}$ (1.2)

La détermination de la constante de distribution P_M pourra être réalisée si l'on connait les coefficients d'activité calculés par la loi de Dubay-Huckel. Mais si on travaille avec des solutions très diluées alors $f_M \rightarrow 1$ et on aura :

$$P_M = C_{M(org)} / C_{M(aqu)} \qquad (1.3)$$

I.6.4.2. Coefficient de distribution D_M

Les équations (1.2) et (1.3) ne sont valables que si le soluté 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 :.

$$D_M = \sum C_{M(org)} / \sum C_{M(aqu)}$$

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

I.6.4.3. Efficacité de l'extraction (E_M) ou rendement

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

$$E_M = 100\ C_{M(org)}V_{M(org)} / [(C_{M(org)}V_{M(org)}) + (C_{M(aqu)}V_{M(aqu)})]$$
$$= 100\ D_M / [D_M + (V_{M(aqu)} / V_{M(org)})]$$

Soit quand les volumes des deux phases sont égaux $(V_{M(aqu)} / V_{M(org)}) = 1$

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

I.6.4.4. Facteur de séparation (α_{MN})

Le facteur de séparation (α_{MN}) de deux éléments est défini comme le rapport des coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions :

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

I.6.4.5. Extractions de cations métalliques

Un problème que l'on rencontre très fréquemment est celui de la séparation d'éléments métalliques. Il est rare que ces éléments existent dans la solution aqueuse à analyser sous forme de molécules neutres capables de se partager entre deux solvants.

Le plus souvent l'élément métallique M est présent en solution sous forme d'un cation M^{m+} nH_2O de charge m et de nombre d'hydratation n, comme par exemple : Cu^{2+} $4H_2O$, Fe^{3+} $6H_2O$ ou $U0_2^{2+}$ $6H_2O$.

Pour créer à partir d'un tel cation une espèce extractible par un solvant organique, il faut tout d'abord neutraliser sa charge. Ceci peut se faire de plusieurs façons qui diffèrent par le type de réactif que l'on ajoute à la phase aqueuse ou à la phase organique et par le type de solvant organique utilisé. On rend extractible le cation M^{m+} en neutralisant sa charge m^{+} par introduction d'anions qui réagiront avec lui pour donner une espèce extractible, soit sous forme d'une paire d'ions. Cette espèce neutre formée doit être :

− Soluble en phase organique.

− De grande taille.

− De faible électronégativité (c'est-à-dire ne possède pas ou possède peu d'atomes électronégatifs capables de donner des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau.)

− Une nature peu polaire.

I.6.4.6. Choix du solvant

La plupart des solvants organiques non miscibles à l'eau utilisés en extraction liquide-liquide ont une constante diélectrique (ε) faible (ε < 15). Dans ces solvants la dissociation ionique est peu prononcée et les espèces stables sont surtout les molécules neutres et les agrégats d'ions (paires d'ions par exemple).

L'ensemble de ces caractéristiques (choix du solvant, les extractants utilisés) constitue le système d'extraction. De nombreuses classifications rigoureuses des systèmes ont été proposées.

I.6.4.7. Classification des systèmes et des mécanismes d'extraction

La classification des extractants peut se faire en considérant à la fois leurs propriétés physico-chimiques, ainsi que les mécanismes d'extraction qu'ils induisent. Généralement, on classe les extractants sur la propriété qu'ont leurs groupements fonctionnels à relâcher ou accepter des protons. Suivant la nature de l'extractant (neutre, acide ou basique), il est possible de définir le mécanisme de transfert. Dans le tableau I.2 nous avons rassemblé les différents types d'extractants et leurs mécanismes d'extraction.

Extractants	Mécanismes
En absence	Extraction directe de sels minéraux par neutralisation de la charge M^{m+}
Neutre	Par solvatation
Basique ou échangeur d'anions	Par formation de paires d'ions
Acide	Par échange de cation, ou par chélation

Tableau I.2. Différents types d'extractants.

Le mélange d'extractants de différents types peut aussi s'avérer très judicieux pour exalter l'extraction. On parle alors d'extraction par synergie.

I.6.4.7.1. Extraction directe de sels minéraux

La charge du cation métallique peut être neutralisée par un anion minéral par exemple, le fer en milieu chlorure donne un certain nombre de complexes dont l'espèce neutre $FeCl_3$.

$$Fe^{3+} + 3H_2O + 3Cl^- \rightleftarrows FeCl_3, 3H_2O$$

De même en milieu nitrate, les ions uranyle peuvent donner le triplet d'ions [UO_2^{2+}, $6H_2O$, $2NO_3^-$]. Mais ces espèces neutres sont solvatées par les molécules d'eau et ne montrent pas une grande affinité pour des solvants inertes tels que le benzène ou le CCl_4. Ainsi les espèces minérales extraites de façon notable par les solvants inertes sont assez rares. Ce sont des molécules dans lesquelles la coordinence est saturée en même temps que la charge, comme les chlorure volatils tel que $GeCl_4$ (D =100) et des oxydes volatils tel que RuO_4 (D = 58) dans CCl_4.

L'extraction est décrite par l'équilibre suivant :

$$M(H_2O)_x^{m+} + m\ Y^- \rightleftarrows MY_{m(org)} + X\ H_2O$$

I.6.4.7.2. Extraction de sels minéraux par un extractant neutre

L'extractant neutre possède des groupements donneurs (O, S, P) sans hydrogène labile. C'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions donneur-accepteur avec les cations métalliques de la phase aqueuse. Celui-ci est alors coextrait avec un anion

minéral sous forme de complexe neutre. Dans le cas d'un extractant E, d'un cation métallique M^{m+} et d'anions X^-, l'extraction est décrite par l'équilibre suivant :

$M^{m+} + x\ H_2O \rightleftarrows M(H_2O)_x^{m+}$ (Cation M^{m+} hydraté en phase aqueuse) et en

suite : $M(H_2O)_x^{m+} + m\ X^- + e\ E_{(org)} \rightleftarrows MX_mE_{e(org)} + X\ H_2O$ dont la constante d'équilibre est :

$K = [MX_mE_{e(org)}] / [M^{m+}][X^-]^m[E_{(org)}]^e$ Le coefficient de distribution du métal s'écrit :

$$D = [MX_mE_{e(org)}] / [M^{m+}] = K\ [X^-]^m\ [E_{(org)}]^e.$$

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, ou N est non extractible, (effet d'ion commun).

Les extractants neutres classiques sont :

- Le tri-n-butylphosphate (TBP) $(C_4H_9)_3PO_4$.
- Le tri-n-octylphosphine oxyde (TOPO) $(octyl)_3P=O$.
- Les éthers : diethyléther, dibutylcarbitol, éther-couronnes, polyéthers linéaires.
- Cetones : méthylisobutylcétone (MIBK).
- Alcools.

I.6.4.7.3. Extraction de sels minéraux par un extractant basique échangeur d'anions

L'extraction d'un cation métallique par échange anionique ne peut intervenir que dans la mesure ou sa nature et celle des espèces chimiques présentes en solution aqueuse sont favorables a son engagement dans un complexe de charge négative.

$$M^{m+} + n\ X^- \rightleftarrows MX_n^{(n-m)-} \quad \text{(anion minéral)} \qquad \text{avec } m < n$$

Dans ce cas, le phénomène responsable de l'extraction est l'interaction électrostatique entre un cation et un anion plus ou moins étroitement associés dans la phase organique. Un des ions de l'extractant, généralement le cation à caractère organique, est soluble dans le diluant en raison de son haut poids moléculaire, tandis que l'autre est susceptible de

s'échanger avec les ions du même signe de la phase aqueuse. Les sels d'ammonium quaternaires, d'arsonium ou phosphorium de haut poids moléculaires peuvent s'associer à un anion complexe métallique et former ainsi une paire d'ions électriquement neutre et extractible. L'équilibre d'extraction s'écrit :

$$[MX_n^{(n-m)-}]_{aqu} + [(n-m)\ R_4N^+X^-]_{(org)} \rightleftarrows [(R_4N)_{(n-m)}MX_n]_{(org)} + [(n-m)\ X^-]_{aqu}$$

Pour former le complexe anionique $MX_n^{(n-m)-}$ en phase aqueuse, on peut utiliser une forte concentration d'un anion minéral complexant en phase aqueuse. Ces complexes anioniques peuvent être extraits s'il existe 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 quaternaires.

I.6.4.7.4. Extraction de sels minéraux par un extractant acide ou échangeur de cations

Les extractants acides sont caractérisés par un groupement donneur susceptible de libérer un proton, par exemple : -OH, –COOH, $-SO_3H$, =NH, $-NH_2$, −SH, $-ASO_3H_2$, $-PO_3H_2$.

Les plus fréquemment employés sont :

− Les acides carboxyliques comme les acides versatiques ou naftaliques.

− Les acides sulfoniques comme l'acide dinonyl-naftylsulfonique (HDNNS).

− Les pyrazolones.

− Les acides mono et dialkylphosphoriques comme l'acide éthylhexylphosphorique (HDEHP).

L'extraction se produit par un simple échange de proton H^+ de l'extractant contre le cation minéral de la phase aqueuse pour former un complexe organosoluble suivant l'équation :

$$M^{m+}_{(aqu)} + m\ HL_{(org)} \rightleftarrows ML_{m(org)} + m\ H^+_{(aqu)}$$

I.6.4.8. Inconvénients de l'extraction liquide-liquide

− Nécessite de grands volumes de solvants

− Le solvant ne doit pas être miscible avec l'eau

− Difficile à automatiser

I.6.5. Procédés membranaires

Ce sont des procédés de séparation artificiels qui s'inspirent des principes similaires ou voisins du monde du vivant. Ils utilisent comme agent séparant une membrane qui est une couche mince de matière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur. Elle permet l'arrêt ou le passage sélectif de certaines substances dissoutes ou non dans un mélange entre les deux milieux qu'elle sépare. La partie du mélange retenue par la membrane est appelée retenat alors que celle qui traverse cette dernière est appelée permeat.

La séparation se fait sous l'action d'une force motrice de transfert selon un mécanisme de séparation défini. La force motrice peut être le gradient de concentration, de pression, ou de potentiel électrique. Les caractéristiques des membranes sont déterminées par deux paramètres : la perméabilité et la sélectivité [5]. Un nombre important de membranes sont actuellement utilisées et classées suivant leur mode de fonctionnement.

I.6.5.1. Osmose

L'osmose est un phénomène de diffusion des molécules de solvant à travers une membrane semi-perméable qui sépare deux solutions dont les concentrations en produits dissous sont différentes. La différence de concentration provoque une différence de pression osmotique qui engendre un déplacement du solvant à travers la membrane. Le solvant passe de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée pour équilibrer les concentrations [6,7]. Cette différence de concentration joue le rôle de force motrice de transport.

I.6.5.2. Osmose inverse

L'osmose est le transfert de solvant à travers une membrane sous l'effet d'un gradient de concentration. Si on considère un système à deux compartiments séparés par une membrane semi-sélective et contenant deux solutions de concentrations différentes, l'osmose se traduit par un flux d'eau dirigé de la solution diluée vers la solution concentrée. Si on applique une pression sur la solution concentrée, la quantité d'eau transférée par osmose va diminuer. Avec une pression suffisamment forte le flux d'eau va même s'annuler : cette pression est nommée la pression osmotique Π. Si on dépasse la valeur de la pression osmotique, on observe un flux d'eau dirigé en sens inverse du flux osmotique : c'est le phénomène de l'osmose inverse [8] . La pression osmotique des électrolytes est donnée par la relation suivante :

$\Pi = i.\ C.R.T$ ou

i : est le nombre d'espèces d'ions constituant le soluté.

C : la concentration molaire du soluté (mol. m^{-3}).

T : la température en kelvin(k).

R : la constante des gaz parfaits (8,31 $J.mol^{-1}.k^{-1}$).

Π : est exprimée en pascal.

Cette relation est valable pour des solutions diluée.

La figure I.1 montre le lien entre l'osmose et l'osmose inverse.

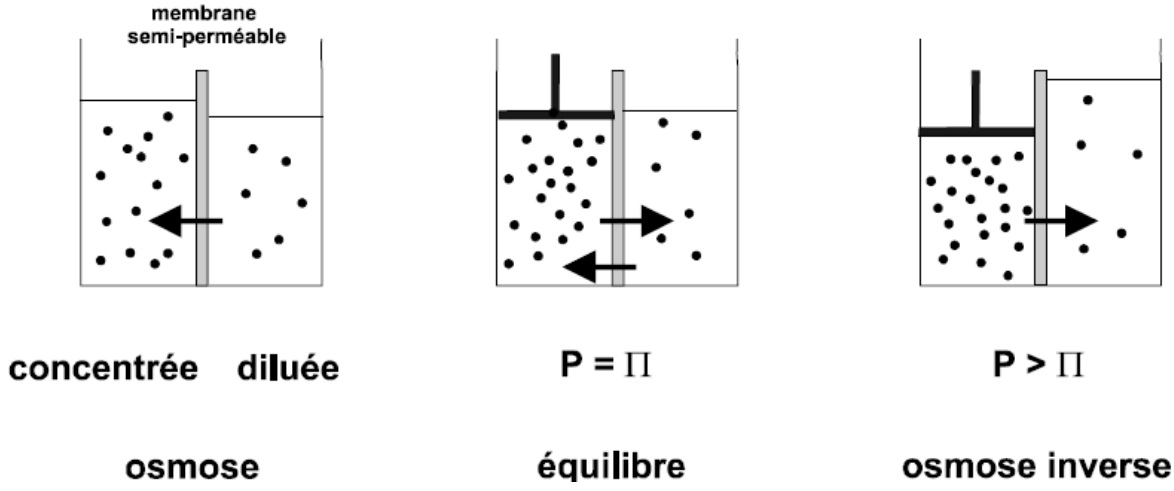


Fig. I.2. L'osmose et l'osmose inverse.

La sélectivité de ce type de transport, dépend de la nature et de la structure de la membrane et de la différence de pression transmembranaire.

L'osmose inverse permet de filtrer des particules de diamètres très faibles (1 à 0,1 nm) et est surtout appliquée au dessalement de l'eau de mer, dans l'industrie alimentaire et le traitement des effluents.

I.6.5.3. Filtration

La filtration est un procédé de séparation permettant de séparer les constituants d'un mélange qui possède une phase liquide et une phase solide au travers d'un milieu poreux.

L'utilisation d'un filtre permet de retenir les particules du mélange hétérogène qui sont

plus grosses que les trous du filtre (porosité). Le liquide ayant subi la filtration se nomme filtrat, et ce que le filtre retient se nomme un résidu ou retenat.

Il existe deux techniques principales de filtration :

− La filtration frontale, la plus connue, consiste à faire passer le fluide à filtrer perpendiculairement à la surface du filtre. Les particules étant retenues par le filtre, cette technique est limitée par l'accumulation des particules à sa surface, qui finissent peu à peu par le boucher (le colmatage).

− La filtration tangentielle, consiste à faire passer le fluide tangentiellement à la surface du filtre. C'est la pression du fluide qui permet à celui-ci de traverser le filtre et le bouchage s'effectue ainsi beaucoup moins vite.

Suivant la taille des pores du filtre on peut nommer différemment la filtration :

I.6.5.4. Nanofiltration

La nanofiltration est un procédé de séparation effectué sur une membrane semi-perméable par l'application d'une différence de pression qui est la force motrice. Elle permet la séparation de composants ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre d'où son nom. Elle a été surtout utilisée dans l'adoucissement de l'eau (enlèvement des ions bivalents, en l'occurrence le calcium et le magnésium responsables de la dureté) [9].

I.6.5.5. Ultrafiltration

L'ultrafiltration est une filtration ou le liquide traverse une membrane semi-perméable grâce à une différence de pression. Les particules en solution ou en suspension de haut poids moléculaire sont retenues tandis que l'eau et les molécules de faible poids moléculaire passent à travers la membrane. Elle utilise des membranes dont les diamètres des pores sont compris entre 1 et100 nm. Ce processus de séparation est utilisé dans l'industrie pour purifier et/ou concentrer des solutions de macromolécules (10^3-10^6 gr/mol) notamment les protéines [10, 11, 12].

I.6.5.6. Microfiltration

C'est un procédé de séparation solide-liquide à travers des membranes poreuses dont le diamètre des pores sont compris entre 0,1 et 10 µm. Elle utilise une différence de pression comme force motrice et permet la rétention des bactéries et des particules en suspension [10].

I.6.5.7. Dialyse

La dialyse est une technique de purification des solutions. Le principe consiste à séparer deux solutions par une membrane. On distingue différents types de membranes, membranes hémiperméables qui ne laisse passer que le solvant et les membranes dialysantes avec des pores de diamètre de l'ordre du nanomètre identiques et connus qui laissent passer le solvant et les solutés en dessous d'une certaine taille. Par effet de diffusion due à l'agitation moléculaire les petites molécules traverseront la membrane tandis que les grosses molécules seront retenues d'un coté. Ce système peut être automatisé sous la forme d'appareils de dialyse notamment dans le domaine médical.

I.6.5.8. Electrodialyse

L'électrodialyse est une technique qui assure l'extraction des ions contenus dans une solution. L'appareil qui l'effectue, un électrodialyseur, est composé de nombreux compartiments séparés par des membranes alternativement anioniques et cationiques. Lors de l'action du champ électrique, la membrane anionique autorise le passage des anions et la membrane cationique autorise le passage des cations. Les cations sortent du premier compartiment en franchissant la membrane cationique et sont bloqués dans le deuxième compartiment par la membrane anionique. Les anions sortent aussi du premier compartiment en franchissant la membrane anionique et sont bloqués dans le deuxième compartiment par la membrane cationique. Le premier compartiment a sa concentration en sel dissous qui diminue. C'est un compartiment de dilution. Le deuxième compartiment augmente en sels dissout c'est un compartiment de concentration. Donc un compartiment en dilution le suivant est en concentration et ainsi de suite. Une électrode à chaque extrémité de l'appareil assure le passage du courant. A la fin du traitement on récupère à la fois de l'eau douce et du saumure.

L'électrodialyse est surtout utilisée pour le dessalement de l'eau de mer.

I.6.6. Membranes d'affinité à transport facilité

Elles sont inspirées du mode de transport à travers des membranes biologiques. Les parois des cellules vivantes sont de véritables barrières protectrices et perméables qui permettent des échanges avec le milieu extérieur par le bais de substances complexantes spécifiques ou ionophores pouvant être des protéines ou des antibiotiques [13].

Ce sont des membranes à reconnaissance moléculaire ou ionique qui sont perméables seulement aux espèces reconnues par des cibles moléculaires incorporées dans la membrane.

Le passage des espèces à travers la membrane est donc facilité par rapport à leur simple diffusion. Les espèces sont séparées en fonction d'un critère d'affinité bien précis du matériau membranaire pour l'espèce à transporter. Elles sont en générale faciles à mettre en œuvre et souvent capables de remplacer en une seule étape de séparation plusieurs étapes successives de procédés moins sophistiqués. Cependant ces membranes nécessitent encore beaucoup de perfectionnement, notamment en termes de stabilité qui est encore mal maitrisée, ce qui a limité leur intérêt dans le monde de l'industrie. Elles représentent pourtant une voie incontournable d'amélioration de la sélectivité de séparation par leurs propriétés de reconnaissance plus spécifique [14,15].

