

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOD MAMMERI DE TIZI-OUZOU



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE DE DOCTORAT LMD

Filière : Chimie

Spécialité : Physico-chimie des Matériaux

Présentée par

Mme MEZIANI RABEA épouse LAOUARI

SUJET

**Application des membranes d'affinité à l'extraction
sélective de Bi(III) par des liquides ioniques**

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

Mr ADKHIS Ahmed	Professeur	UMMTO	Président
Mme KLALECHE/MITICHE Lynda	MCA	UMMTO	Encadreur
Mme FONTAS Claudia	Professeur	Univ-Girone (Espagne)	Co-Encadreur
Mr LOUNICI Hakim	Professeur	Univ-Bouira	Examineur
Mr HOCINE Smain	Professeur	UMMTO	Examineur
Mr SAHMOUNE Amar	Professeur	UMMTO	Invité

Année Universitaire 2021/ 2022

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou, au sein de l'équipe de recherche «Extraction et séparation membranaires de métaux».

*Je tiens d'abord à remercier ma directrice de thèse, Mme **KLALECHE/ MITICHE Lynda**, Maître de Conférences Classe A, pour l'intérêt qu'elle a porté à cette étude et pour ses conseils, ainsi que pour son immense soutien et son encadrement, sa disponibilité et ses conseils avisés qui m'ont permis de mener à bien mon projet de Doctorat.*

*Je tiens également à remercier ma co-directrice de thèse **Madame FONTÀS Claudia**, Professeur à l'Université de Gérone, Espagne, pour son accueil dans son laboratoire. Je tiens aussi à lui exprimer ma gratitude pour sa gentillesse et sa constante disponibilité lors de mon séjour.*

*Ma gratitude et ma profonde considération s'adresse à Monsieur, **SAHMOUNE Amar**, Professeur à l'UMMTO, pour ses précieux conseils ainsi que l'orientation, la confiance et la patience qu'il m'a toujours accordées.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **ADKHIS Ahmed**, Professeur à l'UMMTO et directeur de notre laboratoire de recherche pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Je remercie également Monsieur **LOUNICI Hakim**, Professeur à l'Université Mohand OULHADJ de Bouira, qui nous a honoré d'examiner cette thèse.*

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

Je tiens aussi à remercier tous ces enseignants pour le temps qu'ils ont consacré afin de me transmettre leurs savoirs, chacun dans son domaine, durant mes études de graduation.

*Je remercie également l'ensemble **des membres de notre équipe de recherche** pour leur sympathie, leur gentillesse, leur soutien et leurs encouragements.*

Mes sincères remerciements à tous ceux qui m'ont apporté de près ou de loin, aide et conseils lors de l'élaboration de cette thèse de Doctorat. Un grand merci à mes amies de l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Aliquat 336 : Chlorure de trioctylméthylammonium.
Alamine 336: Tri (octyl-décyl) amine
CAB : L'acétate butyrate de cellulose
CAP : L'acétate propionate de cellulose
CTB : Tributyrat de cellulose
Cyanex 272 : Acide di (2, 4, 4-triméthylpentyl) phosphinique
Cyanex 921 : Oxyde de tri-n-oktylphosphine
Cyanex 301 : Acide bis (2, 4, 4-triméthylpentyl) dithio-phosphinique.
Cyanex 302 : Acide bis (2, 4, 4-triméthyl- pentyl) monothiophosphinique
Cyanex 471: Sulfure de tri-iso-butylphosphine
Cyanex 923 : Oxyde tri alkyl phosphinique
CYPHOS IL101 : Chlorure de trihexyl(tetradecyl)phosphonium
CYPHOS IL102 : Bromure de trihexyl(tetradecyl)phosphonium
DNPE : Dodocyl 2-nitrophenyl éther
DC18C6 : Dibenzo-18-crown-6 éther
DNNS: Acidedinonylnaphtalènesulfonique
D2EHPA : Acide di-2-éthylhexyl phosphorique
HPBI : 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one
Kelex100 : 7-(4-éthyl-1-méthyl-octyl)-8-hydroxyquinoléine.
NPHE : Nitro-phenylhexyl ether
NPPE : 2-nitrophénol phényl éther
LIX 84 : 2-hydroxy-5-nonylacetophenone oxime
MEB : Microscope Electronique à Balayage
MLE : Membrane liquide à émulsion
MLS : Membrane liquide supportée
MLV : Membrane liquide épaisse ou volumique
MPI : Membrane polymère à inclusion
NPOE : 2-nitro phényloctyl éther
DNPE : Dodecylnitrophényl éther
PVDF : Polyfluorure de vinylidène
PVDF-TFE : Fluorure de vinylidène-co-tétrafluoroéthylène
TAC : Triacétate de cellulose
TBP : Tri-n-butyl phosphate
TOA: Tri-n-octylamine
TOPO : Oxyde de tri-n-octyl phosphine
TPP : Triphényl phosphine
T2EHP : Tris (2-éthylhexyl) phosphate
THTDPCI : Chlorure de trihexyl(tetradecyl)phosphonium
PVC : Chlorure de polyvinyle
SAA : Spectrophotométrie d'Absorption Atomique

ABSTRACT

The aim of this thesis is the use of liquid liquid extraction and the elaboration of polymer membranes based on tri cellulose acetate, polypropylene for an application in the recovery of the rare and critical element, bismuth by ionic liquids: trioctylmethylammonium chloride (Aliquat 336) and tetradecyl(trihexyl)phosphonium chloride(THTDPCI). These polymer membranes are green technologies, easy to prepare, light, stable and very selective towards the extraction and the recovery of trace metals. Polymer inclusion membranes (PIM) were prepared as a thin film by dissolving cellulose triacetate polymer, ionic liquid, and a plasticizer in chloroform. Supported liquid membranes (MLS) based on polypropylene are commercial and have been prepared by impregnation in ionic liquids dissolved in chloroform. The performances of these techniques to extract and to recover selectively the bismuth from acidic solutions by liquid liquid extraction, and by membranes have been studied according to different physicochemical parameters. The results of liquid liquid extraction experiments of bismuth from acid solutions (HCl, H₂SO₄, HNO₃), usually used in the hydrometallurgical treatment of bismuth showed that hydrochloric acid, is the most suitable leaching agent. The-majority species of Bi(III) determined in 1M HCl medium is BiCl₄⁻. Aliquat 336 and THTDPCI strongly extract bismuth (≈100%) as an ion pair (Q⁺BiCl₄⁻) in chloroform. The PIM and MLS membranes composed of THTDPCI or Aliquat 336 make it possible to selectively and quantitatively extract, and recover bismuth from simple and mixed solutions of metal ions in the form of the cationic species Bi(NO₃)₂⁺ in HNO₃ 0.5M. The reuse of the MPI consisting of THTDPCI during several bismuth transport cycles is possible and the MPI retains all of its performance. The membranes were characterized by SEM scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

Key words: Bismuth, critical metals, polymer membranes, ionic liquid, Aliquat 336, tetralkylphosphonium chloride.