La Figure I.3 montre la différence entre la diffusion simple et le transport facilité à travers une membrane.

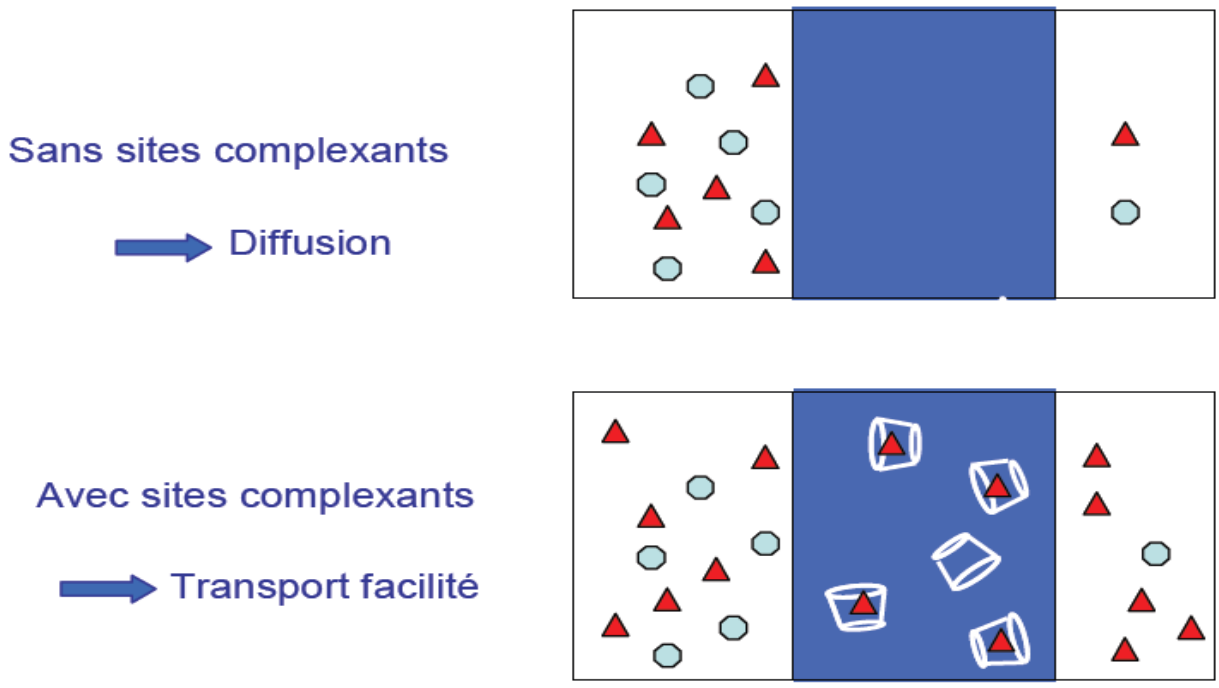


Fig. I.3. Transport simple et transport facilité à travers une membrane.

I.6.6.1. Membranes liquides

Ce sont des films liquides fins qui sont en général, pas difficiles à préparer. Cependant, il est difficile de maintenir et de contrôler ces films et leurs propriétés pendant le processus de séparation d'où la nécessité d'un support solide pour la membrane. Selon la méthode utilisée pour stabiliser une phase liquide organique entre deux phases aqueuses on distingue trois types de membranes liquides [16] :

I.6.6.1.1. Membranes liquides volumiques (MLV)

Elles consistent en un volume d'une phase liquide organique homogène mise en contact avec deux solutions aqueuses. Selon que la phase organique est plus ou moins dense que la phase aqueuse on distingue deux montages représentés respectivement par les figures I.4 et I .5

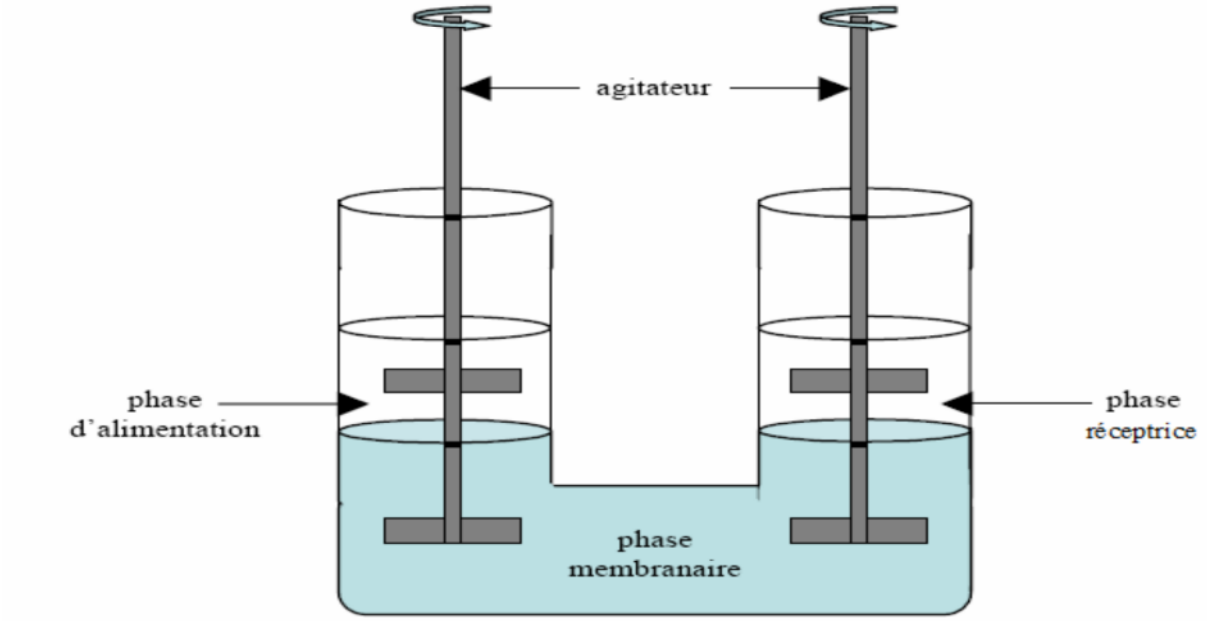


Fig. I.4. Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse (La phase organique plus dense que la phase aqueuse).

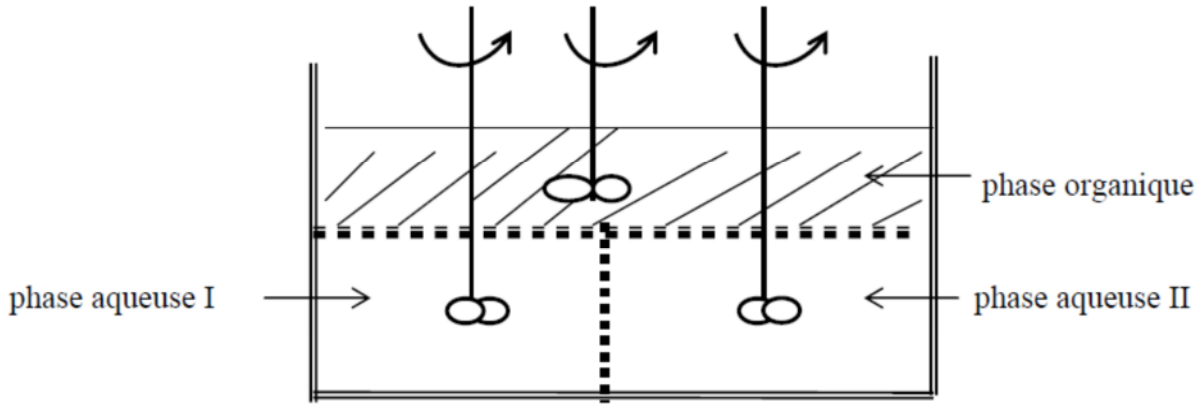


Fig. I.5. Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide épaisse (La phase organique moins dense que la phase aqueuse).

Les phases aqueuses et organiques sont agitées séparément pour éviter leur mélange. Un nombre important de travaux mettant en œuvre ce type de membranes à été réalisé. Ils sont consacrés à l'étude de la séparation et de la récupération des ions métalliques contenus dans des solutions aqueuses de natures différentes en utilisant différents extractants. Parmi ces travaux on peut citer la récupération du chrome(VI) et de l'Uranium avec des calixarènes comme transporteur [17,18] , extraction et transport du Chrome(VI) par le triphenylphosphine TPP [19,20], le transport de l'argent en présence d'un excès de nitrate de cuivre [21], la récupération du mercure [22], du bismuth [23] et du cuivre [24]. D'autres travaux pour la récupération des métaux alcalins ont été réalisés par ces membranes [25].

Dans ce type de système, le volume de la phase membranaire est important par rapport aux phases aqueuses, ce qui nécessite l'utilisation d'une quantité importante d'agents complexants.

I.6.6.1.2. Membranes liquides à émulsion

Elles sont élaborées en mettant en contact une première phase aqueuse (phase réceptrice) avec une solution organique constituée d'un solvant dans lequel sont dissous un tensioactif et un extractant. Le tensioactif est utilisé pour obtenir une émulsion qui assure l'encapsulation de la phase aqueuse dans la phase organique. L'émulsion ainsi obtenue est mise en contact avec une deuxième phase aqueuse (phase d'alimentation). Le transfert des constituants se fait de l'extérieur de l'émulsion vers l'intérieur [26].

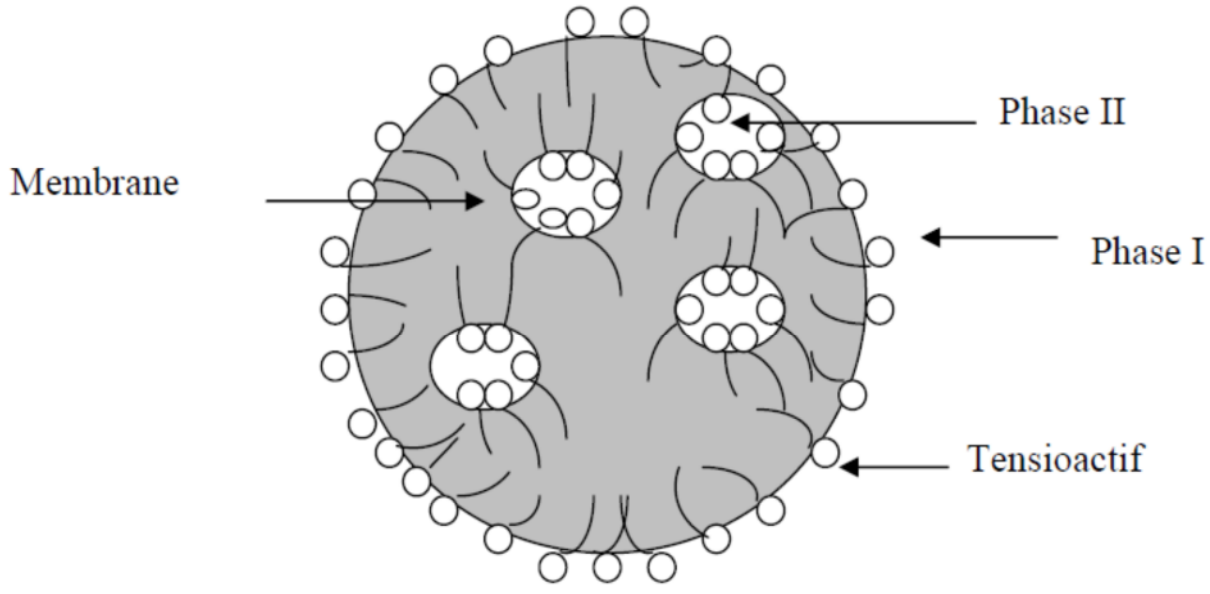


Fig. I .6. Schémas d'une membrane liquide à émulsion.

Ce type de membranes a été développé en 1968 et parmi les travaux réalisés, nous pouvons citer la récupération des métaux comme le zinc, le nickel, le palladium et le cuivre [27-30], la séparation du cobalt et le nickel par le D2EHPA , l'acide laurique, l'acide caprylique, le LIX70, le kelex 100 comme extractants [31]. Elles sont aussi utilisées dans la récupération d'éléments radioactifs [31], dans l'extraction sélective et la concentration de biomolécules comme les acides aminés [32] et les antibiotiques [33].

Malgré leur grande efficacité, les membranes liquides à émulsion sont peu utilisées car elles présentent des inconvénients liés à la formation et à la stabilisation de l'émulsion et à la récupération du soluté dans la phase réceptrice qui nécessite la déstabilisation de l'émulsion [34].

I.6.6.1.3. Membranes liquides supportées (MLS)

Les MLS sont constituées d'un support polymère microporeux inerte ou les pores sont imprégnés par un solvant organique non miscible à l'eau contenant des agents complexants.

La stabilité provient des forces capillaires et du caractère généralement non miscible de la phase liquide organique interne avec les phases adjacentes aqueuses. Elles existent le plus souvent sous forme plane ou sous forme de fibres creuses (figures I.7 et I.8).

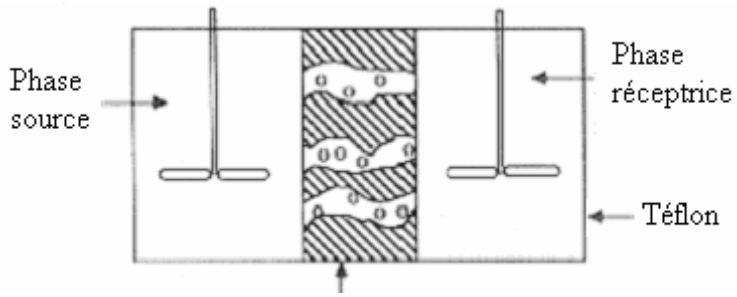


Fig. I.7 : MLS en forme plane.

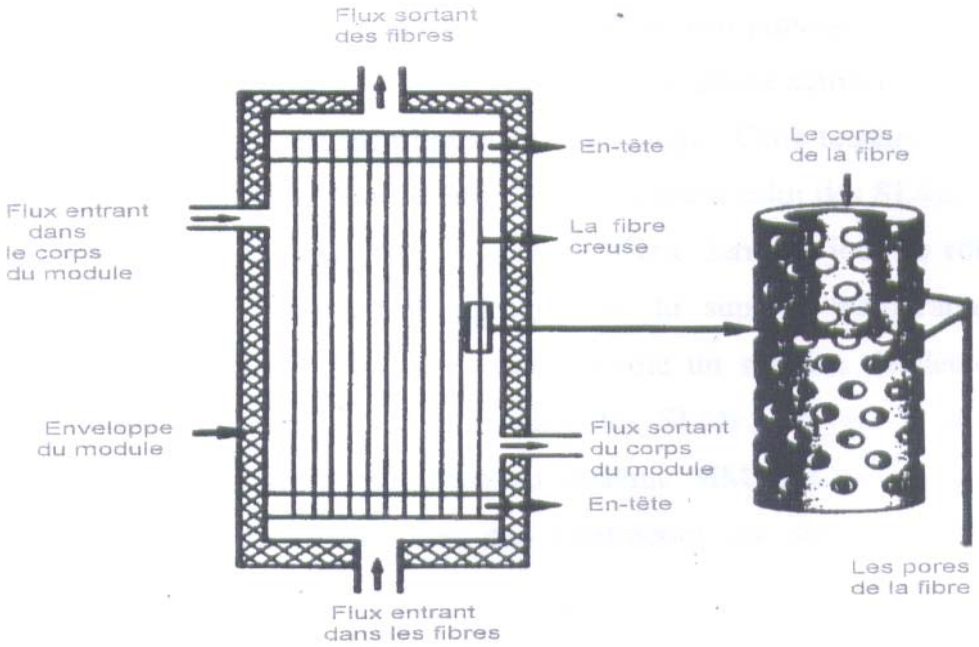


Fig. I.8 : MLS en fibres creuses.

La configuration la plus utilisée à l'échelle du laboratoire est la configuration en forme plane où la membrane est constituée d'une feuille mince d'un polymère microporeux inerte imprégné d'une solution organique contenant le transporteur.

Les MLS présentent beaucoup d'avantages entre autres :

− Une consommation faible du solvant organique et de l'extractant et la facile régénération de ce dernier.

− Sélectivité élevée.

− Une faible consommation d'énergie.

− Traitement de solutions diluées.

Dans la littérature beaucoup de travaux de séparation et de récupération de métaux contenus dans des solutions aqueuses de compositions différentes ont étés réalisés avec ce type de membrane entre autres : l'extraction de métaux alcalins [35] des métaux de transition [36 - 40] et de métaux précieux [41 - 44].

I.6.6.1.4. Mécanisme de transport dans les membranes d'affinité

Le mécanisme de transport à travers une membrane d'affinité entre une phase source et une phase réceptrice peut être décrit comme une combinaison de quatre processus simultanés basés sur la diffusion des espèces à travers la membrane :

1) La complexation à la première interface de l'ion métallique par le complexant dans la phase membranaire selon une réaction réversible ayant une constante d'équilibre k qui ne doit pas être trop élevée car une forte complexation de l'ion métallique par le transporteur peut empêcher la décomplexation à la deuxième interface et freiner l'opération de transport.

2) La diffusion du complexe formé à travers la membrane qui dépend surtout de la viscosité de la phase organique.

3) La décomplexation de l'ion métallique à la deuxième interface entre la phase membranaire et la phase aqueuse réceptrice. Cette étape peut être difficile si le complexe métal-transporteur est très stable ; Voorde et col [45] ont montré que le cyanex 301 forme des complexes très stables avec le Ni(II) et défavorise sa décomplexation à la deuxième interface ce qui rend ce type de transporteurs difficiles à exploiter. Cependant, il possible de jouer sur la composition de la phase réceptrice pour déplacer l'équilibre qui s'établit à la deuxième interface par ajout d'un complexant qui forme des complexes avec les ions transportés plus stables que les complexes formés avec le transporteur [46]. On peut aussi jouer sur le gradient de pH entre la phase source et la phase réceptrice dans le cas des extractants acides ou basiques [47].

4) La rétrodiffusion du transporteur dans la membrane de la deuxième interface vers la première interface qui se trouve alors disponible pour un deuxième cycle de transport [48].

I.6.6.1.5. Instabilité des membranes liquides supportées

Malgré les avantages qu'elles présentent les MLS sont considérées comme des systèmes à durée de vie limitée car elles souffrent d'un manque de stabilité qui est du essentiellement à :

− La solubilisation de la phase organique dans les deux phases aqueuses adjacentes.

− La diminution de la tension interfaciale par l'ajout du transporteur.

− L'émulsion de la phase organique dans les deux phases aqueuses induite par les forces d'agitation [49].

− La précipitation des espèces transportées ou du transporteur entrainant le colmatage de la membrane [50].

− La présence de pression osmotique sur la membrane.

Kamperman et col [51] ont étudié les mécanismes de dégradation des MLS et ont conclu que les principales causes d'instabilité de ces membranes sont : la solubilisation de la phase organique dans les deux phases aqueuses adjacentes et l'émulsion de la phase organique dans les deux phases aqueuses induite par les forces d'agitation.

Pour remédier à ces problèmes, plusieurs solutions ont été proposées :

− La réimprégnation des supports membranaires avec la solution organique et leur approvisionnement en continue avec cette dernière [52].

− Gélification de la solution organique à la surface de la membrane par la technique de polymérisation par plasma [53].

− La mouillabilité du support membranaire par la phase organique est un facteur important pour la stabilité de la membrane.

Cependant, le moyen qui a été le plus utilisé et qui a été étudié ces dernières années est la synthèse de membranes polymères plastifiées (MPP).

I.6.6.2. Membranes polymères plastifiées (MPP)

La stabilité dans ce type de membrane provient du fait que la solution organique est piégée à l'intérieur même de la matrice polymère d'où leur appellation membranes liquides à inclusion (MPI) empêchant ainsi sa fuite vers les deux phases aqueuses adjacentes.

I.6.6.2.1. Composition d'une MPP

Elle se compose de trois constituants :

− Un polymère de base thermoplastique pour promouvoir la tenue mécanique de la membrane [58]. Les deux polymères de base les plus utilisés dans l'élaboration de ces membranes sont le triacétate de cellulose TAC [55-58] et le chlorure de polyvinyle PVC [59-60].

− Un plastifiant qui augmente la distance entre les molécules du polymère de base ce qui diminue les forces d'interaction entre elles et fournit une certaine élasticité pour la membrane. Il doit aussi assurer une solubilité suffisante de l'extractant utilisé et une mobilité suffisante

du complexe métal-transporteur durant le transport. Les deux caractéristiques physiques du plastifiant qui influencent le plus les flux de transport sont la constante diélectrique (ε) et la viscosité (η). Les plastifiants les plus utilisés dans l'élaboration des MPP sont le 2-nitrophényl octyl éther (2-NPOE) [61-65] et le 2-nitrophényl pentyl éther(2-NPPE). [66,].

− Un complexant pour assurer la reconnaissance moléculaire et le transport facilité des ions.

I.6.6.2.2. Mécanisme de transport dans les MPP

Le transport à travers une MPP comme à travers les membranes liquides s'effectue en quatre étapes qui sont : la complexation du métal par le transporteur à la première interface, la diffusion du complexe métal-complexant à travers la membrane, la décomplexation du métal à la deuxième interface et en fin la rétrodiffusion du transporteur vers la première interface.

Mais pour la diffusion du complexe métal-complexant à travers une membrane MPP, les auteurs travaillant dans ce domaine ont proposé deux mécanismes : d'une part un transport par saut entre sites fixes de complexation (fixed-sites jumping) [67,68] et d'autre part un transport contrôlé par la diffusion du complexe métal-complexant à travers la membrane, qui est le plus probable et qui s'explique par le fait que lorsque la concentration en transporteur augmente au sein du polymère plastifié, des micro-domaines liquides ou des molécules de complexant deviennent solvatées par le plastifiant, coalescent pour former une sorte de réseau de chemins continus qui arrivent à joindre les deux interfaces [69]. Le flux de transport très faible que présente une MPP avant que soit atteint le seuil de concentration en complexant, peut s'expliquer par la très faible probabilité d'existence de chemins continus. Un flux significatif n'est obtenu que lorsque ce réseau de chemins de transport est bien établi et que leur nombre est élevé. Plus les chemins de transport du complexe métal-complexant sont courts et bien organisés plus le flux de transport est important. La solvatation préférentielle du complexant par le plastifiant fait que ce dernier joue de moins en moins sont rôle de plastifiant des chaines polymères du CTA pour venir entourer les molécules du complexant.

Si le complexant n'est pas préférentiellement solvaté par le plastifiant choisi, cette structuration n'est pas réalisée et les flux de transport ne seront pas observés. Les figures I.9 et I.10 illustrent les deux mécanismes de transport à travers une MPP.

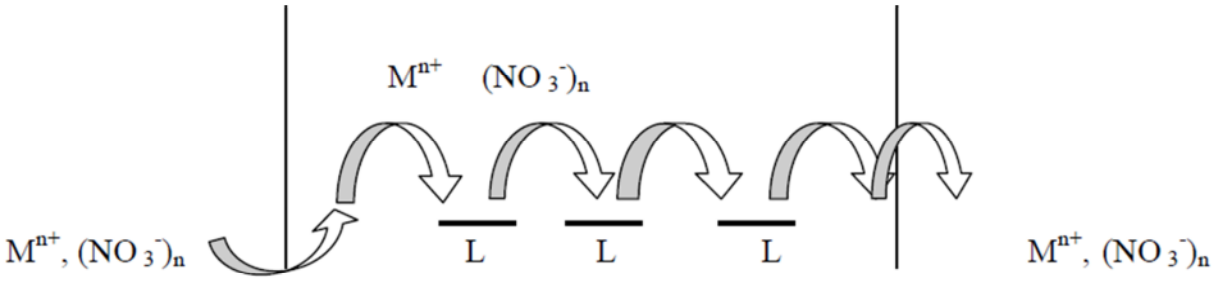


Fig. I.9. Schéma du mécanisme de transport à sites fixes dans une MPP.

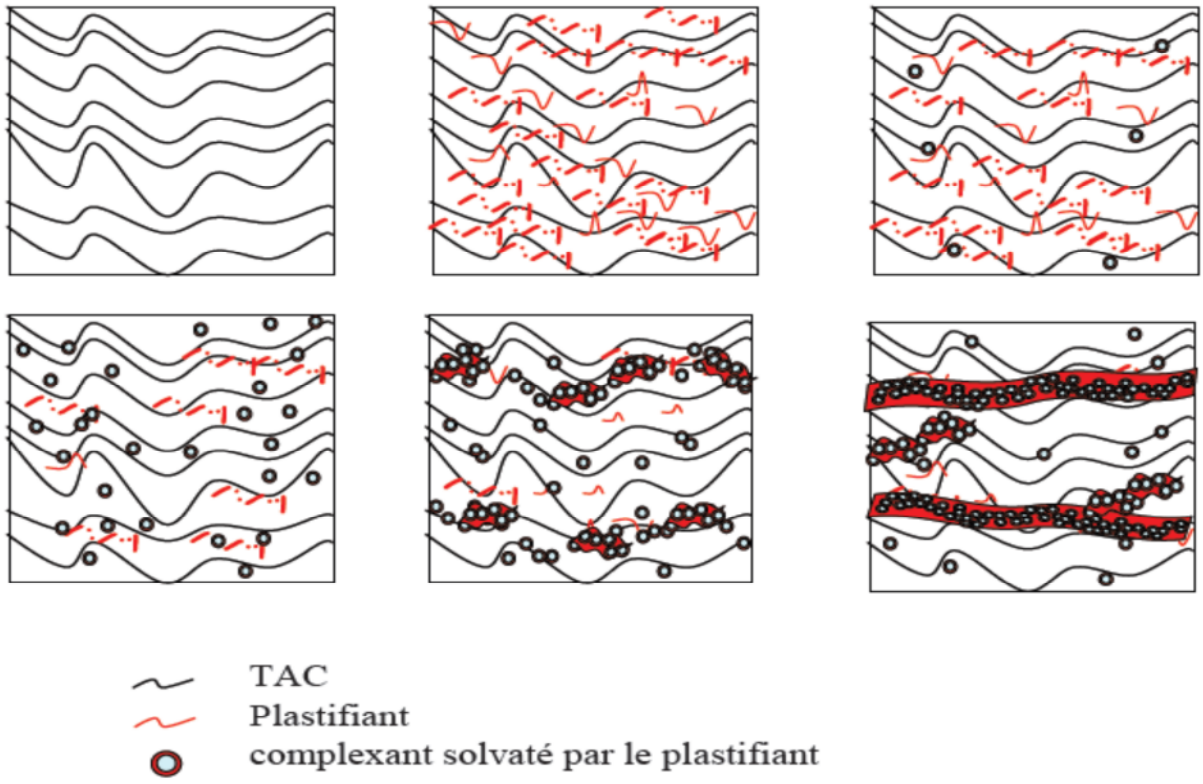


Fig. I .10. Schéma du mécanisme de transport contrôlé par la diffusion dans une MPP

Le tableau I.3 donne quelques exemples de complexants utilisés lors du transport à travers les membranes d'affinité.

Transporteur	Métal	Référence
Aliquat 336 (basique)	Cd(II) Pb(II)	[70] [71]
Calixarènes (macromolécules)	Zn(II), Cd(II), Pb(II) Hg(II), Pb(II), Cd(II)	[72] [73]
D2EHPA (acide)	Zn(II) Pb(II)	[74] [75]
Ethers couronnes (macrocycliques)	Pb(II)	[76]
Kelex100 (acide)	Au(III)	[77]
LIX 84-I (acide)	Cu(II)	[78]
TOA (basique)	Cr(VI)	[79]
TOPO (neutre)	Pb(II)	[80]
TOPS-99 (acide)	Cu(II), Zn(II)	[81]
Cyanex 923 (neutre)	Au(I)	[82]

Tableau I.3 : quelques exemples de complexants.

I.7. Forces motrices du transport membranaire

Le transport d'une espèce M d'une phase à une autre a travers une membrane, se fait sous l'effet d'une force motrice qui peut être **:**

I.7.1. Gradient de pression

Il engendre un flux de particules qui est définit par la loi de Darcy comme suit :

$\Phi = - A (k/\mu)(dp/dx)$ avec

k : perméabilité du milieu poreux.

μ : viscosité dynamique du fluide.

(dp/dx) : gradient de pression.

I.7.2. Gradient de potentiel électrique

Il engendre un flux de particules qui est définit par la loi d'ohm comme suit :

$J_e = -\rho(dE/dx)$ avec :

(dE/dx) : gradient de potentiel

I.7.3. Gradient de concentration

Il engendre un flux de particules qui est définit par la première loi de Fick comme suit : $j = -k\, dc/dx$ avec :

J : flux molaire (mol. m^{-2}. s^{-1}).

k : coefficient de diffusion de l'espèce à transporter a travers la membrane. (l. m^{-1}. s^{-1}).

C : concentration de l'espèce à transporter dans la phase source (mol. l^{-1}).

x : épaisseur de la membrane (m).

Dans notre travail, nous nous intéressons uniquement au flux engendré par le gradient de concentration.

I.8. Différents types de transport à travers une membrane

Selon la composition de la membrane et des deux phases (source et réceptrice) on distingue différents types de transport :

I.8.1. Transport simple

L'espèce à transporter diffuse à travers la membrane qui contient uniquement le diluant sans complexant de la phase la plus concentrée vers la moins concentrée c.à.d. dans le sens du gradient de concentration jusqu'à atteindre un état d'équilibre qui est définit par l'égalité des potentiels chimiques de l'espèce à transporter dans les deux phases :

$$\mu_i(I) = \mu_i(II).$$

Avec :

μ_i : potentiel chimique de l'espèce (i) et les symboles (I) et (II) indiquent la phase source et la phase réceptrice respectivement. Ce mécanisme de transport est illustré par la figure I.11.

La diffusion est fonction des propriétés de la membrane (nature du support, charge et dimension des pores, la constante diélectrique du diluant et sa viscosité).

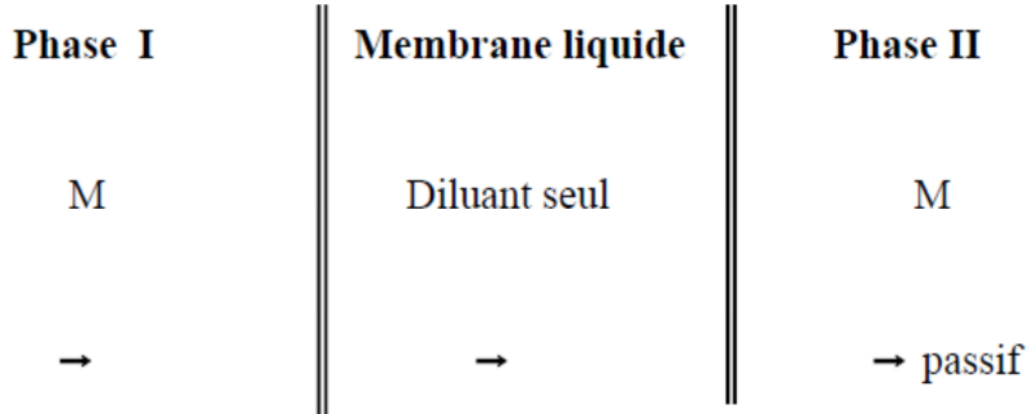


Fig. I.11 Schémas d'un transport simple.

I.8.2. Transport facilité simple

L'espèce à transporter ne traverse pas directement la membrane. Après sa complexation à la première interface par le transporteur contenu dans la membrane, le complexe formé diffuse toujours dans le sens du gradient de concentration jusqu'à la deuxième interface ou l'espèce est libérée dans la phase réceptrice et le transporteur rétrodiffuse vers la première interface. Le transport s'arrête quand le potentiel chimique de l'espèce à transporter sera le même dans les deux phases $\mu_i(I) = \mu_i(II)$. Avec : μ_i : potentiel chimique de l'espèce (i) et les symboles (I) et (II) indiquent la phase source et la phase réceptrice respectivement. Ce mécanisme de transport est illustré sur la figure I.12.

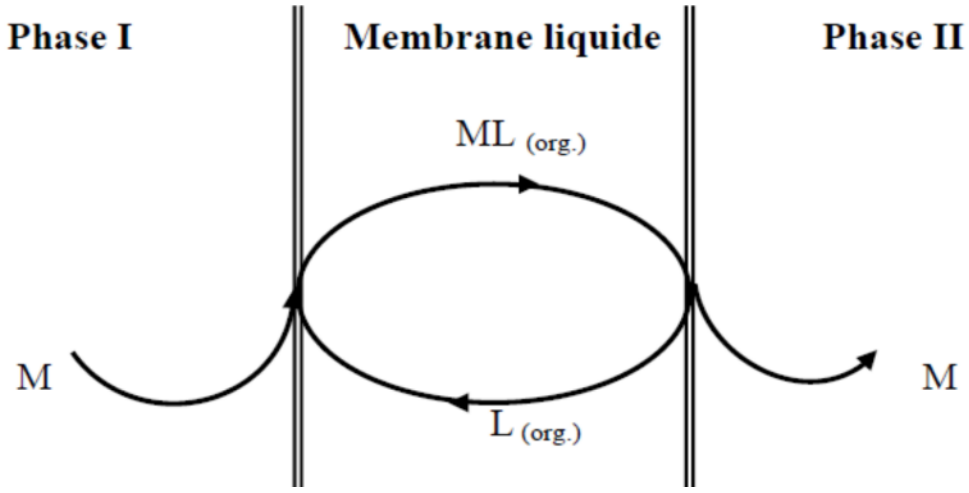


Fig. I.12. Schéma du transport facilité simple.

I.8.3. Transport facilité couplé

Il met en jeu plusieurs espèces chimiques dans les deux phases aqueuses. Il peut s'agir soit du Cotransport soit du contre-transport [83] pour assurer l'éléctroneutralité dans la membrane.

I.8.3.1. Cotransport

On observe ce type de transport avec des extractants neutres. Deux espèces chimiques M^{m+} et X^{-} sont présentes dans la phase d'alimentation et sont transportées sous forme d'une paire d'ions vers la phase réceptrice. Le transporteur (L) présent dans la membrane forme à la première interface avec les deux espèces le complexe ($M^{m+}X^{-}_{m}L$) qui diffuse dans le sens du gradient de concentration vers la deuxième interface ou les ions M^{m+} et X^{-} seront libérés dans la phase réceptrice et le transporteur rétrodiffuse vers la première interface. Le cation est accompagné par un anion X^{-} (contre ion) qui peut être fourni par un autre sel dont le cation n'est pas transporté, ce qui nous permis d'augmenter la concentration de ce contre ion dans la phase source et favoriser la formation du complexe ($M^{m+}X^{-}_{m}L$), ce qui accélère le transport (effet d'un sel de fond).

Ce mécanisme de transport est schématisé sur la figure I.13. A l'équilibre on aura l'égalité de la somme des potentiels chimiques des deux espèces dans les deux phases. $\sum\mu_i(I) = \sum\mu_i(II)$ qui peut aussi être exprimé par l'égalité suivante : $[M]_I . [X]_I = [M]_{II} . [X]_{II}$ qui est l'équilibre de DONNAN.

Avec :

μ_i : potentiel chimique de l'espèce (i) et les symboles (I) et (II) indiquent la phase source et la phase réceptrice respectivement.

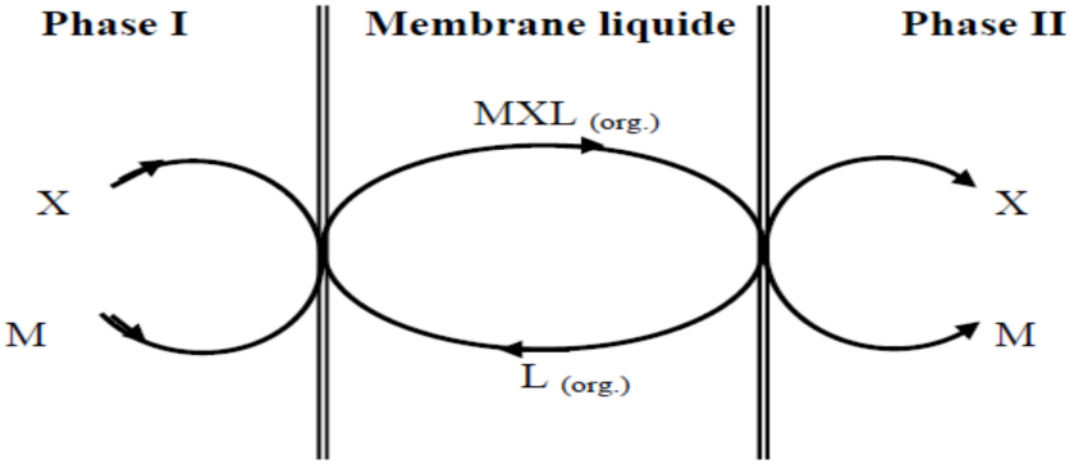


Fig. I.13 : Schéma du cotransport.

I.8.3.2. Contre-transport

Le transporteur réagit avec deux ions de même signe qu'il transporte dans deux sens opposés selon l'équilibre suivant :

$$M_{(aqu)} + NL_{(org)} \rightleftarrows ML_{(org)} + N_{(aqu)}$$

Avec : L : le ligand, M : l'ion transporté de la phase source vers la phase réceptrice.
N : l'ion transporté dans le sens inverse.

Ce type de transport peut être illustré par des transporteurs acides HL selon l'équilibre suivant :

$$M^{n+} + n\ HL_{org} \rightleftarrows (ML_n)_{org} + n\ H^+$$

A la première interface, HL échange son proton H^+ avec un cation M^{n+} de la phase d'alimentation pour former le complexe ML_n qui diffuse à travers la membrane jusqu'à la deuxième interface ou l'extractant libère le cation M^{n+} dans la phase réceptrice d'où il reprend un proton H^+ pour régénérer l'extractant HL qui rétrodiffuse vers la première interface. Le gradient de pH entre la phase source (pH élevé) et la phase réceptrice (pH faible) est appelé pompe à pH. Ce mécanisme de transport est illustré sur la figure I.14.