RÉSUMÉ

L'objectif de cette thèse est l'utilisation de l'extraction liquide-liquide et l'élaboration de membranes polymères à base de triacétate de cellulose, de polypropylène pour une application dans la récupération de l'élément rare et critique le bismuth, par les liquides ioniques: le chlorure de trioctylmethylammonium (Aliquat 336) et le chlorure de trihexyl(tetradecyl)phosphonium (THTDPCI). Ces membranes polymères sont des technologies vertes faciles à préparer, légères, stables et très sélectives vis-à-vis de l'extraction et de la récupération de traces de métaux. Les membranes polymères à inclusion (MPI) ont été préparées sous forme d'un film fin par dissolution du polymère triacétate de cellulose, de liquide ionique et d'un plastifiant dans le chloroforme. Les membranes liquides supportées (MLS) à base de polypropylène sont commerciales et ont été élaborées par imprégnation par les liquides ioniques dissous dans le chloroforme. Les performances de ces méthodes à extraire et à récupérer sélectivement le bismuth à partir de solutions ont été étudiées en fonction de différents paramètres physico-chimiques. Les résultats des expériences d'extraction liquide-liquide du bismuth à partir de solutions acides (HCl, H₂SO₄, HNO₃) habituellement utilisées dans le traitement hydrométallurgique du bismuth ont montré que l'acide chlorhydrique et l'agent de lixiviation qui convient le mieux. L'espèce majoritaire de Bi(III) déterminée en milieu HCl 1M est BiCl₄⁻. L'Aliquat 336 et le THTDPCI extraient fortement le bismuth (≈100%) sous forme d'une paire d'ions (Q⁺BiCl₄⁻) dans le chloroforme. Les membranes MPI et MLS composées de THTDPCI ou bien de l'Aliquat 336 permettent d'extraire et de récupérer sélectivement et quantitativement le bismuth à partir de solutions simple et mixtes d'ions métalliques sous forme de l'espèce cationique Bi(NO₃)₂⁺ dans HNO₃ 0.5M. La réutilisation de la MPI constituée de THTDPCI durant plusieurs cycles de transport du bismuth est possible et la MPI garde toutes ses performances. Les membranes ont été caractérisées par la microscopie électronique à balayage MEB et la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR).

Mots clés: bismuth, métaux critiques, membranes polymères, liquide ionique, Aliquat 336, chlorure de tétralkylphosphonium.

/

SOMMAIRE

SOMMAIRE

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

Chapitre I : *Rappels bibliographiques sur le bismuth et les liquides ioniques*

I.1. Introduction	6
I.2. Généralités sur le bismuth.....	6
I.2.1. Définition	6
I.2.2. Premières découvertes.....	7
I.2.3. Présence du bismuth à l'état naturel.....	8
I.2.4. Production du bismuth	8
I.2.5. Propriétés physico-chimiques du bismuth.....	9
I.2.6. Composés du bismuth	11
I.2.7. Structure cristalline et propriétés.....	13
I.2.8. Les alliages du bismuth.....	14
I.2.9. Secteurs d'utilisation du bismuth	15
I.2.9.1. Applications des alliages du bismuth.....	16
I.2.9.2. Applications métallurgiques.....	17
I.2.9.3. Applications médicales.....	17
I.2.9.4. Applications en cosmétiques et pigments.....	18
I.2.10. Effets du bismuth sur l'environnement et la santé.....	19
I.3. Aperçu sur les liquides ioniques.....	19
I.3.1. Introduction	19
I.3.2. Historique.....	20
I.3.3. Définition	21
I.3.4. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques.....	22
I.3.5. Toxicité et biodégradabilité des LI.....	23
I.3.6. Avantages des liquides ioniques	23
I.3.7. Applications des liquides ioniques.....	24

Chapitre II : *Aperçu général sur les procédés d'extraction liquide- liquide et du transport à travers les membranes d'affinité*

II.1. Introduction.....	28
II.2. Principes de l'extraction liquide-liquide d'ions métalliques	28
II.2.1. Définition	28
II.2.2. Partage d'un cation métallique entre deux phases	28
II.2.3. Efficacité ou rendement d'extraction.....	29
II.2.4. Facteur de séparation α_{MN}	30
II.2.5. Paramètre d'extraction.....	30

II.2.5.1. Solvant	30
II.2.5.2. Extractant	31
II.2.6. Différents types d'extraction.....	31
II.2.6.1. Extraction par échange d'anions	31
II.2.6.2. Extraction de cations métalliques par solvation.....	32
II.2.6.3. Extraction de cations métalliques par échange de cations	32
II.2.6.4. Extraction de cations métalliques par chélation.....	33
II.2.7. Application de l'extraction liquide-liquide.....	33
II.3. Généralités sur les procédés d'extraction par membranes	34
II.3.1. Introduction.....	34
II.3.2. Systèmes de séparation à membrane.....	34
II.3.3. Classification des membranes.....	35
II.3.4. Membranes liquides	36
II.3.4.1. Différents types de membranes liquides	37
II.3.4.1.1. Membranes liquides épaisses ou volumiques (MLV).....	37
II.3.4.1.2. Membrane liquide à émulsion (MLE).....	38
II.3.4.1.3. Membranes liquides supportées (MLS)	39
II.3.4.1.3. a. Différentes composantes d'une (MLS)	40
II.3.4.1.3. b. Instabilité des membranes liquides supportées	41
II.3.4.1.3.c.Applications des membranes liquides supportées.....	42
II.3.5. Membrane polymère à inclusion (MPI)	44
II.3.5.1. Composants des membranes polymères à inclusion	44
II.3.5.1.1. Les polymères	44
II.3.5.1.2. Plastifiants.....	46
II.3.5.1.3. Transporteurs	47
II.3.5.2. Stabilité des membranes polymères à inclusion	49
II.3.5.3. Applications des membranes polymères à inclusion	50
II.3.5.4. Mécanisme de transport associé aux membranes d'affinité	50
II.3.5.4.1. Description du mécanisme de transport.....	50
II.3.5.4.2. Différent type de transport membranaire.....	51
II.4. Rappels bibliographiques sur l'extraction et le transport du bismuth	53

Chapitre III : *Techniques expérimentales*

III.1. Produits chimiques	57
III.2. Solvants	57
III.3. Techniques d'extraction	58
III.3.1. Procédure Analytique	58
III.4. Techniques à membranes.....	59
III.4.1. Membrane polymère à inclusion (MPI)	59
III.4.1.1. Supports polymère des MPI (triacétate de cellulose TAC).....	59
III.4.1.2. Transporteurs	60
III.4.1.2.1. Chlorure de trioctylmethylammonium (Aliquat 336).....	60

III.4.1.2.2. Chlorure de trihexyl(tetradecyl)phosphonium(THTDPCl)	61
III.4.1.3. Plastifiant	62
III.4.1.3.1. 2-nitrophényl octyl éther (NPOE)	62
III.4.1.3.2. Dodecylnitro phényl éther (DNPE)	63
III.4.1.3.3. Nitro-phénylhexyl éther (NPHE)	63
III.4.2. Membrane liquide supportée (MLS)	63
III.5. Elaboration des membranes	64
III.5.1. Elaboration d'une membrane liquide supportée (MLS).....	64
III.5.2. Elaboration d'une membrane polymère à inclusion (MPI)	64
III.6. Dispositif expérimental.....	65
III.6.1. Cellule de transport classique	65
III.6.2. Techniques d'analyses et de caractérisation.....	67
III.6.2.1. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)	67
III.6.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	69
III.6.2.3. Spectroscopie Infra rouge à transformée de fourrier (FTIR).....	70

Chapitre IV : Extraction du bismuth par les liquides ioniques

IV.1. Introduction	73
IV.2. Spéciation du bismuth en milieu acide chlorhydrique	74
IV.3. Extraction liquide-liquide du bismuth par l'Aliquat 336	76
IV.3.1. Influence du diluant sur l'extraction du bismuth	76
IV.3.2. Effet de la concentration en extractant	78
IV.3.3. Influence du temps de contact entre les phases aqueuse et organique	79
IV.3.4. Effet de la nature de l'acide de la phase aqueuse sur l'extraction	79
IV.3.5. Effet de la concentration initiale en bismuth.....	81
IV.4. Extraction liquide-liquide du bismuth par le THTDPCl	82
IV.4.1. Effet de la concentration de l'extractant.....	82
IV.4.2. Influence du temps de contact	83
IV.4.3. Effet de la nature de l'acide de la phase aqueuse sur l'extraction	84
IV.4.4. Effet de la concentration initiale en bismuth.....	85
IV.5. Mécanisme d'extraction du bismuth(III) avec l'Aliquat 336 et le THTDPCl	86
IV.6. Conclusion.....	87

Chapitre V: Transport facilité du bismuth à travers les MPI et les MLS

V.1. Introduction	89
-------------------------	----

Partie A : Extraction de Bi(III) par membranes polymères à inclusion

V.2. Transport du Bismuth(III) par les membranes MPI	89
V.2.1. Introduction	89
V.2.2. Transport du bismuth(III) par l'Aliquat à travers les MPI	90