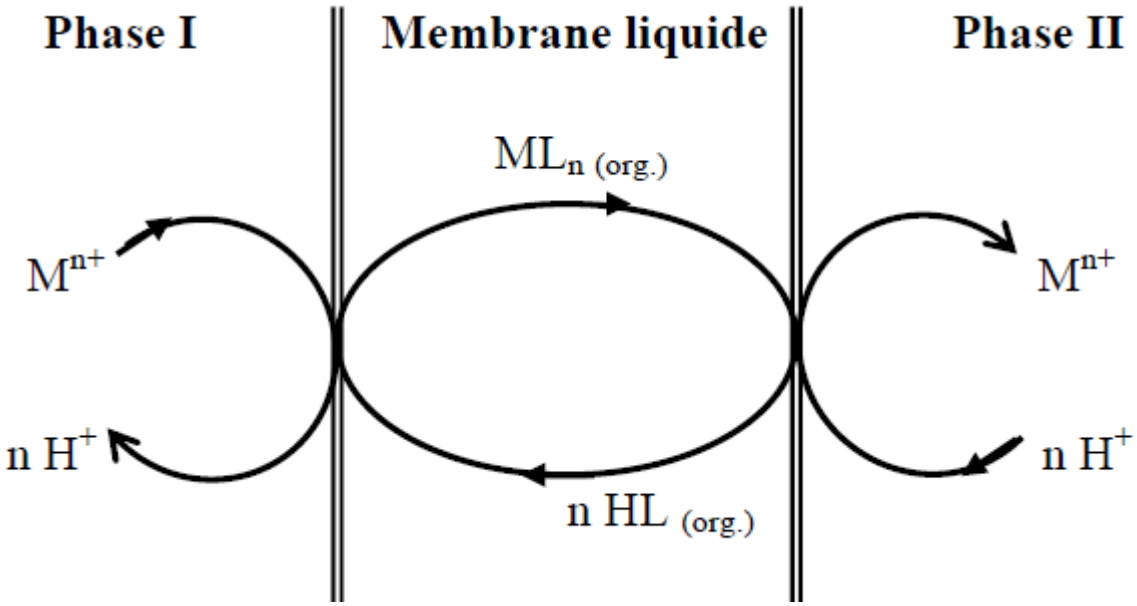


Fig. I.14. Schéma du cotransport.

Le contre transport peut aussi être illustré par un transporteur basique ou comportant une charge négative selon l'équilibre suivant :

$$A^-_{aq} + XL_{org} \rightleftarrows (A^-L^+)_{org} + X^-_{aq}$$

Le complexant XL_{org} échange son anion X^- avec un autre anion A^- pour former le complexe $(A^-L^+)_{org}$ qui diffuse à travers la membrane jusqu'à la deuxième interface ou l'anion A^- sera libéré dans la phase réceptrice et le ligand L^+ s'associe avec un autre anion Y^- présent dans la phase réceptrice pour former le complexe (L^+Y^-) qui rétrodiffuse à travers la membrane jusqu'à la première interface ou l'ion Y^- sera libéré dans la phase source.

I.9. Paramètres influençant le transport à travers une membrane d'affinité

On distingue deux types de paramètres pouvant influencer la sélectivité et le transport facilité à travers une membrane d'affinité qui sont :

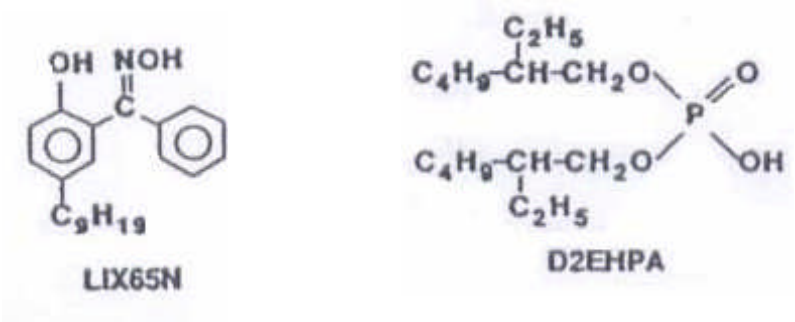
I.9.1. Paramètres internes

Ils concernent la nature et les caractéristiques physico-chimiques des constituants de la membrane.

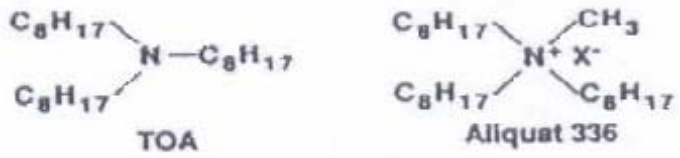
I.9.1.1. Transporteur

Il détermine le flux et la sélectivité membranaire pour un ion considéré par sa nature, sa concentration, son hydrophobicité et ses caractéristiques cinétiques, telles les vitesses de complexation et de décompléxation. On distingue trois catégories de transporteurs : acides, basiques et neutres selon leurs groupements fonctionnels (figure I.15).

Transporteurs acides



Transporteurs basiques



Transporteurs neutres

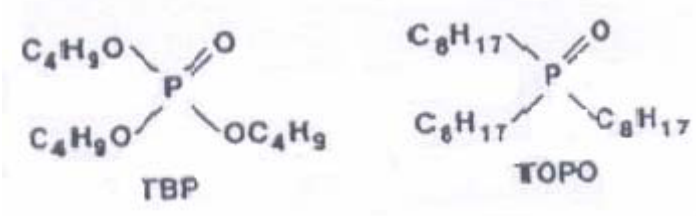


Fig. I.15. Différents types de transporteurs.

I.9.1.2. Support

Le support est un polymère qui doit être hydrophobe résistant et inerte chimiquement. Il influence le transport par son épaisseur, le diamètre de ses pores, sa tortuosité et surtout sa porosité. Le polymère le plus utilisé dans l'élaboration des MLS est le polypropylène.

I.9.1.3. Solvant

Il doit être suffisamment hydrophobe pour minimiser au maximum sa solubilisation dans les phases aqueuses. Il doit avoir un point d'ébullition supérieur à la température ambiante pour éviter son évaporation durant le transport. Sa constante diélectrique doit être assez élevée pour faciliter la dissociation du complexe formé. Sa viscosité ne doit pas être trop élevée pour faciliter la mobilité du complexe formé. Les solvants les plus utilisés dans l'élaboration des MLS sont le chloroforme, le kérosène et le xylène.

I.9.2. Paramètres externes

Ils concernent la nature et les caractéristiques physico-chimiques des constituants des deux phases aqueuses, leurs vitesses d'agitation et la température.

I.9.2.1. Force motrice du transport

Elle est le plus souvent due à un gradient de concentration du soluté entre la phase source et la phase réceptrice [83]. Une augmentation de la concentration du soluté dans la phase source augmente la vitesse de transport. Cependant une concentration trop élevée du soluté dans la phase source peut conduire à une valeur limite du flux. Ceci s'explique par la saturation des sites de complexation à la première interface [84].

I.9.2.2. Nature des deux phases aqueuses

− Pour faciliter la déprotonation et la protonation au interfaces d'un complexant acide ce qui facilite la complexation et la décomplexation du soluté au interfaces par ce même complexant et augmente le flux de transport on peut jouer sur le gradient de pH, entre les deux phases aqueuses.

− Pour faciliter la dissociation du complexe métal-complexant à la deuxième interface on peut utiliser un autre complexant dans la phase réceptrice qui forme des complexes plus stables [85].

I.10. Conclusion

Dans cette revue bibliographique, nous avons étudié les différentes techniques de traitement des effluents liquides. Nous avons commencé par la présentation des méthodes de séparation classiques puis les membranes d'affinité à transport facilité dans leurs différentes configurations.

Nous avons étudié les membranes liquides dont plusieurs travaux ont été réalisés sur le transport et la séparation de cations métalliques, d'anions et de molécules neutres.

Par la suite, nous avons présenté les membranes polymères plastifiées (MPP). Ce type de membranes présente une durée de vie nettement meilleure que les membranes liquides, mais elles présentent souvent des flux plus faibles que les membranes liquides.

Cette étude a montré également que pour améliorer le transport et la sélectivité membranaire on peut jouer sur les caractéristiques physico-chimiques des constituants de la membrane et la composition des deux phases aqueuses.

Enfin, malgré que les membranes d'affinité à transport facilité présentent encore des inconvénients qui empêchent surtout leur application dans le domaine industriel, beaucoup de recherches sont en cours pour leur amélioration car elles constituent une voie incontournable pour l'amélioration de la séparation et de la sélectivité membranaire.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons le matériel et les produits chimiques utilisés dans cette étude. Nous décrirons également les techniques expérimentales utilisées, le mode de préparation des membranes, le protocole des expériences de transport et les méthodes d'analyse et de caractérisation utilisées.

II.2. Produits chimiques

Pour élaborer les membranes et préparer les solutions aqueuses dans les différentes conditions expérimentales, nous avons utilisé les produits chimiques reportés avec leurs différentes propriétés dans le tableau II.1 :

Produit	Etat physique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Fournisseur
$CuCl_2$ $2H_2O$	Cristaux purs	170,48	pur	MERCK
$ZnCl_2$	Cristaux secs très purs	136,28	Très pur	MERCK
$CdCl_2$ $(5/2)H_2O$	Cristaux purs	228,35	98%	
EDTA	Poudre blanche	292,25		Riedel-de Haen
HCl	Solution à 37,5%	36,47		Cheminova
LiCl	Poudre blanche	42,39	Extra pur	MERCK
NaOH	Cristaux blancs	40,0	98%	Cheminova
$CHCl_3$	Liquide incolore	119,38		SIGMA-ALDRICH

Tableau II.1. Propriétés des produits chimiques utilisés.

II.3. Généralités sur les trois métaux transportés

II.3.1. Le cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. C'est l'un des rares métaux qui existent à l'état natif. Naturellement présent dans la croute terrestre sous forme de sulfures ($CuFeS_2$), (CuS) de carbonates $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ et d'oxyde Cu_2O. Il est appelé le métal rouge et c'est le plus ancien métal utilisé par l'homme. Les composés du cuivre se présentent sous plusieurs états d'oxydation, généralement (+2), par lesquels ils confèrent une couleur bleue ou verte aux minéraux qu'ils constituent. Le cuivre est beaucoup

utilisé dans l'industrie et dans l'agriculture ce qui a augmenté sa production lors de ces dernières décennies et de ce fait les quantités de cuivre présentes dans l'environnement ont augmentées surtout dans les eaux de surface. C'est un oligoélément vital pour toute les plantes, les animaux et naturellement présent dans le corps humain. Il est indispensable au bon fonctionnement de nombreuses fonctions physiologiques : système nerveux et cardiovasculaire, croissance osseuse, régulation du cholestérol. Mais des quantités de cuivre excessives supérieures à 5mg/l considérée comme norme, peuvent causer des problèmes de santé graves. Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement d'où la nécessité de son élimination.

II.3.2. Le zinc

Le zinc est un élément chimique de symbole Zn et de numéro atomique 30. C'est un métal de couleur bleu-gris, son état d'oxydation courant est (+2) et son principal minerais est un sulfure de zinc ZnS. Il existe aussi sous forme de carbonate ($ZnCO_3$) et de silicates ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2$, H_2O). Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol et il est essentiel pour la santé de l'homme. Mais le rejet dans la nature de quantités importantes du zinc, engendré par les activités humaines, peut provoquer des problèmes de santé graves et constituer une menace pour le bétail et pour les plantes. La production mondiale de zinc ne cesse d'augmenter, ce qui signifie que de plus en plus de zinc se retrouve dans l'environnement.

II.3.3. Le cadmium

Le cadmium est un élément chimique de symbole Cd et de numéro atomique 48. Il n'existe pas à l'état natif mais il est présent presque dans tout les minerais de zinc à des teneurs qui varie entre 0,01 et 0,05%. C'est un métal blanc argenté très toxique sous toutes ses formes et il n'a aucune fonction connue dans le corps humain ou chez l'animal. Il faut éviter son contacte avec les aliments car l'absorption par voie digestive de 0,9 g peut entraîner des troubles graves : il est cancérigène et mutagène. L'OMS recommande de ne pas dépasser un taux de 5 à 7 μg/Kg et par semaine et de 3 à 5 μg/l pour la boisson. La valeur limite d'exposition aux fumées d'oxydes de cadmium est de 0,05 mg/m^3.

Les cations métallique Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} existent en solution à l'état libre à des pH à inferieurs à leurs pH de début de précipitation sous forme d'hydroxydes $M(OH)_2$. Cette valeur de pH peut être calculée comme suit :

$$M(OH)_2 \rightleftarrows M^{2+} + 2\,OH^-$$

$$K_S = [M^{2+}].[OH^-]^2 = [M^{2+}].(10^{-14}/[H_3O^+])^2$$

$$= [M^{2+}].1O^{(2PH-28)}$$

$$\text{Log } K_S = \text{Log } [M^{2+}] + 2pH - 28$$

$$pH = ½ \text{ Log } K_S - ½ \text{ Log } [M^{2+}] + 14$$

$$pH = ½(28 - pk_s - \text{Log } [M^{2+}])$$

Pour le zinc le produit de solubilité de $Zn(OH)_2$ $K_S = 3.10^{-17}$ donc son pH de début de précipitation pour une concentration en ion $Zn^{2+} = 5.10^{-4}$ M est :

$pH = ½ (28 – 16,52 – \text{Log } 5.10^{-4}) = 7.39$

Pour le cuivre le produit de solubilité de $Cu(OH)_2$ est $K_S = 2,2.10^{-20}$, donc son pH de début de précipitation pour une concentration en $Cu^{2+} = 5.10^{-4}$ M est :

$pH = ½ (28 – 19,66 – \text{Log } 5.10^{-4}) = 5.82$

Pour le cadmium le produit de solubilité de $Cd(OH)_2$ est $K_S = 7,2.10^{-15}$, donc son pH de début de précipitation pour une concentration en $Cd^{2+} = 5.10^{-4}$ M est :

$pH = ½ (28 – 14,14 – \text{Log } 5.10^{-4}) = 8,58$

II.4. Le transporteur

Le tributylphosphate (TBP) est un composé organophosphoré de formule chimique $(CH_3CH_2CH_2CH_2O)_3P=O$, ($C_{12}H_{27}O_4P$), c'est un liquide incolore et inodore, ses propriétés physiques sont les suivantes :

Masse molaire 266.31 g/mol

Densité 0.9727 g/ml

Point de fusion – 80 °C

Point d'ébullition 289 °C

Solubilité dans l'eau 1 ml/165 ml d'eau

C'est un ester de l'acide orthophosphorique avec le n-butanol qui trouve des applications comme agent d'extraction et comme solvant et plastifiant pour les esters de cellulose tels que les acétates de cellulose. Avec certains métaux il forme des complexes stables et hydrophobes qui sont solubles dans les solvants organiques. Au laboratoire, il est

synthétisé par une réaction entre l'oxychlorure de phosphore et le n-butanol dont le bilan est le suivant :

$$POCl_3 + 3\ C_4H_9OH \rightarrow PO(OC_4H_9)_3 + 3HCl$$

Fig. II.1. Formule Moléculaire du tri-n-butylphosphate (TBP) $C_{12}H_{27}O_4P$

II.5. Le solvant organique

Le chloroforme ou trichloromethane est un composé organochloré de formule $CHCl_3$ qui est un liquide hautement volatil fréquemment utilisé comme solvant pour de nombreux matériaux organiques. Jadis il a été utilisé comme anesthésique dans les blocs opératoires et comme conservateur pour la viande. Ses principales propriétés physiques sont les suivantes :

− Masse molaire : 119.378 gr/mol

− Moment dipolaire : 1.04 D

− Température de fusion : − 64 ℃

− Température d'ébullition : 62 ℃

− Solubilité : 8.95 g/l d'eau à 10 ℃

8.22 g/l d'eau à 20 ℃

3.81 g/l d'eau à 25 ℃

− La masse volumique : 1.4798 g/ml à 25 ℃

II.6. Le support polymère des MLS

Le support utilisé dans la préparation des MLS est la Celgard 2500 qui est une mince feuille plate, opaque, microporeuse en polypropylène qui combine la porosité submicronique, la stabilité dimensionnelle et une excellente résistance aux acides, aux bases et à la plus part des produits chimiques. En raison de leurs propriétés hydrophobes et de la petite taille de leurs pores, les membranes microporeuses Celgard sont imperméables à l'eau sauf à des hautes pressions.

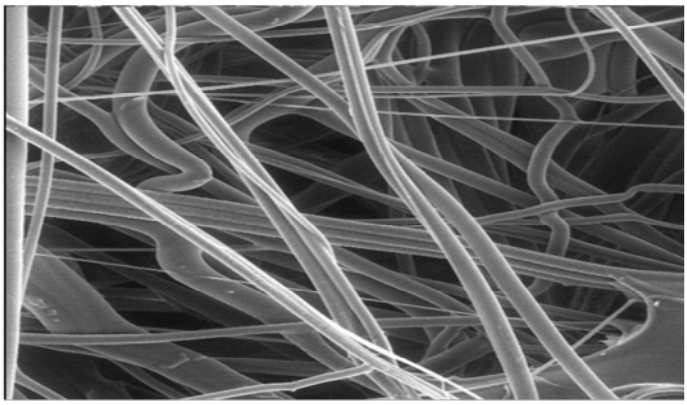


Fig. II.1. Structure du support polypropylène.

Les principales propriétés de la Celgard 2500 utilisée dans ce travail sont données dans le tableau II.2:

Porosité (%)	Dimension des pores(μm)	Tension superficielle critique (dynes/cm)	Epaisseur (μm)	fournisseur
45	0.075x0.25	35	25 ± 2.5	Hoechst Celanese corporation

Tableau II.2. Propriétés de la Celgard 2500.

II.7. Le support polymère des MPP

La matrice polymère utilisée dans la préparation des membranes polymères plastifiées est le triacétate de cellulose (TAC) qui est un polymère artificiel composé de trois molécules d'acétate sur une couche de cellulose. Il est insolubles dans l'eau.

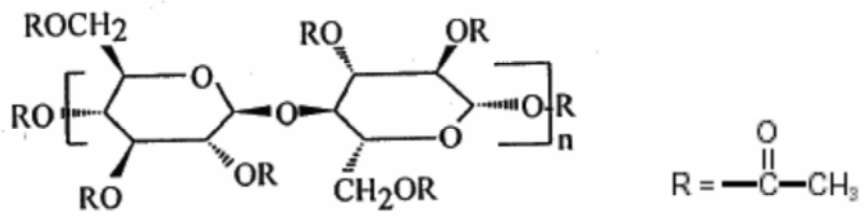


Fig. II.2. Formule chimique du triacétate de cellulose (TAC)

Fig. II.3. Structure en coupe de la MPP (image MEB)

II.8. Elaboration des membranes liquides supportées

Elles ont été élaborées par la méthode d'immersion simple : le support est immergé dans la solution organique de TBP à une concentration donnée dans le chloroforme contenue dans une bouteille fermée pendant 24 heures à température ambiante. Il est ensuite immédiatement placé dans la cellule de transport.

II.9. Elaboration des membranes polymères plastifiées

Pour élaborer les membranes polymères plastifiées (MPP), nous avons adopté le protocole de Sugiura, décrit par white et coll. [86 ,87] comme suit :

- Dissolution d'une masse de 0.06 g de TAC dans 10 ml de chloroforme ;
- Après un temps d'agitation de 5 heures, on ajoute sous agitation une quantité donnée de TBP qui joue les deux rôles de transporteur et de plastifiant en même temps;
- Après un temps d'agitation supplémentaire de 2 heures, la solution ainsi obtenue est versée dans une boite de pétri en verre de 9 cm de diamètre couverte légèrement avec un papier filtre et déposée sur une surface parfaitement horizontale pour avoir la même épaisseur sur toute la surface de la membrane ;
- la solution est laissée pour une évaporation lente du solvant pendant 24 heures, et la membrane obtenue est enlevée délicatement du pétri en ajoutant quelques gouttes d'eau bidistillée et en utilisant un cutter et une pince à membranes.

Les quantités relatives de TAC, de transporteur et de plastifiant déterminent les propriétés mécaniques de la membrane et les flux de transport à travers cette dernière. Dans notre travail la membrane adéquate est préparée à partir de 0.06 g de TAC et de 0,2 ml de TBP.

II.10. La cellule de transport

Les expériences de transport ont été réalisées dans une cellule en téflon à deux compartiments d'un volume de 150 ml chacun : Le compartiment amont contenant la solution source et le compartiment aval contenant la solution réceptrice. La membrane à été placée entre les deux compartiments maintenue en contact avec les deux solutions. (fig II.4).

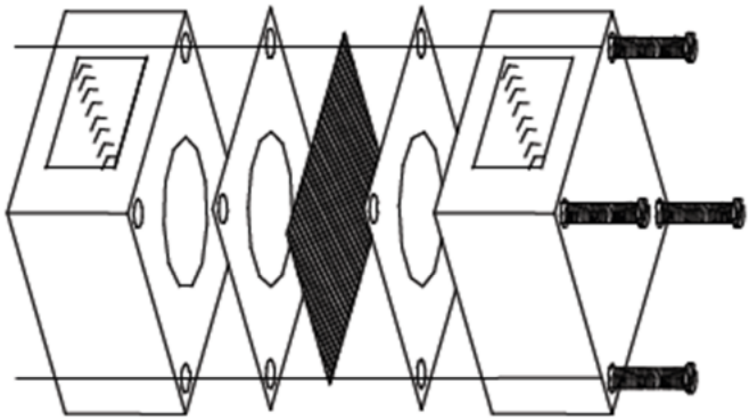


Fig. II.4. Schéma d'une cellule de transport en téflon.

L'agitation des deux solutions est réalisée en utilisant des moteurs électriques munis d'agitateurs en métal inattaquable. La vitesse d'agitation est fixée à 500 tours/min pour les deux solutions et le temps t = 0 correspond au démarrage de celle-ci. La surface active de la membrane est de 3.14 cm^2.

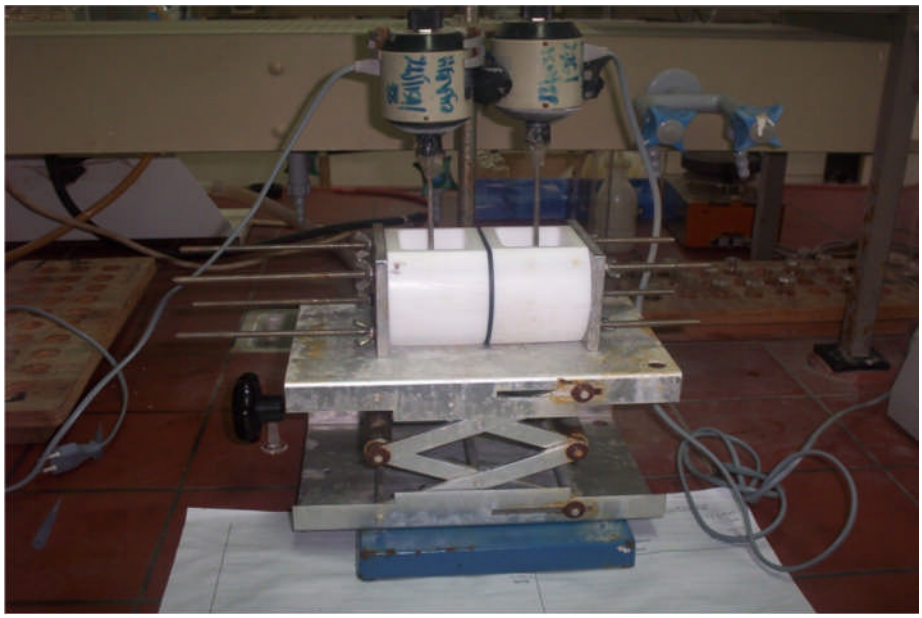


Fig. II.5. Schéma de la cellule de transport utilisée.

Le pH des deux solutions sont mesurés par un pH-mètre de type METROHM 620. Des échantillons de 0.5 ml sont prélevés de chaque compartiment à des intervalles de temps réguliers de 1 heure et sont en suite dosés par un spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA).

Fig. II.6. pH-mètre utilisé.

II.11. Méthodes d'analyse et de caractérisation

II.10.1 Spectrophotométrie d'absorption atomique(SAA)

II.11.1.1. Principe

Un changement dans la structure électronique des atomes libres résulte de l'absorption des radiations des régions UV et visible du spectre électromagnétique, lorsque la radiation caractéristique d'un élément passe dans un nuage de vapeur atomique de l'échantillon vaporisé par aspiration de la solution dans une flamme.

II.11.1.2. La loi d'absorption en absorption atomique

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière selon la loi de Beer Lambert, selon laquelle l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption spécifique ε, au trajet optique l et à la concentration c. $A = \varepsilon lc$

Ou $A = \log I_0/I$.

I = intensité après absorption par les atomes.

I_0 = intensité initiale de la source lumineuse.

Cependant en pratique, cette relation n'est pas toujours vérifiée. On n'obtient toujours une droite d'étalonnage. C'est le cas si la concentration devient trop élevée. La gamme de dosage est le domaine dans lequel la droite d'étalonnage est pratiquement une droite. Il est limité pour les faibles concentrations par la limite de détection et pour les fortes concentrations par l'erreur sur la fidélité : à une forte variation de concentration correspond une faible variation de l'absorbance. La gamme de dosage est généralement donnée par le constructeur. Elle dépend de la raie de dosage utilisée.

II.12. Appareillage

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique (fig. II.7) se compose d'une source (1), (la lampe à cathode creuse), d'un brûleur et d'un nébuliseur (2), d'un monochromateur (3) et d'un détecteur (4) relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

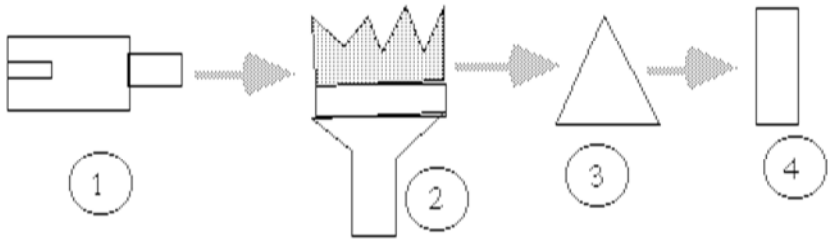


Fig. II.7. Schéma d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.

II.12.1. Lampe à cathode creuse

Elle est constituée par une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mm de Hg.

Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ses ions bombardent la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et excité par chocs : il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse. La particularité du rayonnement ainsi émis est qu'il est constitué de raies très intenses et très fines.

II.12.2. Nébuliseur

La solution à analyser est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur et à la sortie elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le bruleur.

II.12.3. Atomisation

L'aérosol pénètre dans le bruleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant est éliminé, il reste les sels ou les particules solides, qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés.

La flamme air acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de plusieurs éléments. Sa température est de 2500℃ environ.

Le Spectrophotomètre d'absorption atomique utilisé dans le dosage est de type SHIMADZU AA6800. Les longueurs d'ondes d'absorption, les concentrations des étalons et les absorbances correspondantes pour les trois métaux étudiés sont données dans le tableau II.3.

Métal	Longueur d'onde (nm)	Etalons (ppm)	absorbances
Cadmium (Cd)	228,8	0,1 - 0,2 - 0,4	0,0605 - 0,1153 - 0,2478
Cuivre (Cu)	324,8	0,5 - 1 - 2	0,0968 - 0,1898 - 0,3800
Zinc (Zn)	213,9	0,1 - 0,2 - 0,4	0,0678 - 0,1297 - 0,2558

Tableau II.3. Données sur le dosage des trois métaux

II.13 Les courbes d'étalonnage des trois métaux

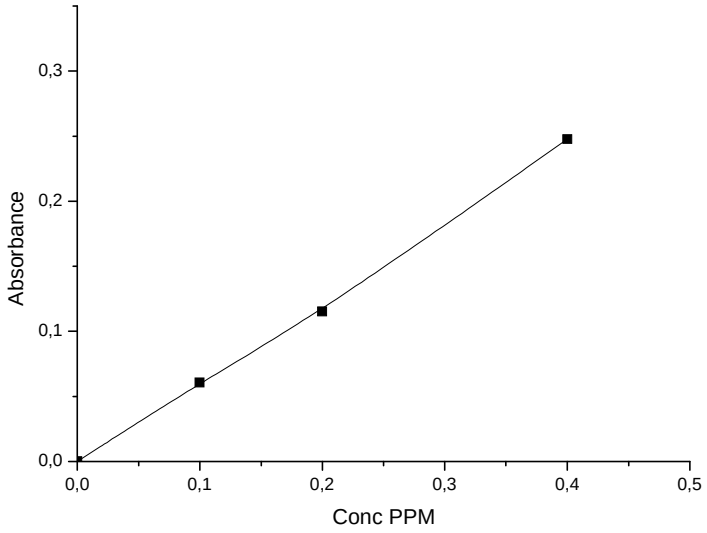


Fig. II.8. Courbe d'étalonnage du cadmium

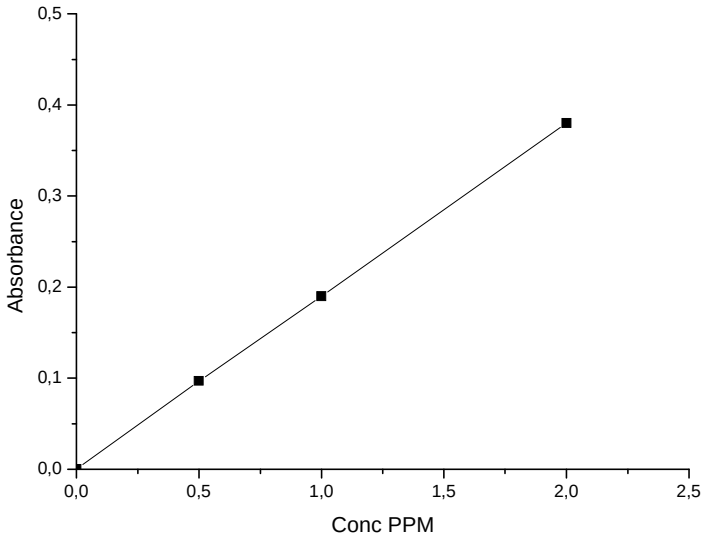


Fig. II.9. Courbe d'étalonnage du cuivre

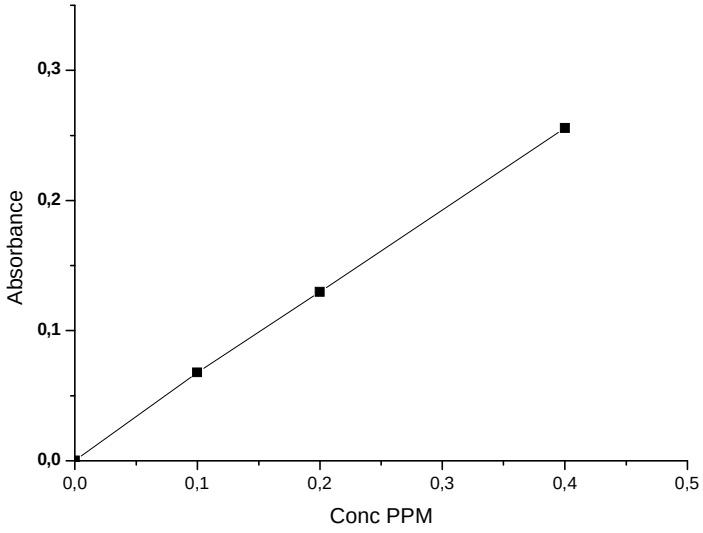


Fig. II.10. Courbe d'étalonnage du zinc

CHAPITRE III

TRANSPORT DES CATIONS DIVALENTS Cu(II), Zn(II) et Cd(II)

III.1. INTRODUCTION

Dans cette partie du travail, nous avons étudié le transport du cuivre (II), du zinc (II) et du cadmium (II) qui sont parmi les métaux polluants les plus utilisés à l'industrie par deux types de membranes d'affinité : les membranes liquides supportées (MLS) et les membranes polymères plastifiées (MPP). En plus de cela, nous avons choisi ces trois métaux car ils offrent une grande plage de pH et en tant qu'ions divalents, ils peuvent exister en solution sous forme d'espèces cationiques ou anioniques libres qui peuvent être extraites, respectivement, par des ligands échangeurs de cations [88-89] et basiques [90]. Lorsque l'espèce métallique à extraire n'est pas électriquement neutre, c'est le cas d'un ion métallique M^{m+} libre en solution aqueuse, sa couche électronique externe peut être aussi complétée par un contre-ion halogéné (X) de charge opposée et négative pour former un complexe neutre (MX_m) . Cette espèce neutre peut alors être solvatée en phase organique par un extractant (E) solvatant à atome donneur (O-,N-, S- ou P-) tel que le TBP utilisé dans ce présent travail. Le mécanisme d'extraction se fait selon les équilibres suivants :

$$M^{m+}_{aqu} + m\,X^{-}_{aqu} \rightleftarrows MX_{m\,(aqu)}$$

$$MX_{m\,(aqu)} + p\,E_{org} \rightleftarrows (MX_mE_p)_{org}$$

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au transport du cuivre(II) à partir d'un milieu chlorure à travers les membranes liquides supportées (MLS), constituées d'un support de type celgard 2500, imprégné dans une solution organique contenant le ligand-transporteur neutre le tri-n-butylphosphate (TBP) dissous dans le chloroforme à une concentration donnée. Dans le but d'améliorer le taux de transport du cuivre(II) à travers les MLS, nous avons étudié l'influence de différents paramètres:

- la concentration de l'extractant dans la membrane ;
- le pH de la phase source ;
- la concentration d'un sel de fond (LiCl) dans la phase source ;
- la présence d'un complexant (EDTA) dans la phase réceptrice ;

Par la suite , nous avons réalisé le transport du zinc(II) et du cadmium (II) à travers les MLS en appliquant les conditions optimales déterminées précédemment lors du transport du cuivre. Une étude comparative du transport de ces trois cations divalents à travers les MLS à été réalisée.

Les mêmes conditions optimales ont été aussi appliquées dans l'étude du transport de ces trois cations divalents à travers les membranes polymères plastifiées (MPP) par le tri-n-butylphosphate (TBP) dont la quantité optimale a été déterminée expérimentalement.

Des études comparatives du transport de ces trois cations divalents à travers les MPP et à travers les MLS et les MPP ont été également réalisées.

III.2. Equilibres d'extraction et de transport des cations divalents par le TBP

Le tri-n-butylphosphate TBP extrait les cations métalliques divalents (M^{2+}) à partir d'un milieu halogéné X sous la forme d'une espèce neutre [MX_2 2TBP] grâce à sa propriété d'extractant neutre. Nowier et col [91] confirment ce mécanisme réactionnel général. Ils ont montré que l'extraction du cadmium (II) en milieu chlorure par le TBP s'effectuait suivant la réaction :

$$[Cd^{2+} + 2Cl^-]_I + 2TBP \quad \rightleftarrows \quad [CdCl_2 \,.\, 2TBP]_{org}$$

III.2.1. Transport des cations cuivre(II) à travers les MLS

III.2.1.1. Effet de la concentration du transporteur

Vu que les membranes d'affinité sont conçues pour éliminer des cations métalliques à l'état de traces, nous avons commencé le transport des ions Cu^{2+} à partir de la phase source contenant du chlorure de cuivre ($CuCl_2$), de concentration initiale en Cu^{2+} égale à 5.10^{-4} M et à un pH dont la valeur est égale à 5. La quantité des ions Cu^{2+} libres reste majoritaire à cette valeur du pH. Dans la phase réceptrice, nous avons ajouté un complexant ; l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) à la concentration de 5.10^{-4} M et nous avons ramené la valeur du pH à 6 en ajoutant de la soude (NaOH). C'est l'ajout de l'EDTA qui créera les conditions optimales de réextraction des ions Cu^{2+} dans la phase réceptrice. Les concentrations en

transporteur TBP dans la membrane liquide supportée Celgard 2500 varient de 0,01 M à 0,4 M.

La figure III.1 montre la variation de la quantité de cuivre (II) exprimée en pourcentage dans la phase réceptrice en fonction de la concentration en TBP dissous dans la phase membranaire. Nous constatons que le pourcentage de Cu(II) dans la phase réceptrice augmente lorsque la concentration en transporteur TBP dans la membrane croît de 0,01 M à 0.2 M. A la concentration de 0,2 M, le pourcentage de Cu(II) dans la phase réceptrice atteint une valeur maximale de 72 ,1 %. Au-delà de la concentration 0,2 M, le pourcentage de Cu(II) dans la phase réceptrice commence à diminuer malgré l'augmentation de la concentration du transporteur. Ce résultat peut être expliqué par une éventuelle dimérisation du TBP à des concentrations élevées dans la phase organique, ce qui rend la complexation de Cu(II) par le TBP à la première interface difficile. Il peut aussi être expliqué par l'augmentation de la viscosité de la phase organique avec la concentration de TBP, ce qui diminue la vitesse de migration du complexe Cu-TBP dans la membrane [91]. La concentration de 0,2M en TBP est maintenue comme étant la concentration optimale pour les expériences de transport des deux autres ions (Zn^{2+} et Cd^{2+}) dans les membranes liquides supportées MLS que nous présenterons par la suite.

Les ions Cu(II) sont transportés par le TBP [92] selon le bilan suivant :

$$[Cu(II) + 2Cl^-]_I + 2TBP \quad \rightleftarrows \quad [CuCl_2 \,.\, 2TBP]_{org} \quad (1)$$

Nous avons constaté que, après 24 heures de transport, le volume de la phase réceptrice augmente tandis que celui de la phase d'alimentation diminue. Le volume de la phase II a augmenté de 10 ml environ alors que celui de la phase I a diminué de 10 ml également dans le cas du transport des trois métaux. Nous voyons que cette variation de volume implique le transport de molécules d'eau (H_2O) par le TBP de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice selon le bilan [91] suivant :

$$(H_2O)_I + [n(TBP)]_{org} \quad \mapsto \quad [H_2O \,.\, n(TBP)]_{org} \quad (2)$$

Cette effet de dilution de la phase réceptrice par le cotransport des molécules H_2O se traduit par un pourcentage de Cu(II) transporté égale à 77,12 % en tenant compte de l'effet de

dilution, supérieur à 72,1% déterminée expérimentalement sans tenir compte de la variation de volume dans les deux phases aqueuses.