V.2.2.1. Effet de la concentration en acide chlorhydrique dans la phase source	90
V.2.2.2. Profils des concentrations en fonction du temps	91
V.2.2.3. Influence de la nature de l'acide dans la phase source.....	91
V.2.2.4. Effet de la concentration initiale de Bi(III).....	93
V.2.2.5. Effet de la composition de la membrane	94
V.2.2.5.1. Effet de la concentration de l'Aliquat 336 dans la phase organique	94
V.2.2.5.2.1. Transport de Bi(III) par les MPI en présence et en absence de plastifiant	96
V.2.2.5.2.2. Effet de la nature de plastifiant.....	97
V.2.2.6. Effets de la composition de la phase réceptrice.....	99
V.2.2.7. Effet de la concentration de l'acide nitrique dans la phase réceptrice.....	100
V.2.2.8. Transport compétitif de Bi(III) à travers la MPI	101
V.2.2.9. Stabilité des membranes	103
V.2.2.10. Caractérisations des membranes.....	104
V.2.2.10.1. Caractérisation des membranes par le MEB.....	104
V.2.2.10.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	105
V.2.3. Transport du bismuth(III) par le THTDPCl à travers la MPI.....	108
V.2.3.1. Profils des concentrations de Bi(III) en fonction du temps	108
V.2.3.2. Effet de la concentration du métal	108
V.2.3.3. Effet de la nature de l'acide dans la phase source.....	109
V.2.3.4. Effet de la composition de la phase réceptrice	110
V.2.3.5. Effet de la composition de la membrane	111
V.2.3.5.1. Effet de la concentration de l'extractant (THTDPCl)	111
V.2.3.5.2. Effet de la quantité de plastifiant dans la membrane.....	112
V.2.3.5.3. Nature du plastifiant	114
V.2.3.6. Sélectivité de la membrane polymère sur le transport du bismuth.....	115
V.2.3.7. Stabilité des membranes	117
V.2.3.8. Caractérisations des membranes.....	118
V.2.3.8.1. Caractérisation des membranes par le MEB.....	118
V.2.3.8.2. Spectre infrarouge.....	118
V.2.4. Transport compétitif de Bi(III) par l'Aliquat 336 et le THTDPCl.....	120
V.2.5. Stabilité des membranes	121

Partie B : Extraction de Bi(III) par membranes liquides supportées

V.3. Transport du Bismuth par l'Aliquat 336 et le THTDPCl par les MLS	123
V.3.1. Transport passif	123
V.3.2. Transport actif du Bismuth par l'Aliquat à travers les MLS	124
V.3.2.1. Effet des propriétés physique des membranes MLS.....	124
V.3.2.2. Influence de la concentration de l'extractant sur le transport de Bi(III).....	125
V.3.2.3. Profils des concentrations en fonction du temps	126
V.3.2.4. Influence de la concentration de Bi(III).....	127
V.3.3. Transport du Bismuth par le THTDPCl à travers les MLS	128
V.3.3.1. Transport de Bi(III) en fonction du temps	128
V.3.3.2. Influence de la concentration de THTDPCl	129

V.3.3.3. Influence de la concentration de Bi(III).....	130
V.4. Mécanisme de transport de Bi(III) par les MPI et les MLS	131
V.5. Conclusion	133
CONCLUSION GENERALE.....	135
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	138
ANNEXES.....	161

/

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les métaux rares tels que les lanthanides et certains métaux de transition et du bloc p sont des éléments dont les propriétés physiques sont à l'origine de nombreuses innovations de notre vie quotidienne. Ils sont très utilisés dans un certain nombre de technologies de la transition énergétique et du numérique. Leurs applications comprennent la fabrication des panneaux solaires, des véhicules électriques, des téléviseurs LCD et plasma, des batteries Ni-M-H, des lampes LED, des alliages pour aimants très performants, etc. Ils constituent actuellement un des enjeux majeurs du XXI^{ème} siècle à cause du grand risque industriel lié à leur pénurie. Ils sont, pour cela, classés comme matières premières critiques. Le terme « critique » est utilisé en raison de l'impact du risque élevé de pénurie et d'approvisionnement sur l'économie des nations. En 2011, une liste de quatorze éléments ou matières premières critiques pour l'économie mondiale a été établie et mise à jour régulièrement par les Etats Unis, l'Union Européenne et l'Agence Géoscience Australia. Selon la classification de 2020, trente éléments sont identifiés comme critiques dont les terres rares, les éléments du groupe du platine et d'autres métaux relativement rares [1].

Parmi ces métaux, le bismuth, qui fait l'objet de notre étude, a été identifié pour la première fois comme une matière première critique par la communauté européenne en 2017 puis par le département de l'intérieur des États-Unis (US DOI) en 2018 [2]. Le bismuth possède des propriétés très proches du plomb, mais sa non-toxicité lui a valu le statut « D'élément vert » [3]. Le bismuth est largement utilisé dans les industries cosmétiques et pharmaceutiques [4,5]. Avec l'avènement des nanotechnologies, le bismuth a trouvé de nouvelles applications dans la fabrication des aimants, des alliages spéciaux, des supraconducteurs, en tant que matériaux d'anode potentiels dans les batteries lithium-ion et sodium-ion. Il est aussi très utilisé dans le domaine nucléaire pour le transport des isotopes U233 et U235 dans les réacteurs nucléaires.

L'utilisation intensive dans ces différentes applications et la demande de plus en plus forte alors que les réserves mondiales ne sont que de 56.000 tonnes et les ressources base sont environ de 350.000 tonnes [6] encourtent un risque, à moyen ou à long terme, d'épuisement de ce métal. Ce risque de pénurie est d'autant plus élevé car le bismuth est l'un des éléments le plus rare qui ne représente que $2 \cdot 10^{-5}\%$ de la croûte terrestre. Il se trouve principalement dans les minerais de bismuthinite (Bi_2S_3) et de bismuth (Bi_2O_3), mais très peu de bismuth provient directement de la première transformation de ces

minéraux. Il est couramment obtenu comme sous-produit dans les mines de cuivre, de plomb et d'étain.

En raison de l'importance stratégique de ce métal, de sa rareté et de son utilisation intensive, il est donc impératif de développer un procédé économique et respectueux de l'environnement qui pourrait l'extraire sélectivement à partir des minerais et de le récupérer à partir des scraps d'alliages usés.

Actuellement, l'obtention du bismuth à des niveaux de pureté très élevés, se fait après plusieurs étapes de séparations sélectives et de transformations très complexes (lixiviation par des acides chlorhydrique, sulfurique ou nitrique). La technique utilisée est principalement l'extraction par solvant qui est extrêmement polluante et constitue l'obstacle majeur à son exploitation.

Plusieurs travaux de recherche ont été réalisés sur l'extraction du bismuth par les techniques conventionnelles telles que l'adsorption, la co-précipitation, l'échange d'ions ou encore les techniques membranaires. Parmi ces méthodes, les techniques à membranes offrent de meilleures perspectives pour l'extraction sélective de traces de métaux. Les technologies à membranes liquides supportées (MLS) et à membranes à base de polymères à inclusion (MPI) ou à base de polyvinyle (PVC) appelées également membranes d'affinité sont des technologies propres et sont, notamment, compétitives lorsque le métal à extraire se trouve à de très faibles concentrations. Elles présentent l'avantage d'être sélectives puisqu'elles incorporent des extractants spécifiques au métal à extraire dans leur matrice polymérique (MPI) ou polyvinyle chlorure (PVC), elles ne nécessitent pas de volume de phase organique et réalisent l'extraction et la ré extraction du métal en une seule étape. Ce type de membrane présente un double avantage, la possibilité d'utilisation d'un extractant hautement sélectif, même très onéreux, car ce dernier joue le rôle d'un catalyseur de transfert de matière donc régénérable ainsi que la réalisation de l'extraction et de la réextraction simultanément. L'utilisation, ces dernières années, de liquides ioniques (LI) moins toxiques, moins inflammables et moins polluants comme agents d'extraction dans les membranes ont ouvert un nouvel essor au développement des techniques à membranes avec des objectifs d'applications prometteuses pour la séparation-récupération des ions métalliques.