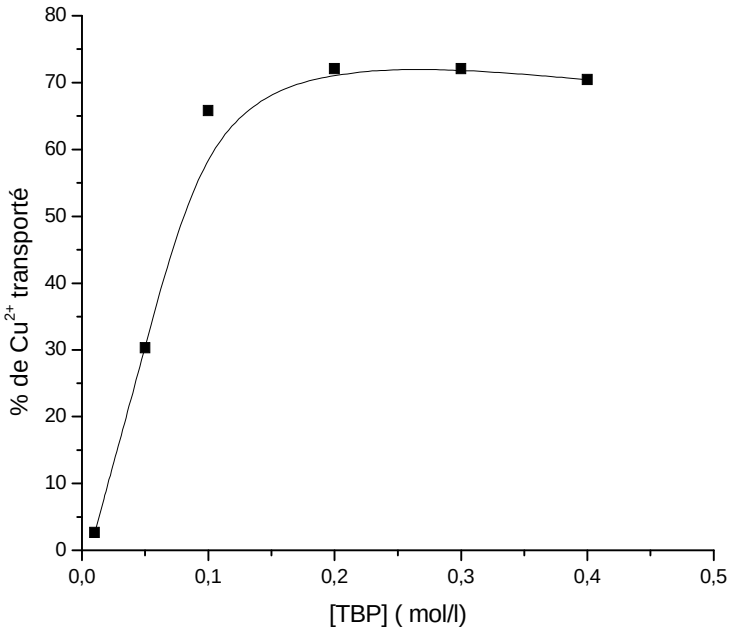


Fig. III.1. Variations du pourcentage de Cu^{2+} transporté dans la phase réceptrice à travers une MLS en fonction de la concentration en TBP. $[Cu^{2+}]_I = 5.10^{-4}$ M $pH_I = 5$ $[EDTA]_{II} = 5.10^{-4}$ M $pH_{II} = 6$

III.2.1.2. Effet du pH de la phase d'alimentation

L'extraction et le transport de cations métalliques dépendent fortement du pH du milieu dans lequel ils se trouvent. Pour déterminer l'influence du pH sur le transport des ions Cu(II) de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice par le TBP, nous avons suivi l'effet du pH de la phase d'alimentation en utilisant la concentration 0,2M optimale en TBP dans la membrane liquide supportée Celgard 2500. Le transport des ions Cu(II) de la phase d'alimentation composée du milieu aqueux acide chlorhydrique (HCl) à différentes valeurs de pH vers la phase réceptrice composée de l'EDTA à 5.10^{-4} M.

Sur La figure III.2, nous avons reporté la courbe représentant le pourcentage d'ions de Cu(II) transportés des phases d'alimentation à des valeurs de pH différentes vers la phase réceptrice. Cette courbe montre que le pourcentage de Cu(II) croît lorsque la valeur du pH de la phase d'alimentation augmente de 1 à 4. Pour des valeurs de pH supérieures à 4, le pourcentage de Cu(II) transporté dans la phase réceptrice reste constant. Lorsque la valeur du

pH croît de 1 à 4, nous observons également un transport de l'acide chlorhydrique HCl par le TBP [91,92] selon le bilan suivant :

$$(H^+ + Cl^-)_I + [m(TBP)]_{org} \rightleftarrows [m(TBP).HCl]_{org}. \quad (3)$$

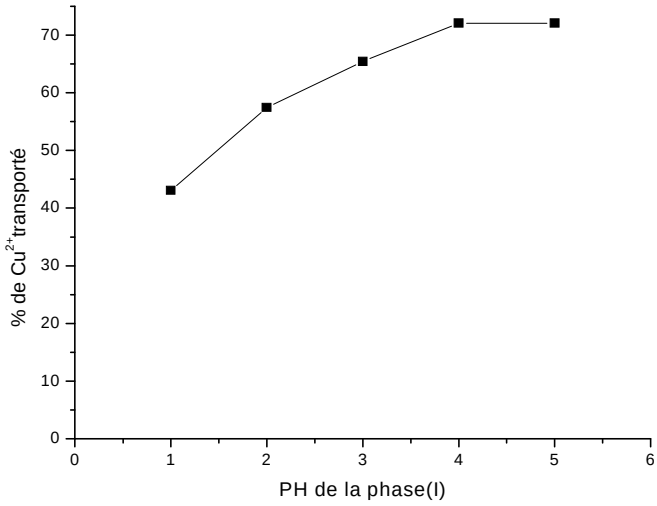


Fig. III.2. Variations du pourcentage de Cu^{2+} transporté dans la phase réceptrice à travers une MLS en fonction du pH de la phase (I). $[Cu^{2+}]_I$ = 5. 10^{-4} M $[EDTA]_{II} = 5.10^{-4}$ M $pH_{II} = 6$ [TBP] = 0.2 M

Au-delà de pH = 4, le pourcentage de Cu(II) ne varie pas car la concentration de HCl dans la phase d'alimentation devient très faible (10^{-4}M environ), ceci est représenté par le palier de la courbe %(Cu(II)) = f(pH) entre les valeurs 4 et 5 de pH. En plus du transport de HCl de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice, nous avons remarqué une augmentation du volume de la phase d'alimentation et une diminution de celui de la phase réceptrice pour les expériences de transport réalisées à des valeurs de pH de la phase d'alimentation égales à 1, 2 et 3. Par contre pour les expériences de transport réalisées à des valeurs de pH de la phase d'alimentation égales à 4 et 5, nous avons remarqué une augmentation du volume de la phase réceptrice et une diminution de celui de la phase d'alimentation. Ces variation des volumes des deux phases, peut s'expliquer par le transport des molécules d'eau (H_2O) par le TBP selon le mécanismes suivant :

$$(H_2O) + [n(TBP)]_{org} \rightleftarrows [H_20 . n(TBP)]_{org} : (4)$$

Le sens de transport de ces molécules d'eau dépend du gradient de pH entre la phase d'alimentation et la phase réceptrice. Nous observons un contre transport de molécules d'eau pour des valeurs de pH de la phase d'alimentation ≤ 3 (Δ pH ≥ 3) et un cotransport de molécules d'eau pour les valeurs de pH de la phase d'alimentation égale à 4 et 5 (Δ PH = 1 et 2).

A la fin de chaque expérience de transport, nous avons remarqué une variation du pH des deux phases aqueuses, le pH atteint une valeur constante correspondant à la valeur du pH initial de la phase source (noté pH_{0I}) augmenté de 0,3 unité que nous exprimons par les égalités suivantes :

$$pH_I = pH_{II} = pH_{0I} + 0.3 = pH_{0I} - Log\ 0.5 = -\log[H^+]_{0I} + 0,3 = -\log([H^+]_{0I}/2)$$

A l'examen de ces égalités, nous constatons que les concentrations en protons H^+ dans la phase d'alimentation et dans la phase réceptrice tendent à devenir égales et un équilibre s'établit entre les deux phases aqueuses I et II.

Pour la suite de notre travail, nous avons fixé la valeur du pH de la phase d'alimentation égale à 4.

III.2.1.3. Effet d'un sel de fond sur le transport de Cu(II)

Dans le but d'améliorer le taux de Cu(II) transporté dans la phase réceptrice, nous avons utilisé un sel de fond ayant un ion commun avec le sel métallique dans la phase d'alimentation. Pour cela, nous avons utilisé le chlorure de lithium (LiCl) à la concentration 10 fois, 100 fois et 1000 fois plus élevée que la concentration du sel métallique $CuCl_2$.

La figure III.3 montre les variations du pourcentage de Cu(II) dans la phase réceptrice en fonction de la concentration en LiCl dans la phase d'alimentation. Nous observons que le transport de Cu(II) vers la phase réceptrice est fortement atténué par la présence de LiCl.

Le pourcentage de Cu(II) dans la phase réceptrice diminue au fur et à mesure que la concentration en LiCl augmente. Le cotransport des ions Li^+ responsable de la diminution du taux de transport de Cu(II) dans la phase réceptrice a été confirmé par dosage de Li dans la

phase receptrice. De cette observation, nous avons considéré que Le TBP co-transporte le lithium selon le mécanisme suivant :

$$Li^+ + Cl^- + [x(TBP)]_{org} \rightleftarrows [x(TBP) . LiCl]_{org}. \quad (5)$$

Le cotransport de LiCl par le TBP interfère avec le transport de Cu(II) et provoque une diminution du pourcentage de Cu(II) transporté dans la phase réceptrice.

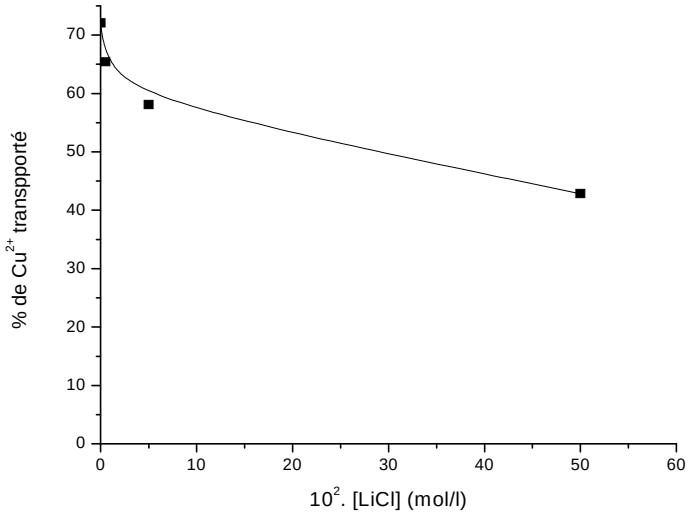


Fig. III.3. Variations du pourcentage de Cu^{2+} transporté dans la phase réceptrice à travers une MLS en fonction de la concentration d'un sel de fond (LiCl). $[Cu^{2+}]_I = 5.10^{-4}$ M $pH_I = 4$ $[EDTA]_{II} = 5.10^{-4}$M $pH_{II} = 6$ [TBP] = 0.2M

Dans toute la suite de notre travail, nous avons utilisé des phases aqueuses d'alimentation exemptes du sel de fond LiCl.

III.2.1.4. Effet de la présence d'un complexant (EDTA) dans la phase réceptrice

Pour améliorer le transport de Cu(II) dans la phase réceptrice, nous avons étudié l'effet d'un complexant. Pour cela, des expériences de transport en absence et en présence de l'EDTA dans la phase réceptrice pris à la même concentration de 5.10^{-4} M ont été réalisées.

Pour neutraliser l'acidité de la phase réceptrice en présence de l'EDTA, nous avons rajouté du NaOH et nous avons ramené le pH à la valeur 6. Sur la figure III.4, nous avons représenté les courbes expérimentales de la variation de la concentration de Cu(II) dans la

phase réceptrice en fonction du temps ([Cu(II)] = f(t)) en présence et en absence de l'EDTA dans la phase réceptrice. Nous pouvons constater que l'allure des deux courbes est la même. La présence de l'EDTA en tant qu'agent complexant dans la phase réceptrice améliore nettement le transport de Cu(II). De plus, on voit qu'au cours des dix premières heures de transport, la concentration en Cu(II) en fonction du temps dans la phase réceptrice en présence de l'EDTA croît plus rapidement et la courbe Cu(II) = f(t) est une droite de pente voisine de 2 alors qu'en absence de l'EDTA, la pente n'est que de 1. Nous observons un palier de saturation au bout de 47 heures de transport dans les deux cas.

Nous notons que le transport de Cu(II) dans la phase réceptrice est nettement amélioré en présence de l'EDTA dans cette dernière phase car le pourcentage de Cu(II) dans la phase réceptrice est de 72,1 % en présence d'EDTA alors qu'il était que de 46 % en son absence. Cette exaltation du transport de Cu(II) s'explique par la décomplexation plus facile de Cu(II) à la deuxième interface en présence de l'EDTA car les complexes Cu(II)-EDTA formés sont beaucoup plus stables que les complexes Cu(II)-TBP. Dans la suite de ce travail, les phases réceptrices préparées sont des solutions aqueuses d'EDTA à 5.10^{-4} M à une valeur de pH égale à 6.

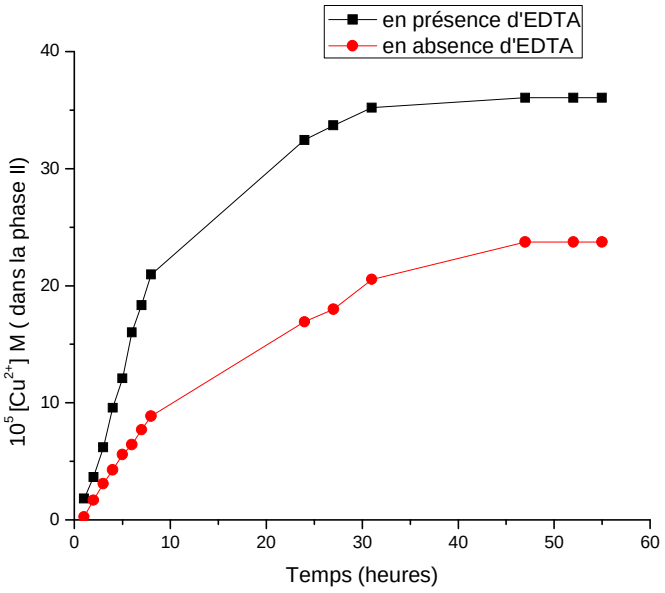


Fig. III.4. Effet de l'EDTA sur le transport de Cu^{2+} à travers une MLS.
$[Cu^{2+}]_I = 5.10^{-4}M$ $pH_I = 4$ $[EDTA]_{II} = 5.10^{-4}M$ $pH_{II} = 6$ [TBP] = 0.2M

III.2.1.5. Variation de la concentration de Cu(II) dans les trois phases en fonction du temps

Apres avoir optimisé les conditions de transport de Cu(II) par le TBP à travers les MLS, nous avons suivi les variations de la concentration en fonction du temps dans les trois phases : phase d'alimentation, phase réceptrice et la phase membranaire. Ceci est illustré par la figure III.5. On voit que la concentration de Cu(II) dans la phase réceptrice augmente linéairement durant les huit premières heures puis la dérivée de la concentration de Cu(II) par rapport au temps diminue progressivement jusqu'à s'annuler après environ 47 heures de transport, c'est-à-dire que la concentration en Cu(II) devienne constante.

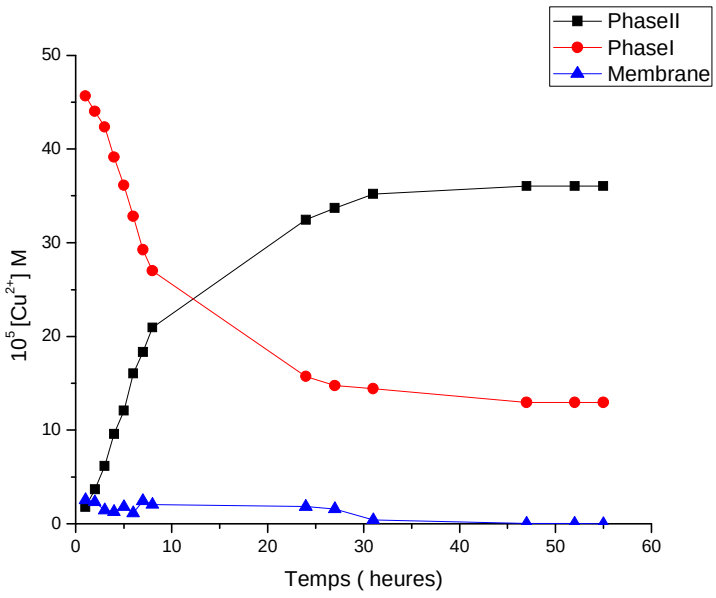


Fig. III.5. Variations de la concentration de Cu^{2+} dans les trois phases en fonction du temps. $[Cu^{2+}]_I = 5.10^{-4}$ M $pH_I = 4$ $[EDTA]_{II} = 5.10^{-4}$ M $pH_{II} = 6$ [TBP] = 0.2M

Dans la phase d'alimentation la concentration de Cu(II) suit à peu près les mêmes variations mais dans le sens inverse c'est-à-dire, elle diminue linéairement durant les huit premières heures puis la dérivée négative de [Cu(II)] par rapport au temps augmente progressivement en valeur algébrique pour s'annuler après environs 47 heures de transport. La concentration de Cu(II) devienne constante. La symétrie des deux courbes, montre qu'en tout point, il y'a conservation de la quantité de cuivre et après un temps de transport égal environ à 12 heures, un état stationnaire est atteint. Durant les premières heures de transport nous observons une faible accumulation de Cu(II) dans les pores de la membrane. Après 30 heures

de transport, la quantité de Cu(II) accumulé dans la membrane diminue jusqu'à devenir nulle. La présence de l'EDTA dans la phase réceptrice permet une réextraction totale de Cu(II) dans la phase aqueuse réceptrice.

III.2.1.6. Transport des cations Cu(II), Zn(II) et de Cd(II) par le TBP à travers les MLS

Dans le but de comparer le transport des cations Cu(II), Zn(II) et Cd(II) par le TBP à travers les MLS, des expériences de transport ont été réalisées pour les ions Zn(II) et Cd(II) dans les mêmes conditions expérimentales appliquées pour le transport des ions Cu(II). Sur la figure III.6, nous avons représenté les profils de la variation des concentrations des trois cations en fonction du temps dans la phase réceptrice.

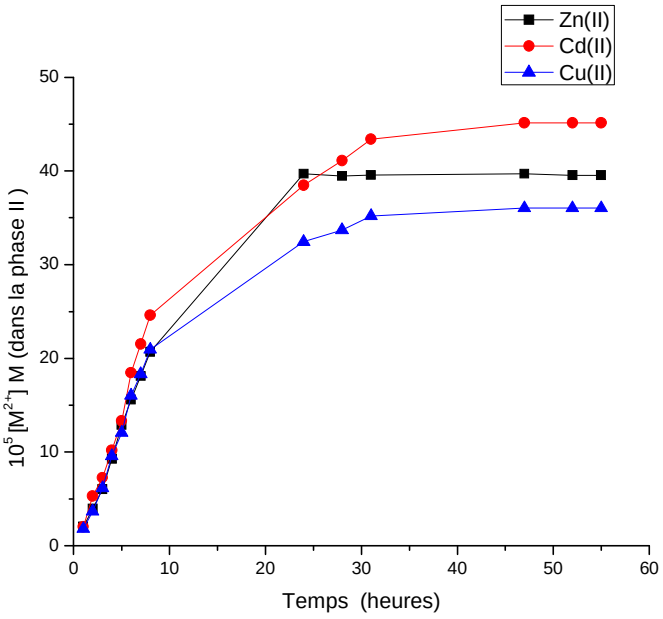


Fig. III.6. Variations des concentrations des trois métaux divalents dans la phase II en fonction du temps à travers les MLS. $[M^{2+}]_I = 5.10^{-4}$ M $pH_I = 4$ $[EDTA]_{II} = 5.10^{-4}$ M $pH_{II} = 6$ [TBP] = 0.2 M

Nous remarquons que durant les huit premières heures de transport, la concentration des trois métaux dans la phase réceptrice augmente linéairement avec le temps et suit l'ordre : Cd(II) > Zn(II) > Cu(II). Après, la dérivée de la concentration par rapport au temps diminue pour les trois métaux jusqu'à devenir nulle. La concentration devient donc constante pour les

trois métaux. Pour le zinc, ce fait est observée après 24 heures de transport et la concentration en Zn(II) transporté dans la phase réceptrice est égale à environ $3.95.10^{-4}$ M ($4,22.10^{-4}$ M si on tient compte de l'effet de dilution de la phase réceptrice). Pour le cuivre et le cadmium, ce fait est observé après environ 47 heures de transport et les concentrations des deux ions métalliques sont respectivement de $3,6.10^{-4}$ M et de $4.5.10^{-4}$ M ($3,85.10^{-4}$ M et $4.81.10^{-4}$ M et si on tient compte de l'effet de dilution de la phase réceptrice). De ces résultats, on voit que le TBP transporte de façon quantitative les trois métaux dans l'ordre suivante : Cd > Zn > Cu. Les quantités des trois métaux transportés dans la phase réceptrice sont les suivantes : 72,1% pour le cuivre, 79 % pour le Zinc, 94% pour le cadmium. Dans le cas où nous tenons pas compte de la variation du volume des deux phases aqueuses due cotransport des molécules de l'eau (H_2O), ces pourcentages sont respectivement de 77,12%, de 84,4 % et de 96,2% pour les trois métaux.

Afin de trouver une explication à cette séquence de transport, nous avons discuté les résultats en fonction de trois facteurs souvent évoqués comme étant responsables des mécanismes de transport d'ions métalliques : la complexation du métal à la première interface; la diffusion du complexe métal-TBP dans la membrane et la décompléxation du métal à la deuxième interface.

La courbe représentant la variation du transport de Cu(II) en fonction du temps dans la membrane ($Cu(II)_{membrane} = f(t)$) montre clairement que la quantité de métal accumulé dans les pores du support de la membrane est très faible. Il ressort donc que la cinétique de transport du complexe métal-TBP ne dépend pas de la diffusion de ce dernier dans la membrane ceci est d'autant vrai que l'ordre de transport des trois cations suit l'ordre décroissant de leurs rayons. D'autre part, cette même courbe montre que la quantité de métal accumulé dans la membrane tend vers zéro après un temps de transport égal à 30 heures. La décomplexation du métal à la deuxième interface n'est probablement pas le processus qui décrit la séquence de transport car, les vitesses de complexation de ces métaux par l'EDTA varie dans l'ordre suivant Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) . La complexation des ions métalliques à la première interface phase d'alimentation-membrane est sans doute l'étape déterminante de la séquence de transport car, le TBP forme avec ces cations des complexes $[MCl_2 . 2TBP]_{org}$ dont la stabilité varie probablement dans l'ordre suivant : Cd(II) > Zn(II) > Cu(II). D'autre part, le transport de l'acide chlorhydrique HCl semble être un autre facteur compétitif important des échanges au niveau de la première interface.

III.2.2. Transport des cations Cu(II), Zn(II) et Cd(II) par le TBP à travers les MPP

Des expériences de transport des trois cations Cu(II), Zn(II) et Cd(II) à travers les membranes polymères plastifiées (MPP) ont été réalisées dans les mêmes conditions optimales de la phase d'alimentation et de la phase réceptrice déjà définies dans les MLS.

La quantité optimale de TBP pour assurer le transport des trois cations métalliques dans la MPP a été déterminée expérimentalement.

III.2.2.1. Détermination de la quantité optimale de TBP dans les MPP

Le support membranaire utilisé dans la préparation des membranes polymères plastifiées est le triacétate de cellulose (TAC) dont la quantité est 0,06 g. La quantité de TBP prise en considération varie de 0,05 ml à 0,30 ml. Dans le système de transport, le TBP joue à la fois le rôle de ligand-transporteur et de plastifiant.

Sur la figure III.7, nous présentons la courbe expérimentale de la variation du pourcentage (%) de Cu(II) transporté dans la phase réceptrice en fonction du volume de TBP utilisé dans la membrane.

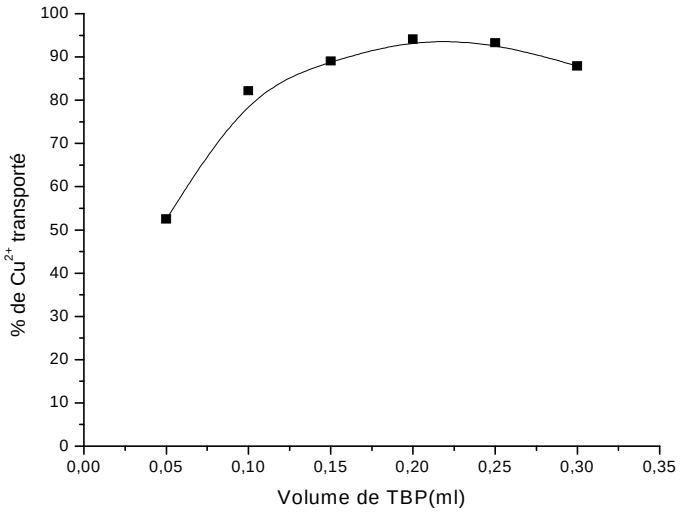


Fig. III.7. Variations du pourcentage de Cu^{2+} transporté a travers une MPP en fonction du volume de TBP. $[Cu^{2+}]_I = 5.10^{-4}$ M $pH_I = 4$ $[EDTA]_{II} = 5.10^{-4}$ M $pH_{II} = 6$.

Nous pouvons voir que le pourcentage de Cu(II) dans la phase réceptrice croît lorsque le volume de TBP dans la membrane varie de 0 ,05 à 0,20 ml. Au-delà de 0,20 ml le

pourcentage de Cu(II) dans la phase réceptrice commence à diminuer ce qui peut être expliqué, comme dans le cas des MLS, soit par l'augmentation de la viscosité de la phase membranaire, soit par la dimérisation possible du TBP lorsqu'il est présent en grande quantité dans la membrane [91]. Ces paramètres rendent la complexation du métal par le TBP à la première interface phase d'alimentation-membrane et la migration du complexe métal-transporteur dans la membrane plus difficiles. La quantité optimale de TBP dans la MPP est donc fixée à 0,20 ml. Notons que dans les MPP et contrairement au MLS, nous n'avons pas observé de transport de molécules H_2O. Les interactions entre le transporteur TBP et les autres réactifs composant la matrice du support membranaire et/ou le volume des pores qui sont plus petits dans les MPP semblent avoir un effet bloquant des molécules H_2O et ne sont donc pas transportées.

Nous avons ainsi établi les conditions expérimentales pour obtenir les meilleurs rendements de transport des trois ions métalliques à travers les MPP.

III.2.2.2. Transport des cations Cu(II), Zn(II) et Cd(II) à travers les MPP

Après avoir optimisé la quantité de TBP dans les MPP et afin de pouvoir établir une étude comparative du transport des trois cations métalliques à travers ce type de membrane, des expériences de transport de ces derniers ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales définies précédemment dans les MLS pour les deux phases aqueuses.

La figure III.8 montre les profils de la variation des concentrations des trois cations en fonction du temps dans la phase réceptrice.

En examinant ces trois courbes expérimentales, nous constatons que la concentration des trois cations croît linéairement avec le temps durant les huit premières heures. Après, les dérivées des concentrations par rapport au temps diminuent progressivement et tendent vers zéro. Après un temps de transport de 47 heures environ, les courbes $[M^{2+}] = f(t)$ tendent vers des paliers. Les concentrations finales des trois cations obtenues dans la phase réceptrice sont les suivantes: $[Cu(II)] = 4{,}7.10^{-4}$ M, $[Zn(II)] = 4{,}5.10^{-4}$ M $[Cd(II)] = 4{,}03.10^{-4}$ M. En comparaison au MLS, nous remarquons une inversion de la séquence de transport des trois cations métalliques dans les MPP et l'ordre de transport des trois cations est Cu > Zn > Cd. Cet ordre de transport correspond aussi à l'ordre croissant de leurs rayons ioniques. Ce résultat nous laisse penser que la vitesse de diffusion des complexes métal-TBP dans la

membrane ainsi la vitesse de décomplexation des trois cations par l'EDTA sont les deux facteurs qui régissent le transport des trois cations à travers les MPP.

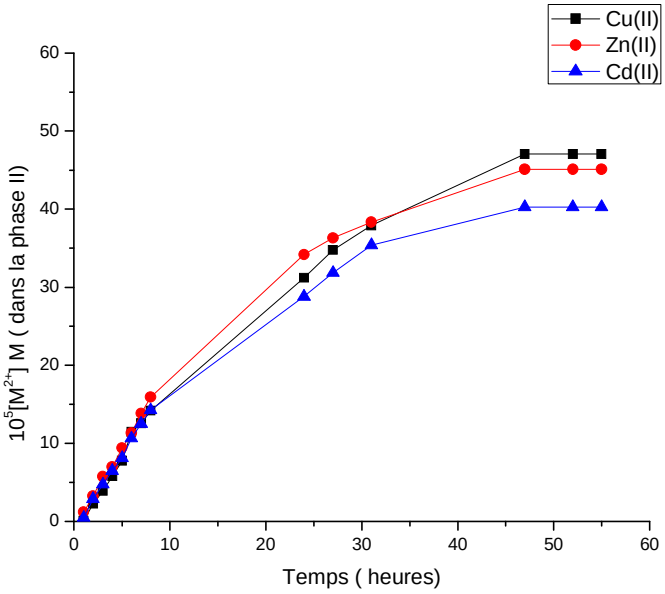


Fig. III.8. Variations des concentrations des trois métaux divalents dans la phase II en fonction du temps à travers les MPP. $[M^{2+}]_I = 5.10^{-4}$ M $pH_I = 4$ $[EDTA]_{II} = 5.10^{-4}$ M $pH_{II} = 6$ $V_{TBP} = 0.2$ ml

III.2.3. Comparaison du transport des trois cations à travers les MLS et les MPP.

Nous avons voulu voir dans cette partie du travail les performances de transport des deux types de membranes vis-à-vis des trois métaux. Pour cela, nous avons comparé le transport de chacun des trois métaux étudiés à travers les MLS et les MPP.

III.2.3.1. Transport du cuivre

Sur la figure III.9, nous montrons les variations de la concentration de Cu(II) dans la phase réceptrice à travers les MLS et les MPP.

Nous observons que la concentration de Cu(II) dans la phase réceptrice augmente linéairement durant les huit premières heures à travers les deux types de membranes mais plus rapidement à travers les MLS qu'à travers les MPP. Nous remarquons que les dérivées de la concentration par rapport au temps diminuent progressivement et s'annulent après 30 heures de transport à travers les MLS et après 47 heures environ à travers les MPP. La concentration en Cu(II) devient constante et est égale à $3,6.10^{-4}$ M ($3,85.10^{-4}$ M si on tient compte de l'effet

de dilution) à travers les MLS et à $4{,}55.10^{-4}$ M à travers les MPP. Nous faisons remarquer qu'après 30 heures de transport environ, la concentration de Cu(II) dans la phase réceptrice à travers les MPP devient plus importante que celle obtenue à travers les MLS.

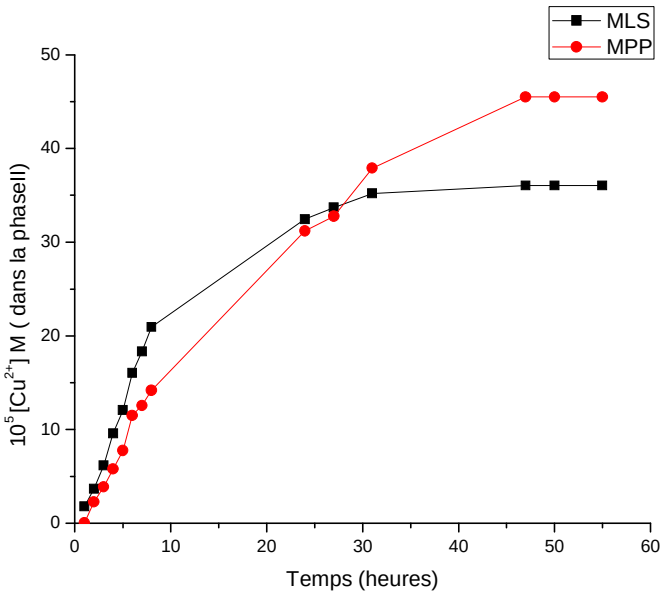


Fig. III.9. Variations de la concentration de Cu^{2+} dans la phase(II) en fonction du temps à traves les deux types de membrane. $[Cu^{2+}]_I$ = 5.10^{-4} M pH_I = 4 pH_{II} = 6 $[EDTA]_{II} = 5.10^{-4}$ M

III.2.3.2. Transport du zinc

Le transport comparatif des ions Zn(II) a été étudié à travers les deux types de membranes dans les mêmes conditions expérimentales définies pour le cuivre (II).

La figure 10 montre les variations de la concentration de Zn(II) en fonction du temps dans la phase réceptrice à travers les MLS et les MPP.

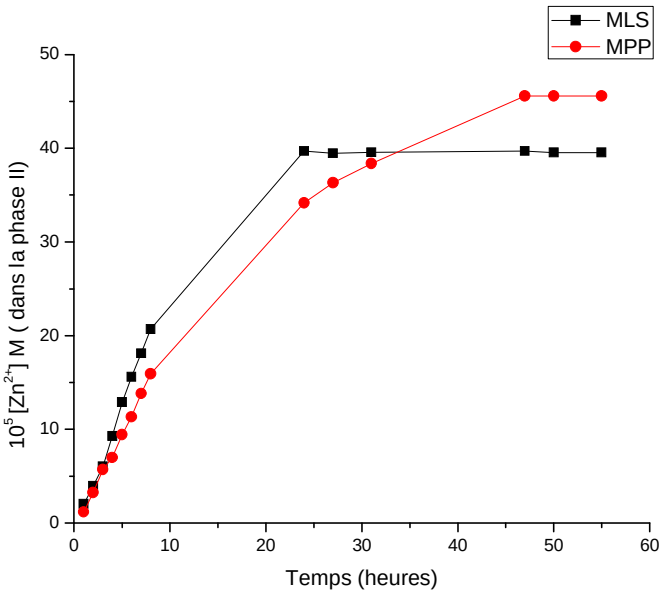


Fig. III.10. Variations de la concentration de Zn(II) dans la phase(II) en fonction du temps à traves les deux types de membrane. $[Zn^{2+}]_I = 5.10^{-4}$ M $pH_I = 4$ $pH_{II} = 6$ $[EDTA]_{II} = 5.10^{-4}$ M

Comme dans le cas de Cu(II), nous observons que la concentration de Zn(II) dans la phase réceptrice augmente linéairement durant les huit premières heures de transport à travers les deux types de membranes. Après, la dérivée de la concentration par rapport au temps diminue jusqu'à s'annuler après un temps de transport de 24 heures à travers les MLS et de 47 heures environ à travers les MPP. La concentration de Zn(II) devient constante dans la phase réceptrice et est égale à $3,95.10^{-4}$ M ($4,22.10^{-4}$ M si on tient compte de l'effet de dilution) à travers les MLS et à $4,56.10^{-4}$ M à travers les MPP. Nous constatons que, comme dans le cas du transport du cuivre, la concentration de Zn(II) dans la phase réceptrice à travers les MPP est plus grande que celle obtenue dans les MLS après 35 heures de transport.

III.2.3.3.Transport du cadmium

Nous avons également vu ce qu'il en est de la performance du transport du cadmium par les deux types de membranes.

La figure III.11 montre les variations de la concentration de Cd(II) dans la phase réceptrice à travers les MLS et les MPP. Nous remarquons que la concentration de Cd(II) augmente linéairement durant les huit premières heures de transport. Un palier de saturation est atteint après 47 heures, et la dérivée de la concentration par rapport au temps s'annule pour

les deux courbes après ce temps de transport. Nous remarquons aussi que le transport du cadmium à travers les deux types de membranes ne suit pas la même séquence de transport que les deux autres métaux. Nous observons un meilleur transport des ions Cd^{2+} dans les MLS que dans les MPP. Etant donné que, le volume des pores dans les MPP est plus faible que dans les MLS, il apparait évident que le cadmium plus volumineux que les deux autres métaux soit mieux transporté dans les MLS.

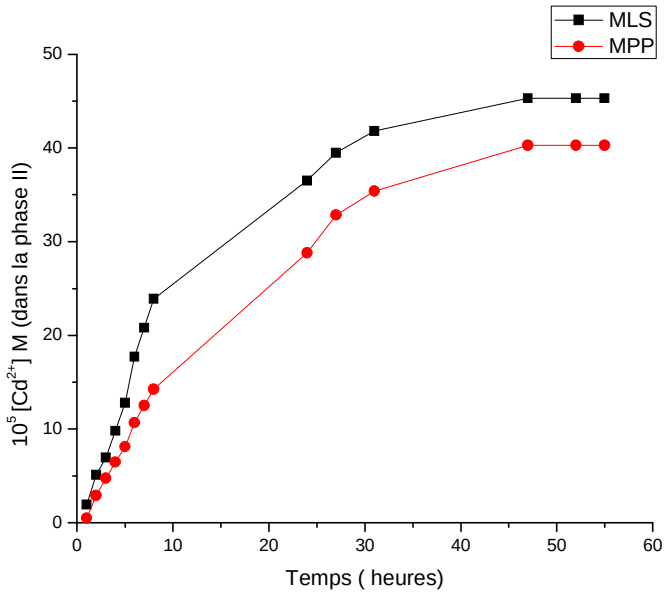


Fig. III.11. Variations de la concentration de Cd^{2+} dans la phase(II) en fonction du temps a traves les deux types de membrane. $[Cd^{2+}]_I$ = 5.10^{-4} M pH_I = 4 pH_{II} = 6 $[EDTA]_{II}$ = 5.10^{-4} M

III.2.4. Flux d'entrée et de sortie dans les membranes MLS et MPP

Dans les conditions expérimentales optimales déterminées ci-dessus dans les membranes liquides supportées MLS et dans les membranes polymères plastifiées MPP, nous avons calculé les flux d'entrée et de sortie des trois cations métalliques en suivant respectivement leurs concentrations dans la phase d'alimentation et dans la phase réceptrice en fonction du temps. Le flux du cation transporté est calculé à partir de la relation suivante :

$J= (V/S). (C/t)$ (mol. $s^{-1}.m^{-2}$)

Où V représente le volume de la phase d'alimentation ou réceptrice à l'instant t exprimé en litre

S : est la surface de la membrane MLS ou MPP en m^2

t : temps de transport exprimé en seconde (s)

C : concentration du métal dans la phase aqueuse à l'instant t exprimée en mole/l

Dans le tableau III.1, nous avons rassemblé les valeurs des flux d'entrée et de sortie déterminées expérimentalement.