L'objectif principal de ce travail est d'abord l'étude des propriétés extractives vis-à-vis du bismuth de deux liquides ioniques à savoir le chlorure de trioctylmethylammonium (Aliquat 336) et le chlorure de trihexyl(tetradecyl) phosphonium (THTDPCI) comme agent d'extraction non toxiques et non volatils. Ensuite, l'élaboration des membranes d'affinité

suivantes : membranes liquides supportées (MLS) et membranes polymères à inclusion (MPI) avec les deux liquides ioniques ainsi que l'étude de la performance des membranes à récupérer sélectivement le bismuth à partir de solutions acides contenant le bismuth seul et en mélanges mixtes des métaux Bi-Pb-Sb-Mn en optimisant les paramètres des deux procédés. Une étude comparative des résultats obtenus avec les MPI par les deux extractants a été réalisée et un mécanisme d'extraction et de transport du bismuth a été proposé. La durée de vie des membranes MPI qui est un critère fort de réalisme d'extrapolation à un procédé industriel a été également étudiée. L'utilisation des liquides ioniques dans les membranes polymères à inclusion constitue la première étude sur la récupération du bismuth par ce procédé membranaire.

Les différents chapitres de la thèse seront structurés comme suit :

Dans le premier chapitre, nous exposerons des généralités sur le bismuth (origine géologique, abondance, répartition dans le monde, principaux minerais, applications du bismuth). Nous présenterons aussi une revue bibliographique sur les liquides ioniques.

Concernant le deuxième chapitre, il traitera les principales définitions sur les procédés d'extraction liquide-liquide et les différents paramètres influençant l'extraction et des généralités sur les techniques membranaires, ainsi que des notions de base concernant les membranes d'affinité qui seront utilisées dans notre étude.

Le troisième chapitre sera consacré à la présentation des moyens matériels mis en œuvre et à la description des méthodes expérimentales de préparation des membranes, d'analyse physico chimique et de caractérisation exploitées dans ce travail.

Dans le quatrième chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux des expériences d'extraction liquide-liquide du bismuth réalisé par les deux liquides ioniques étudiés. Nous exposerons, ensuite dans le cinquième chapitre, l'étude du transport du bismuth(III) à travers les membranes polymères à inclusion (MPI) ainsi que le transport compétitif à partir de mélanges équimolaires. L'influence des différents paramètres tels que la nature, la concentration de l'extractant, la concentration du métal dans la phase source et la composition de la phase réceptrice sur le taux d'extraction et de transport a été également examinée. La réutilisation à long terme des MPI a été effectuée en réalisant plusieurs expériences répétées d'extraction de Bi(III). Enfin, une étude ponctuelle sur la récupération du bismuth par des membranes liquides supportées (MLS) est présentée.

Enfin, nous terminons notre étude par une conclusion générale qui englobe les principaux résultats obtenus.



CHAPITRE I

***Rappels bibliographiques sur
le bismuth et les liquides
ioniques***

I. Rappels bibliographiques sur le bismuth et les liquides ioniques

I.1.Introduction

La population mondiale croît d'année en année et entraîne une augmentation rapide de la consommation des ressources naturelles non renouvelables dont, principalement, le pétrole et les matières premières minérales utilisés intensivement pour la production de l'énergie, de divers produits chimiques et d'équipements des nouvelles technologies de pointe. En ce qui concerne la production de l'énergie, la transition énergétique vise à remplacer les énergies non renouvelables et polluantes produites par le pétrole, le gaz naturel, la biomasse et le nucléaire par des énergies renouvelables, propres et sans danger pour notre santé et sur le risque du réchauffement climatique comme : le solaire, les éoliennes, l'hydrogène, les panneaux photovoltaïques, les Smartphones, les batteries Lithium-ion Ni-M-H, les lampes LED, les aimants, etc.).

La production à grande échelle et le développement de ces équipements de haute technologie sont liés à la disponibilité des métaux rares et critiques, notamment les terres rares nécessaires à la fabrication des panneaux photovoltaïques et aux dispositifs de stockage d'énergie ou bien du bismuth qui est un élément non toxique et qui possède, non seulement des caractéristiques métalliques, mais présente également de nombreuses propriétés similaires à celles des semi-conducteurs et des isolants et il est par conséquent, très utilisé dans la fabrication d'alliages spéciaux pour aimants miniaturisés de hautes performances.

Le bismuth est l'un des éléments critiques le plus rare dont l'abondance dans la croûte terrestre est estimée à 2.10^{-5} %. Dans ce chapitre, nous exposerons des généralités sur le bismuth (origine géologique, abondance, répartition dans le monde, principaux minerais, applications du bismuth). Nous présenterons aussi une revue bibliographique sur les liquides ioniques.

I.2. Généralités sur le bismuth

I.2.1. Définition

Le bismuth, est un élément chimique de symbole Bi et de numéro atomique 83, il appartient à la famille des pnictogènes de la classification périodique. Il vient après l'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine. Il possède des propriétés physico chimiques très

proches de celles de l'antimoine (Sb) et de l'arsenic (As) appartenant au même groupe chimique V_A et aussi de celles de l'étain (Sn) et du plomb (Pb) appartenant au groupe IV_A . Le bismuth, dans sa majeure partie est un métal cher et peu abondant. C'est un sous-produit des métallurgies du cuivre et surtout du plomb. Les ressources en minerai exploitable sont très limitées. Il est utilisé avant tout pour ses propriétés physiques à l'état métallique dans des alliages très facilement fusibles et pour ses propriétés thérapeutiques à l'état de composés de Bi(III).

I.2.2. Premières découvertes

Le bismuth était connu et utilisé, pour ses alliages ou son utilisation en pigments pour la peinture, depuis l'antiquité, le bismuth est produit industriellement depuis le XIX^e siècle en Allemagne. L'essor de cette production intervient au cours du XX^e siècle avec une grande production d'alliages à partir du bismuth et de son intégration dans l'industrie pharmaceutique. Sa première description chimique est faite en 1753 par un chimiste et pharmacien français, Claude François Geoffroy [7]. Le mot "bismuth" provient de l'allemand "Wismuth" et désignant une masse blanche. Auparavant, le bismuth était souvent confondu avec d'autres métaux [8]. En 1830 la première production du bismuth en Saxe, dès le début du XX^e siècle, est effectué industriellement le débismuthage du plomb doux. Entre 1930 et 1950, sont mises au point de nombreux alliages utilisant le bismuth [9].

Les propriétés électroniques du bismuth ont été largement étudiées au cours du XX^e siècle. Dès 1928, Kapitza découvre que la résistivité du bismuth augmente de plusieurs ordres de grandeur en présence d'un champ magnétique important et qu'il ne montre aucun signe de saturation. Deux ans plus tard, des études sur le bismuth ont conduit à la découverte d'oscillations quantiques à la fois en magnétisation et en résistivité. Le bismuth a été le premier métal dont la surface de Fermi a été identifiée expérimentalement [10].

En 1980, le bismuth pour ses propriétés de retardateur de flamme, est utilisé de façon accrue dans la composition des plastiques. Il est également employé pour la fabrication de munitions, en substitution du plomb.

I.2.3. Présence du bismuth à l'état naturel

Le bismuth naturel se trouve en petites quantités dans la croûte terrestre sous forme de métal pur et combiné avec d'autres éléments dans divers composés. Le bismuth a une abondance crustale relativement faible (8ppb), il est presque aussi rare que l'argent (73ème par ordre d'abondance). La plus grande source du bismuth se trouve dans le minéral bismuthinite qui est un sulfure de bismuth (Bi_2S_3) d'origine hydrothermale, généralement associé à l'étain, l'argent et le cobalt [11] et le minéral bismutite ($(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) qui est une espèce formée de carbonate de bismuth avec des traces de différents éléments : Pb, Ca, Fe, H_2O [12]. Le bismuth est naturellement présent sous forme de métal lui-même et se trouve sous forme de cristaux dans les minerais sulfurés du nickel, du cobalt, d'argent et d'étain. Le bismuth est généralement obtenu comme sous-produit lors du raffinage des minerais du plomb, du cuivre d'étain, d'argent et d'or trouvé en Bolivie, au Pérou, au Japon, au Mexique et au Canada [13].

Il se combine facilement au soufre, sélénium ou tellure et se retrouve fréquemment avec les autres métaux chalcophiles comme le plomb ou le zinc. On le trouve dans des veines hydrothermales mais aussi dans certaines roches magmatiques telles que les porphyres.

I.2.4. Production du bismuth

Les réserves mondiales du bismuth sont généralement estimées en fonction de la teneur en plomb, car le bismuth est toujours un sous-produit du traitement d'autres minerais métalliques tels que le plomb, l'argent, l'étain, le cuivre et le zinc. Une seule mine en Chine produit du bismuth comme produit principal, les réserves mondiales du bismuth sont estimées à environ 320 000 tonnes. Ce métal est très utilisé au cours de ces dernières décennies, en 2018, environ de 16 000 tonnes du bismuth de raffinerie ont été produites dans le monde. Parmi les pays les plus producteurs, la Chine est le premier producteur du bismuth raffiné avec environ 69.1 % de la production mondiale totale, suivi du Pérou, du Canada et du Mexique avec environ de 6.9% , 4.4 % respectivement. L'approvisionnement mondial estimatif en bismuth est indiqué à la figure I.1.

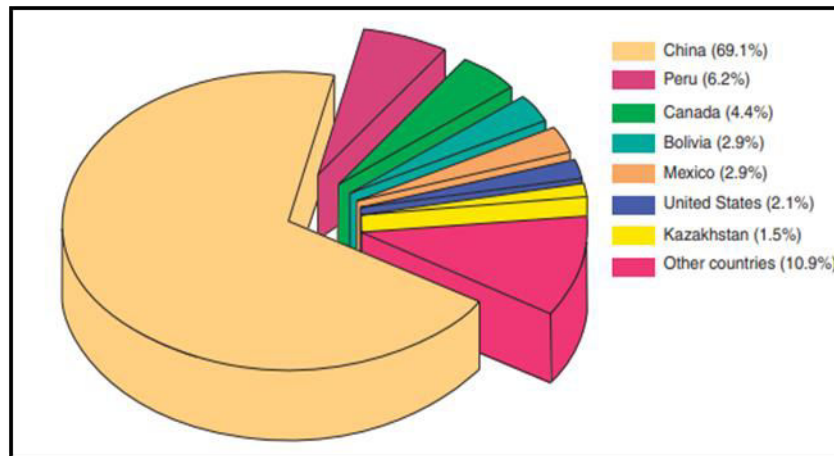


Figure I.1 : Estimation de la réserve mondiale de bismuth. Adapté avec la permission de l'annuaire des minéraux USGS 2019 [14].

❖ Procédé du débismuthage

Le débismuthage est un procédé chimique qui consiste en une série de purifications sur le plomb dans l'ordre suivant [9]:

- Elimination du cuivre,
- Elimination de l'arsenic, de l'étain puis de l'antimoine,
- Elimination de l'argent et du zinc,
- Elimination du bismuth.

Pour réaliser cette opération, on commence par introduire un mélange de magnésium et de calcium dans du plomb liquide chauffé à 485 °C, le tout sous agitation. Il se forme alors à la surface du mélange des composés solides qui contiennent le bismuth. On récupère ces composés que l'on plonge dans un bain d'acide chlorhydrique afin d'obtenir le bismuth brut final, sa teneur se situe entre 20% et 40%.

I.2.5. Propriétés physico-chimiques du bismuth

Le bismuth est un métal doux et argenté avec une surface brillante et une teinte jaunâtre ou rosée. Le métal se brise facilement à température ambiante. Sa densité est de 9,80 grammes par centimètre cube. La répartition électronique du bismuth se compose des couches K, L, M, N, O comprenant respectivement 2, 8, 18, 32 et 18 électrons. La couche externe comporte 5 électrons dont la perte fournit les ions Bi^{3+} et Bi^{5+} , seul Bi^{3+} existe en solution. Les composés de Bi(IV) peuvent également exister, les ions du bismuth(V) n'existent pas en solution aqueuse [16].

Il existe également un seul rapport de complexe Bi(I) en solution obtenu en dissolvant du Bi métallique dans l'acide HCl, cependant cette solution est signalée comme étant insaturable [17].

Il est le plus diamagnétique de tous les métaux, sa conductivité thermique est inférieure à n'importe quel autre métal excepté le mercure. Il a une résistance électrique très élevée et un effet de Hall le plus élevé par rapport aux autres métaux (c'est-à-dire, la plus grande augmentation de la résistance électrique une fois placé dans un champ magnétique).

Le bismuth est le second métal plus mauvais conducteur de la chaleur après le mercure, ce qui lui confère une grande résistance électrique, c'est aussi le métal le plus diamagnétique.

<i>Caractéristiques</i>	<i>Valeurs</i>
<i>Numéro atomique</i>	83
<i>Masse atomique</i>	208, 9804 g.mol ⁻¹
<i>Electronégativité de Pauling</i>	1,9
<i>Masse volumique</i>	9,80 g.cm ⁻³ à 20°C
<i>Température de Fusion</i>	271 °C
<i>Température d'ébullition</i>	1420 °C
<i>Rayon atomique (Van der Waals)</i>	0,152 nm
<i>Rayon ionique</i>	0,074 nm (+5) ; 0,120 nm (+3)
<i>Configuration électronique</i>	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
<i>Energie de première ionisation</i>	703 kJ.mol ⁻¹
<i>Energie de deuxième ionisation</i>	1610 kJ.mol ⁻¹
<i>Energie de troisième ionisation</i>	2466 kJ.mol ⁻¹
<i>Potentiel standard</i>	0,32 V (Bi ³⁺ / Bi)

Tableau I.1. Les propriétés physico-chimiques du bismuth [18].

Il présente quatre degrés d'oxydation différents : II, III, IV, et V avec Bi²⁺, Bi³⁺, Bi⁴⁺ et Bi⁵⁺ respectivement, dont le degré le plus stable est (III). Il existe par conséquent un grand nombre de structures d'oxydes différents avec des compositions mixtes de degrés d'oxydation (tableau I.2). De plus, les oxydes du bismuth ont une forte tendance à la non

stœchiométrie ce qui conduit à la présence d'un grand nombre de structures déficitaires en oxygène.

Nombre d'oxydation	Composé stœchiométrique
+II	BiO
+III	Bi_2O_3
+III, +V	Bi_4O_7
+IV	Bi_2O_4
+V	Bi_2O_5

Tableau I.2: Différents degrés d'oxydation du bismuth et les oxydes correspondants.

Le bismuth se présente sous sa forme libre (Bi^{3+}) dans les milieux aqueux très acides dont le pH varie entre 0 et 1, même jusqu'au pH égal 2, tout dépend de la nature du contre ion dont le bismuth est présent. Au-delà de ce pH, il se forme des complexes de bismuth hydrosolubles. A pH supérieur à 5, le bismuth se précipite. On présente les intervalles de prédominance des espèces du bismuth en fonction du pH (figure I.2).

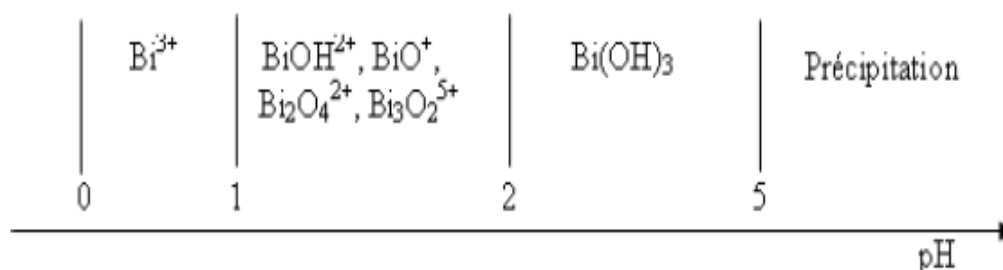


Figure I.2 : Formes des espèces du bismuth en fonction du pH.