Nous remarquons que les valeurs des flux d'entrée obtenus avec les MLS sont légèrement plus élevées que dans les MPP pour les trois métaux.

Les valeurs des flux d'entrée et de sortie de la membrane sont très proches ce qui veut dire que l'accumulation dans la membrane est faible et un état stationnaire est établit.

A travers les MLS les flux d'entrée sont meilleurs pour le zinc et à travers les MPP ils sont légèrement meilleurs pour le cuivre.

Cations Métalliques / 10^{+6} .Flux ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)		Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)
J_{Sortie}	MLS	1.643	2.577	2.08
	MPP	1.708	1.719	1.79
$J_{Entrée}$	MLS	1.642	2.41	1.98
	MPP	1.617	1.59	1.54

Tableau III.1. Valeurs des flux d'entrée et de sortie de la membrane.

III.2.5. Conclusion

Nous avons étudié le transport des trois cations Cu(II), Zn(II) et Cd(II) à travers les MLS et les MPP.

Nous avons ainsi établi les meilleures conditions expérimentales pour obtenir les meilleurs rendements de transport des trois ions métalliques à travers les deux types de membranes.

En présence de l'EDTA en tant qu'agent complexant dans la phase réceptrice, les trois cations sont transportés de manière quantitative par le TBP sous forme d'une espèce neutre [MCl_2 . 2TBP] aussi bien dans les MLS que dans les MPP. Notons également que le transport de molécules H_2O observé dans les MLS est absent dans les MPP.

L'introduction d'un sel de fond (LiCl) dans la phase aqueuse d'alimentation a un effet antagoniste sur le transport des trois métaux.

Un cotransport de l'acide chlorhydrique observé pour des valeurs de pH initiaux de la phase aqueuse d'alimentation inferieurs ou égales à 4 constitue un effet gênant pour le transport des trois cations métalliques.

A travers les MLS un contre-transport de molécules H_2O est observé pour des valeurs de pH initiale de la phase d'alimentation comprises entre 1 et 3, par contre à des valeurs de pH initiale de la phase d'alimentation égales à 4 et 5 un cotransport de molécules H_2O est mis en évidence.

A travers les MPP le transport de molécules H_2O est absent.

Les valeurs des flux déterminés dans les MPP sont plus faibles que dans les MLS pour les trois métaux.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail porte sur le transport des cations métalliques Zn(II), Cu(II) et Cd(II) à travers les membranes d'affinité par le tri-n-butylphosphate (TBP). Il s'inscrit dans le cadre d'une recherche d'extractant-transporteurs performants capables d'extraire les métaux à partir de milieu acide et d'assurer leur transport vers une autre phase aqueuse réceptrice via une phase organique.

L'étude de l'influence des paramètres des phases aqueuses d'alimentation et réceptrice (pH, sel de fond, agent complexant) a permis de définir l'espèce métallique transportée par le tri-n-butylphosphate et les conditions particulières du cotransport d'acide chlorhydrique et du transport de molécules d'eau.

Nous avons ainsi, montré qu'en présence de l'EDTA en tant qu'agent complexant dans la phase réceptrice, les trois cations sont transportés de manière quantitative par le TBP sous forme d'une espèce neutre [MCl_2 . 2TBP] aussi bien que dans.les membranes liquides supportées (MLS) que dans les membranes polymères plastifiées (MPP). Par contre, la présence du sel de fond LiCl dans la phase d'alimentation provoque une diminution du taux de transport des trois cations métalliques.

Nous avons également montré que les molécules H_2O sont impliquées dans le transport des trois métaux à travers les MLS et non à travers les MPP. Le cotransport de l'acide chlorhydrique est possible pour des valeurs de pH de la phase d'alimentation inférieures ou égales à 4. A des valeurs de pH de la phase d'alimentation variant de 1 à 3, un contre-transport de molécules d'eau est observé, par contre on observe un cotransport de molécules H_2O à des valeurs de pH égales à 4 et 5.

Les taux de transport déterminés dans les MPP sont plus élevées que dans les MLS pour le cuivre et le zinc par contre, pour le cadmium, nous avons observé un transport plus important dans les MLS.

Les valeurs des flux déterminés dans les MPP sont plus faibles que dans les MLS pour les trois métaux.

Dans la perspective d'une séparation sélectivité des trois cations métalliques par le TBP, des études complémentaires sont nécessaires pour quantifier ce système de transport. Il serait également intéressant de modéliser le transport et d'étudier la structure des membranes par des techniques physico chimiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Yizhak Marcus. (1985) Ion solvatation, Ed. J. Wiley & sons limited.

[2] Monnet-Tschudi F, Zurich MG, Boschat C, Corbaz A, Honegger P : Involvement of environmental mercury and lead in the etiology of neurodegenerative diseases ; Rev Environ Health. 2006 Apr-Jun; 21(2):105-17.

[3] Bernard Veynachter et Pascal Pottier, Centrifugation et décantation, Techniques de l'ingénieur, F2730, Mars 2007.

[4] Michel Robatel et Philippe Borel, Centrifugation, généralités. Théorie. Techniques de l'ingénieur, A5550, Mai 1989.

[5] J. Rouquerol et al. « Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report) », dans Pure & Appl. Chem, vol. 66, (1994), p. 1739–1758.

[6] S. Glasstone, Textbook of physical chemistry 2^{e} éd. (1948), Macmillan Student Edition.

[7] Campbell, Neil A. et Jane B. Biologie. Erpi, Montréal, Canada. Reece, 2007.

[8] Biocontact, n°200, mars 2010, Buvez vos légumes, par Jean-Pierre Camo, p.3

[9] Chellam S., Jacangelo J.G., Bonacquisti, Schauer BA; Effect of
pretreatment on surface water nanofiltration; in Journal of AWWA, (1997) 89 (10). p 77-89.

[10] Allgeier, S. (2001) Overview of regulatory issues facing microfiltration and ultrafiltration, Proceedings of the 2001 Membrane Technology Conference of the American Water Works Association, San-Antonio, Texas, USA.

[11] Anselme et Jacob. (1996) Chapitre sur l'ultrafiltration du livre Water Treatment Membrane Processes, AWWA-Research Foundation, Lyonnaise des Eaux, Water Research Commission of South Africa, édité par McGraw-Hill, New York, NY.

[12] W.F. Blatt, A. David, A.S. Mikaels and L. Nelsen, in Membrane science and Technology 47-97 J.E. Flinn (ed) plenum press, New York (1970).

[13] S. Cerneaux ,matériaux hybrides auto-organisés fonctionnels à complexant macrocyclique et fonction urée pour la réalisation de membranes à transport facilité. Etude du transport de solutés biologiques. Thèse de Doctorat (2003) université Montpellier II (France).

[14] M. Mulder, Basic Principales of membranes Technology, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, (1991).

[15] A. M. Urtiaga, 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.

[16] J. P. Brun, « Procédés de séparation par membranes », Ed. Masson, Paris, (1989).

[17] 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-tertbutylcalix[4]arene dioxaoctylamide derivative), Sep. Purf. Technol., 59(1), (2008), 1-8.

[18] 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.

[19] A. Sahmoune et L. Mitiche, (Extraction and transport of chromium (VI) through a bulk liquid membrane contaning triphenylphosphine), Annali di Chimica, 94(12), (2004),929-938.144

[20] 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.

[21] A. El Bachiri, A. Hagège, M. Burgard, (Recovery of silver nitrate by transport acrossa liquid membrane containing dicyclohexano 18 crown 6 as a carrier), J. Mem. Sci.,121(2), (1996), 159-168.

[22] 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.

[23] 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.

[24] 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.

[25] D. Mishra et U. Sharma, (Extraction and bulk liquid membrane transport of some main group metal ions facilitated bytriethylene glycol monomethyl ether), Sep. Purf.Technol., 27(1), (2002), 51-57.

[26] J. Draxler et R. Marr, Phenomenon and Industriel Application, Part I, Chem. Eng.Process., 20, (1986), 319-329

[27] N. N. Li, R. P. Cahn, D. Naden et R. W. M. Lai, (Liquid membrane process for copper extraction), Hydrometallurgy, 9, (1982), 277-305

[28] M. Teresa, A. Reis et M. R. Carvalho, (Recovery of zinc from an industrial effluent byemulsion liquid membranes), J. Mem. Sci., 84(3), (1993), 201-211.145

[29] 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.

[30] 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.

[31] J. Strzelbicki et W. Charewicz, (The liquid surfactant membrane separation of copper, cobalt and nickel from multicomponent aqueous solutions), Hydrometallurgy, 5(2-3),(1980), 243-254.

[32] P. Dzygiel, P. Wieczoreck, Extraction of amino acids with emulsion liquid membranes using industrial surfactants and lecithin as stabilizers. J. Mem. Sci.,172 (2000) 223-232.

[33] H. Habaki, R. Egashira, G. W. Stevens, J. Kawasaki, A novel method improving low separation performance for W/O/W ELM permeation of erythromycin. J. Mem. Sci., 208 (2002) 89-103.

[34] M. S. El Sayed, Uranium extraction fron guattar sulfate leach liquor using aliquat-336 in à liquid emulsion membrane process. Hydrometallurgy 68 (2003) 51-56.

[35] H. C. Visser, F. 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 (1995) 267-276

[36] 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(2000) 113-116.

[37] F. J. Alguacil, M. Alonso, Iron(III) transport using a supported liquid membrane containing Cyanex 921. Hydrometallurgy 58 (2000) 81-88

[38] L. Canet, P. Seta, Extraction and separation of metal cations in solution by supported liquid membrane using Lasalocid A as carrier. Pure and Applied chemistry 73 (2001) 2039-2046.

[39] M. E. Campderros, J. Marchese, Transport of niobium(V) through a TBP- Aliquat 336 supported liquid membrane from chloride solutions. Hydrometallurgy 61(2001) 89-95

[40] F. J. Alguacil, Mechanistic study of active transport of coppera(II) from ammoniacal/ ammonium carbonate medium using LIX 973 as a carrier across a liquid membrane 61(2001) 177-183

[41] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, Removal of gold as $Au(Tu)_2^+$ complex with a supported liquid membrane containing macrocyclic polyethers liguands as a carrier. Desalination 144 (2002) 231-236.

[42] C. Fontas, E. Antico, V. Salvado, M. Hidalgo, Chemical pumping of rhodium by a supported liquid membrane containing Aliquat 336 as carrier. Analytica Chimica Acta 346(1997) 199-206.

[43] J. Fu, S. Nakamura K. Akiba, Selective transport of platinum(IV) from a palladium (II) mixture across a liquid membrane impregnated with an 8-quinolinol derivative. J. Mem Sci., 107 (1995) 283-288.

[44] E. Lachowicz, B. Roz an ska F. Teixidor, H. Meliani, M. Barboiu, N. Hovnanian, comparison of sulphur and sulphur-oxygen liguands as ionophores for liquid-liquid extraction and facilitated transport of silver and palladium. J. Mem Sci., 210 (2002) 279-290.

[45] I. Van de voorde, L. Pinoy, R. F. De Ketelaere, Recouvery of Nickel ions by supported liquid membrane extraction. J. Mem Sci., 234 (2004) 11-21.

[46] M. Akhond, M. Shamsipur, Specific uphill transport of Cd^{2+} ion by a cooperative carrier composed of aza-18-crown-6 and palmitic acid. J. Mem Sci., 117 (1996) 221-226.

[47] H-J Buschmann L.Mutihac, Complexation, liquide-liqude extraction and transport through a liquid membrane of protonated peptides using crown ethers. Analyticca chimica Acta 466 (2002) 101-108

[48] T. Oshima, K. Inoue**, S.** Furusaki, M. Goto, Liquid membrane transport of amino acids by a calix[6]arene carboxylic acid derivative. J. Mem Sci., 217(2003) 87-97

[49] 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.

[50] 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.

[51] A. J. B. Kamperman, D. Bargeman, Th. Van Den Boomgaard, H. Strathmann Stability of Supported Liquid membranes: State of the art. Separation Science and Technology 31(1996) 2733-2762.

[52] M. Teramoto, Y. Sakaida, S. S. Fu, N. Ohnishi, H. Matsuyama, T. Maki, T. Fukui, K. Arai, An attempt for the stabilization of supported liquid membrane. Separation and purification Technology 21 (2000) 137-144.

[53] 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 (2000) 29-39.

[54] L. D. Nghiem, P. Mornane I. D. Potter, J. M. Perera, R. W. Cattrall, S. D. Kolev, Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs) J. Mem. Sci., 281(2006) 7-41.

[55] J. S. Kim, S. K. Kim, J. W. Ko, E. T. Kim, S. H. Yu, M. H. Cho, S. G. Know, E. H. Lee, Selective transport of cesium ion in polymeric CTA membrane containing calixcrown ethers. Talanta 52 (2000) 1143-1148.

[56] 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. Bulletin of the Korean Chemical Society 22 (2001) 1076-1080.

[57] J. S. Kim, S. H. Lee, S. H. Yu, M. H. Cho, D. W. Kim, S-G. Kwon, E-H. Lee Calix[6]arene Bearing Carboxylic Acid and Amide Groups in Polymeric CTA Membrane. Bulletin of the Korean Chemical Society 23(2002) 1085-1088.

[58] S. P. Kusumocahyo, T. Kanamori, K. Sumaru, S. Aomatsu, H. Matsuyama, M. Teramoto, T. Shinbo, Development Polymer inclusion membrane based on cellulose triacetate: carrier-mediated transport of cerium(III). J. Mem. Sci., 244(2004) 251-257.

[59] S. D. Kolev, G. Argiropouros, R. W. Cattral, I. C. Hamilton, R. Paimin Mathematical modeling of membrane extraction of gold(III) from hydrochloric acid solutions. J. Mem. Sci., (1997)261-269.

[60] A. H. Blitz-Raith, R. Paimin, R. W. Cattral, S. D. Kolev, Separation of cobalt(II) from Nickel(II) by solid-Phase extraction into Aliquat 336 chloride immobilized in poly(vinylchloride). Talanta 71(2000) 419-423.

[61] R. Tripathi, A. K . Pandey S. Sodday, B. S. Tomar S. B. Manohar, S. Santra, K. Mahata, P. Singh, S. Kailas, Backscattering Spectrometry studies on a metal ion distribution in polymer inclusion membranes. Nuclear Instruments and Methods in physical Research B 211(2003) 138-144.

[62] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, Preparation and caracterization of polymeric plasticized membranes (PPM) embedding a crown ether carrier application to copper ions transport. Materials Science and Engineering: C25 (2005) 436-443.

[63] J. D. Lamb, A. Y. Nazarenco, J. Uenishi, H. Tsukibe, Silver(I) ion-selective transport across polymer inclusion membranes containing new pyridino- and bipyridino-podands. Analytica chimica Acta 373 (1998) 167-173.

[64] M. Matsumoto, T. Takagi, K. Kondo, Separation of lactic acid using polymeric membrane containing a mobile carrier. Journal of Fermentation and Bioengineering 85 (1998) 483-487.

[65] J. S. Kim, S. H. Yu, M. H. Cho, O. J. Shon, J. A. Rim, S. H. Yang, J. K. Lee, S. J. Lee, Calix[4]azacrown Ethers in Polymeric CTA Membrane. Bulletin of the Korean Chemical society 22(2001) 519-522.

[66] M. Ulewicz, K. Sadowska, J. F. Biernat, Facilited transport of Zn(II), cd(II) and Pb(II) across polymer inclusion membranes doped with imidazole azocrown ethers. Desalination 214 (2007) 352-364.

[67] J. A. Riggs, B. D. Smith, Facilited Transport of Small Carbohydrates through Plasticized cellulose triacetate membranes. Evidence for fixed-site jumping Transport Mechanism. Journal of the American Chemical Society 119(1997) 2765-2766.

[68] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, E. Drioli, Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver(I), copper(II) and gld(III) ion transport. J. Mem. Sci., 228(2004) 149-157.

[69] 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(2007) 62-72.

[70] 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), 340-345.156

[71] 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.

[72] 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. Purf. Technol., 54(3), (2007), 299-305.

[73] 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.

[74] 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.

[75] 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.

[76] J. C. Aguilar, E; R; San Miguel, J; Gyves, R. A. Bartsch et M. Kim, (Design, synthesis and evaluation of diazadibenzocrown ethers as Pb2+ extractant and carriers in plastized cellulose triacetate membranes), Talanta, 54(6), (2001), 1195-1204.

[77] E. R. San Miguel, A. V. Garduno-Garcia, J. C. Aguilar, J. Gyves, (Gold (III) transport through polymer inclusion membranes efficiency factors and pertractionmechanism using KELEX 100 as carrier), Ind. Eng. Chem. Res., 46, (2007), 2861-2869.

[78] J. Gyves, A. M.Hernandez-Andaluz, E. R. San Miguel, (LIX®-loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport 2. Optimization of the efficiency factors(permeability, selectivity and stability) for LIX 84-I), J. Mem. Sci., 268(2), (2006), 142-149.

[79] C. A. Kozlowski, W. Walkowiak, (Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes), Water Research., 36, (2002), 4870-4876.

[80] 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.

[81] F. J. Alguacil, M. Alonso, Transport of $Au(CN)_2^-$ across a supported liquid membrane using mixtures of amine primene JMT and phosphine oxide Cyanex923. Hydrometallurgy 74(2004) 157-163.

[82] A. K. Pandey, M. M. Gautam, J. P. Shukla, R. H. Iyer, Effect of pore characteristics on carrier-facilitated transport of Am(III) across track-etched membranes. J. Mem. Sci., 190(2001) 9-20.

[83] J. S. Kim, M. H. Cho, J. H. Lee, R. A. Bartsch, Y. I. Lee, I. H. Kim, Metal ion complexation by acyclic polyethers with lipophilic amide, and amine end groups. Talanta 51 (2000) 99-105.

[84] F. J. Alguacil, A. G. Coedo, M.T. Dorado, Transport of Chromium(VI) through a Cyanex 923-xylene flat-sheet supported liquid membrane. Hydrometallurgy 57(2000)51-56.

[85] G. Argiropoulos, R. W. Cattrall, I. C. Hamilton, S. D. Kolev, R. Paimin, The study of a membrane for extracting gold(III) from hydrochloric acid solutions. J. Mem. Sci., 138(1998) 279-285.

[86] 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.

[87] 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.

[88] 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

[89] L. Mitiche, (Extraction et transport des ions Cu(II), Zn(II) et Cd(II) par membrane liquide supportées(MLS) et par membranes polymères plastifiées (MPP) Contenant la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI)). Thèse de doctorat 2010,Université M. Mammeri Tizi-ouzou.

[90] O. Senhadji-Kebiche, (Transport des métaux par les membranes d'affinité. Etude et application). Thèse de doctorat 2008, Université A. MIRA de Bejaia.

[91] 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 (2000) 41–47

[92] S. Chelouaou, (Traitement et valorisation des effluents acides contenant des métaux lourds). Mémoire de magistère 2010, USTHB.