I.2.6. Composés du bismuth

Les composés les plus communs du bismuth sont les suivants :

a. Hydrogène de bismuth (BiH_3) : se composé de nature covalente, gazeux, incolore et très instable brule à l'air en produisant un nuage d'oxyde de bismuth.

b. Trioxyde de bismuth (Bi_2O_3) : ce composé présente une forme alpha de structure complexe et une forme cubique, stable à basse température. Par fusion avec NaOH, le

trioxyde de bismuth donne le bismuthate de sodium (NaBiO_3), insoluble dans l'eau et dans l'acide nitrique.

c. Halogénures de bismuth : l'acide fluorhydrique HF donne avec le Bi_2O_3 le trifluorure de bismuth (BiF_3). Un excès de trioxyde conduit à la formation de l'oxyfluorure, BiOF . L'action du fluor sur le bismuth fondu permet l'obtention du penta-fluorure, BiF_5 . Par combinaison directe des halogénures Cl, Br et I avec le bismuth, on obtient les trihalogénures BiCl_3 , BiBr_3 et BiI_3 . L'hydrolyse à chaud de BiI_3 donne l'oxy-iodure BiOI .

d. Trisulfure de bismuth : la fusion du bismuth avec S donne le trisulfure de bismuth (Bi_2S_3), également obtenu par action de H_2S sur une solution de sel de bismuth. Par ailleurs, il est possible, par action de la thiourée, de former des nano-fibres de Bi_2S_3 à partir de BiCl_3 .

e. Oxysels de bismuth : l'attaque du bismuth par l'acide nitrique conduit au nitrate $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, soluble dans l'eau, donne successivement, par hydrolyse, les oxysels $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ et $\text{BiO}(\text{OH})$. L'ajout de carbonate d'ammonium à une solution de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ provoque la formation d'un précipité d'oxycarbonate $[(\text{BiO})_2\text{CO}_3]_2$, H_2O . L'attaque du bismuth par l'acide sulfurique conduit au sulfate $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ et son hydrolyse donne l'hydrosulfate $\text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_4$, insoluble, qui par chauffage, forme l'oxysulfate $(\text{BiO})_2\text{SO}_4$.

f. Complexes du bismuth

- Les complexes chélates sont formés par réaction de solutions de sels de bismuth avec des acides tels que l'acide tartrique, l'acide éthylène-diamino-tétracétique (EDTA) ou l'acide 1,2-diamino-cyclohexane-tétracétique.
- Les complexes hydroxo, mono et polynucléaires, ces composés $[\text{Bi}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Bi}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$, avec un peu de $[\text{Bi}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ sont formés à pH très élevé par réaction de solutions de sels de bismuth avec des solutions alcalines.

g. Minéralogie : les espèces minérales du bismuth les plus répandues sont le bismuth natif, la bismuthinite ou bismuthine, son sulfure naturel, la bismite, son oxyde anhydre et la bismutite. Ces espèces minérales contiennent, souvent en traces :

- le bismuth natif contient : le S, Te, As, Sb,
- la bismuthinite : Pb, Cu ou Fe, rarement Te et Se,

- la bismutite : Pb, Cu, Fe, Ca,
- la bismite : Pb, Cu, Fe.

Les Réactions du bismuth métallique avec divers réactifs sont présentées dans le tableau suivant :

N°	Réactifs	La réaction
1	Azote	Pas de réaction
2	Brome	réagit au chauffage pour former Bi Br ₃
3	Eau	Pas de réaction à température ambiante, réagit lentement lors de la calcination dans une atmosphère de vapeur avec oxydation en Bi ₂ O ₃
4	L'hydrogène	Pas de réaction
5	Air	Aucune réaction ni dans l'air sec ni dans l'air humide à température ambiante
6	L'iode	réagit au chauffage pour former BiI ₃ .
8	Le lithium	réagit en chauffant pour former du bismuthide
9	Le sélénium	réagit au chauffage pour former BiSe ₃
10	Le soufre	réagit pour former Bi ₂ S ₃
11	Le tellure	réagit pour former Bi ₂ Te ₃
12	Phosphore	Pas de réaction

Tableau I.3 : Réactions du bismuth avec divers réactifs [19].

I.2.7. Structure cristalline et propriétés

Le bismuth cristallise selon une structure rhomboédrique, c'est à dire avec une maille élémentaire dont les côtés sont égaux ($a=b=c$) et les angles égaux mais différents de 90° ($\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$). Sa maille élémentaire, contenant deux atomes est dessinée sur la figure ci-dessous. Elle peut se décrire en lien avec la structure hexagonale (à gauche). L'angle dièdre entre les deux directions a_1 et a_2 du rhomboèdre est de 57.23° , très proche des 60° entre deux directions $\langle 110 \rangle$ d'une structure cubique. De fait, la structure du bismuth peut se décrire également comme étant (pseudo-cubique) [20].

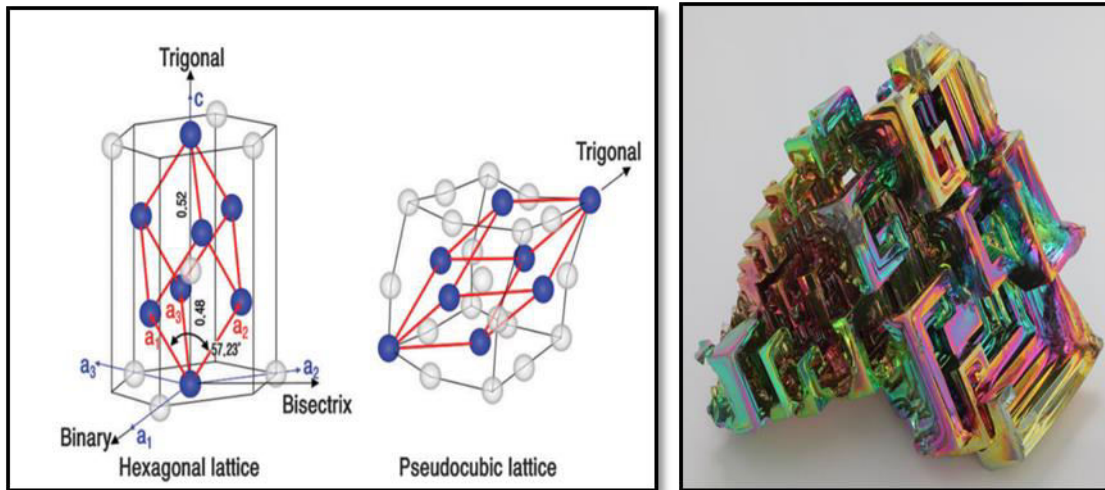


Figure I.3 : Structure du bismuth.

La structure du bismuth est fortement anisotrope, dans la direction(c) de la structure hexagonale (diagonale du pseudo cube), des atomes arrangés sous forme de couches superposées. Les liaisons entre les atomes dans ces couches sont covalentes, les liaisons entre les couches étant elles très faibles. Par conséquent, le bismuth se déforme extrêmement facilement par le glissement de dislocations dans les plans (111). De fait, le bismuth a tendance à se cliver parallèlement à ces plans. En dehors du clivage, on s'attend également à trouver des systèmes de glissement, plus difficiles car nécessitant la rupture de liaisons covalentes, dans les plans de type {001}, ou [111] et du maclage dans les plans {110} [20].

I.2.8. Alliages du bismuth

Les alliages à base de Bi, Pb, Sn et le Cd [21] sont réputés depuis plus d'un siècle et demi pour leur fusibilité et leur masse volumique variable en fonction de la température. $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{Pb}$ fond vers 94 °C, il se dilate de 0 °C à 35 °C, se contracte jusqu'à 55 °C.

L'alliage 44 % en Pb et 56 % en Bi dont le point de fusion est de 125 °C permet de réaliser des soudures à froid. En électronique, allié avec l'étain ($\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{58}$), il est utilisé comme soudure (brasure) sans plomb à base de point de fusion.

L'alliage de Darcet, ce n'est qu'en 1898 que le chimiste français Georges Charpy, révéla qu'il n'existait qu'un seul point eutectique, à 96°C, pour ces alliages ternaires, pour une combinaison en poids de 52% du bismuth, 32% du plomb et 16% d'étain [22].

La première application de l'un de ces alliages fondant à 98°C, composé de trois parties d'étain, de huit parties du bismuth et de cinq parties du plomb, fut des injections anatomiques et la fabrication de plaques d'impression stéréotypées [23].

Certains de ces alliages du bismuth, étain et plomb, ont pris les noms de leurs inventeurs comme:

- L'alliage de Rose (50% du bismuth, 25-28% du plomb et 22-25% d'étain, avec un point de fusion compris entre 94 et 98°C.
- L'alliage de Lichtenberg, fondant à 92°C, contient 50% du bismuth, 30% du plomb et 20% d'étain.
- Le métal de Malotte, fondant à 95°C, contient 46% du bismuth, 20% du plomb et 34 % d'étain.
- Le métal de Wood ,fondant à 70°C, est un alliage eutectique composé de 50% du bismuth, 26.7% en masse du plomb, 13.3% d'étain et 10% du cadmium.
- L'alliage de Newton est un alliage à bas point de fusion, caractérisé par Newton en 1701. Constitué de 30 % d'étain et 20 % du plomb et de 50 % du bismuth, avec un point de fusion de 98 °C, utilisé en radiothérapie.

Les alliages de Wood, de Rose ou de Field sont d'excellents fusibles en électricité: ont utilisé fréquemment comme fil fusible, un alliage du bismuth et d'étain (40 % / 60 %), qui possède un point de fusion très bas.

L'alliage de Wood et celui de Newton servent également à la radioprotection. Ils sont des fusibles adaptés à la protection des incendies ou à l'alarme thermique, peuvent aussi jouer le rôle de coupe circuits électriques, de vannes de sécurité anti-incendie et dans les installations d'extinction automatique à eau.

I.2.9. Secteurs d'utilisation du bismuth

Les principaux secteurs d'utilisation du bismuth concernent les additifs métallurgiques, les alliages et la chimie et se répartissent ainsi :

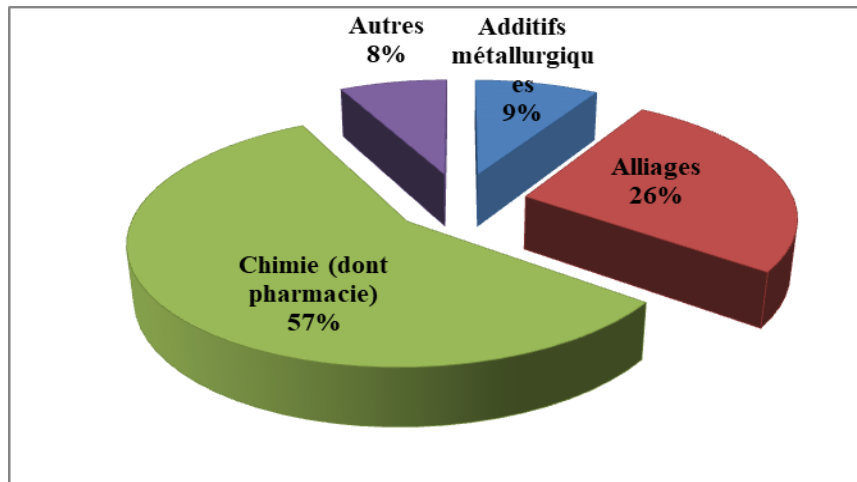


Figure I.4 : Les secteurs d'utilisation du bismuth.

I.2.9.1. Applications des alliages du bismuth

Les applications les plus intéressantes sont celles des alliages récents, fusibles à basse température très fluide malgré leur densité et possèdent grâce à la propriété du bismuth de se dilater au cours de sa solidification, soit un faible retrait, soit un léger gonflement, soit une parfaite invariabilité de volume.

- **Alliage bismuth-plomb**

Il sert à la réalisation d'empreintes dans des matrices, des moules, on l'emploie aussi à des scellements, aux jonctions verre métal ou de métaux difficiles à souder.

- **Alliage bismuth-étain- plomb- antimoine**

L'alliage le plus intéressant est celui sans retrait, qui fondant à 120°, allié à une grande fluidité à chaud une dureté élevée à la température ambiante. Son application a une importance considérable dans l'industrie mécanique, il sert à la mise en place et en centrage de matrice par rapport aux poinçons, des canons de perçages par rapport aux trous de centrages, des calibres de découpage.

- **Alliage bismuth-cadmium-plomb- étain**

Cet alliage qui fond dans l'eau chaude est surtout utilisé à courber les tubes sans les plier. Il présente beaucoup d'avantages sur les matières classiques de remplissage, le plus important étant celui de s'éliminer entièrement après le travail, ce qui le fait employer, en particulier, au travail des canalisations d'huile et d'essence des moteurs d'automobiles et d'aviation.

I.2.9.2. Applications métallurgiques

Le bismuth est employé également comme pour certains emplois spécifiques des aciers, des fontes et des métaux ou alliages non ferreux, on leur incorpore du bismuth, seul ou sous forme de composés, à raison de quelques dixièmes de pourcents.

- **Production d'aciers à coupe rapide**

Le bismuth augmente la vitesse de coupe et améliore l'évacuation de la chaleur. Pour les aciers utilisés pour l'usinage à froid, on le préfère à d'autres additifs (Pb, Te) car, son point de fusion étant peu élevé (271 °C), il agit comme lubrifiant. Les quantités d'additifs sont limitées à 0,1-0,2 % de Bi pour éviter la formation de composés toxiques.

- **Élaboration de fontes malléables**

Une addition de 0,004 à 0,2 % de Bi permet de stabiliser les carbures et d'éviter ainsi la formation de graphite lamellaire qui induirait un comportement fragile de la fonte.

- **Usinage de métaux et d'alliages non ferreux**

L'addition de l'alliage Bi-Pb favorise l'usinage de l'aluminium et ses alliages. Un ajout de 0,2 à 0,4 % de Bi aux alliages Al-Mg, évite la formation de craquelures lors de leur laminage et favorise leur résistance à la corrosion.

- **Galvanisation à chaud de l'acier**

Avec du zinc fondu, le bismuth augmente sa fluidité et assure un bon mouillage de l'acier. L'épaisseur du revêtement est ainsi inférieure à celui que l'on obtiendrait avec du plomb comme additif. On évite les accumulations du zinc sur les bords, dans les coins et les angles du revêtement.

I.2.9.3. Applications médicales

Le bismuth est considéré comme le métal le moins toxique pour l'homme et est largement utilisé dans les applications médicales pour ses bonnes propriétés antibactériennes. Les produits pharmaceutiques contenant le bismuth sont les plus souvent utilisés pour éradiquer *Helicobacter pylori*, l'agent responsable de maladies telles que la gastrite, l'ulcère peptique et même le cancer de l'estomac [24].

Le bismuth est utilisé dont les produits pharmaceutiques comprenaient le salicylate de bismuth et d'autres composés médicaux à base du bismuth utilisés pour traiter les brûlures, les troubles intestinaux et les ulcères d'estomac chez l'homme et les animaux.

Le bismuth sous salicylate appartient à la classe des médicaments appelés antiacides et adsorbants. Il est utilisé pour aider à soulager les brûlures d'estomac, l'indigestion, les malaises gastriques, la nausée et la diarrhée.

- Le bibrocathol est un composé organique contenant du bismuth utilisé pour traiter les infections oculaires.
- Le sous-gallate de bismuth, l'ingrédient actif de Devrom, est utilisé en tant que déodorant interne pour traiter les mauvaises odeurs de flatulence (gaz) et de matières fécales.
- Les composés du bismuth (y compris le tartrate de sodium et de bismuth) étaient auparavant utilisés pour traiter la syphilis.
- Le "lait de bismuth" (une solution aqueuse d'hydroxyde de bismuth et de sous-carbonate de bismuth) a été commercialisé au début du XXe siècle en tant que médicament protecteur
- Le sous-nitrate de bismuth et le sous-carbonate de bismuth sont également utilisés en médecine.

I.2.9.4. Applications en cosmétiques et pigments

L'oxychlorure de bismuth (BiOCl) est parfois utilisé dans les cosmétiques, en tant que pigment dans les peintures pour fards à paupières, laques pour les cheveux et les vernis à ongles. Ce composé se trouve sous forme de bismoclite minéral et, sous forme de cristaux, contient des couches d'atomes qui réfractent la lumière de manière chromatique, donnant un aspect irisé semblable à celui de la nacre de perle. C'est cette qualité nacrée qui le rend approprié pour une utilisation en cosmétique. Depuis lors, il a été utilisé à des fins esthétiques à l'Égypte et dans de nombreux endroits. Le blanc de bismuth peut désigner l'oxychlorure de bismuth ou l'oxynitrate de bismuth (BiONO_3), lorsqu'il est utilisé comme pigment blanc.

I.2.10. Effets du bismuth sur l'environnement et la santé

Le bismuth n'est pas considéré comme toxique et constitue une menace minimale pour l'environnement. Les composés du bismuth ont généralement une solubilité très faible, mais ils doivent être manipulés avec précaution, car les informations sur leurs effets et leur devenir dans l'environnement sont limitées.

Le bismuth et la plupart de ses composés sont moins toxiques que d'autres métaux lourds (plomb, antimoine, etc.) et qu'il n'est pas bio accumulatif. Ils ont une faible solubilité dans le sang, sont facilement à éliminer avec l'urine et n'ont montré aucun effet cancérigène, mutagène ou tératogène lors de tests à long terme sur des animaux. Sa demi-vie biologique pour la rétention de tout le corps est de 5 jours, mais il peut rester dans les reins pendant des années chez les patients traités avec des composés du bismuth.

I.3. Aperçu sur les liquides ioniques

I.3.1. Introduction

Aujourd'hui, l'un des objectifs majeurs de la chimie est de développer des procédés respectueux de l'environnement qui est devenu une priorité de l'industrie chimique, et une des questions majeures du XXI^{ème} siècle.

La grande majorité des réactions de synthèse en chimie fine est réalisée dans des solvants organiques, membres de la famille des COV (composés organiques volatils) responsables de la dégradation de la couche d'ozone et participant ainsi au réchauffement climatique. De nos jours, remplacer ou même supprimer ces solvants qui sont une source significative de pollution, utilisés traditionnellement dans l'industrie chimique par une nouvelle génération de solvants moins toxiques, moins inflammables et moins polluants est un défi considérable.

Certains ont proposé de développer des réactions sans solvant. D'autres ont envisagé l'utilisation de nouveaux milieux comme les microémulsions, les fluides supercritiques, les phases fluorées et les liquides ioniques. Ces derniers se révèlent particulièrement prometteurs et ils sont apparus comme une nouvelle classe de solvants alternatifs aux solvants organiques volatils dans le contexte de la « chimie verte » et du développement durable. Ces liquides connaissent un intérêt grandissant du fait de leurs caractéristiques qui répondent aux critères recherchés, comme leur tension de vapeur quasi

nulle qui interdit leur évaporation et facilite leur recyclage. La plupart d'entre eux semblent peu toxiques et sont ininflammables.

Un grand intérêt se manifeste pour les liquides ioniques utilisés comme de nouveaux solvants non volatils dans différents domaines de recherche comme la synthèse organique, la catalyse, les matériaux, les techniques de séparation, l'électrochimie et la biotechnologie.

I.3.2. Historique

Le premier liquide ionique (LI) synthétisé était à base d'ammonium (nitrate d'éthanolammonium), qui a été rapporté par Gabriel en 1888 [25], il possède un point de fusion compris entre 52 et 55°C. Ce type de liquide ionique est dit protique (Protic Ionic liquids). Ces LIs se distinguent par leurs méthodes de synthèse qui mettent en jeu un acide et une base de Brönsted, laquelle induit un proton sur le cation du LI. On parlera de LI aprotique (Aprotic Ionic liquids) pour les autres liquides ioniques, même si un proton est placé sur l'anion du liquide ionique. L'un et l'autre (LIP et LIA) peuvent être parfois apparentés à des liquides ioniques de type « acide de Brönsted » [26,27].

Cependant, le premier sel fondu à température ambiante ($T_{\text{fusion}} = 12^{\circ}\text{C}$) est le nitrate d'éthyl-ammonium décrit et synthétisé par Walden [28] qui est également un liquide ionique protique.

Ce premier liquide ionique n'était pas très répandu en raison de sa sensibilité à l'air et à l'humidité, ce qui le rendait difficile à manipuler. A cette époque, les scientifiques ont porté peu d'intérêt à cette découverte et ce n'est que quarante ans plus tard que le premier brevet faisant apparaître sur les LI. En 1951, Hurley et coll [29], ont mis au point la première synthèse des liquides ioniques à base d'anions chloroaluminate dont le développement d'électrodéposition de l'aluminium à basse température Ce n'est qu'à la fin des années 70 que des liquides ioniques composés d'anions comme les chloro-aluminates ou de cations tels que les alkylphosphoniums furent synthétisés [30]. Ils représentent la « première génération » de liquides ioniques, basés sur le contre ion AlCl_4^- ou Al_2Cl_7^- , dont l'inconvénient majeur est leur l'instabilité à l'air, ils souffrent d'une haute sensibilité à l'humidité, nécessitant des conditions spécifiques pour éviter leurs hydrolyses.

Ainsi, des travaux de recherche sont menés sur l'obtention d'une nouvelle génération de liquides ioniques pouvant être manipulés, stockés et stables sous condition atmosphérique, ce qui a permis d'élargir leur champ d'application à tous les domaines de la chimie. En 1992, des liquides ioniques stables à l'humidité et à l'air, basés sur le cation 1-éthyl-3- méthylimidazolium avec le tétrafluoroborate ou l'hexafluorophosphate comme anions ont été synthétisés par Wilkes et ses collaborateurs [31].

Une nouvelle classe de liquides ioniques a récemment fait son apparition sous l'acronyme anglais "TSIL" (Task-Specific ionic Liquide) « TSIL » (Task-Specific Ionic Liquid) liquide ionique spécifique à une tâche [32]. Ce groupe de LI incorpore un groupe fonctionnel dans la structure même de l'ion. Ces types de LIs notamment ont été utilisés pour l'extraction d'actinides contenus dans l'eau, ainsi que l'extraction du cadmium et du mercure [33, 34].

Ces dernières années, le remplacement des solvants organiques nocifs et volatils traditionnellement utilisés dans l'industrie par les liquides ioniques est devenu d'un intérêt important, comme partie de la chimie verte. Par conséquent, les nouveaux composés LI sont examinés de manière approfondie.

I.3.3. Définition

Les liquides ioniques (LIs) sont des sels liquides totalement ioniques qui possèdent un point de fusion inférieur à 100°C. Dans le cas idéal, ils constituent une famille à part entière, différente de celle des sels fondus classiques qui sont visqueux et corrosifs et dont le point de fusion est beaucoup plus élevé.

Les LIs sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique et les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses. Les cations les plus fréquemment rencontrés sont les ammoniums quaternaires et des composés aromatiques polycycliques tels que les noyaux imidazolium et pyrrolidinium, les cations alkylpyridinium, alkylphosphonium ou alkylsulfonium dont quelques exemples sont donnés sur la figure I.4.

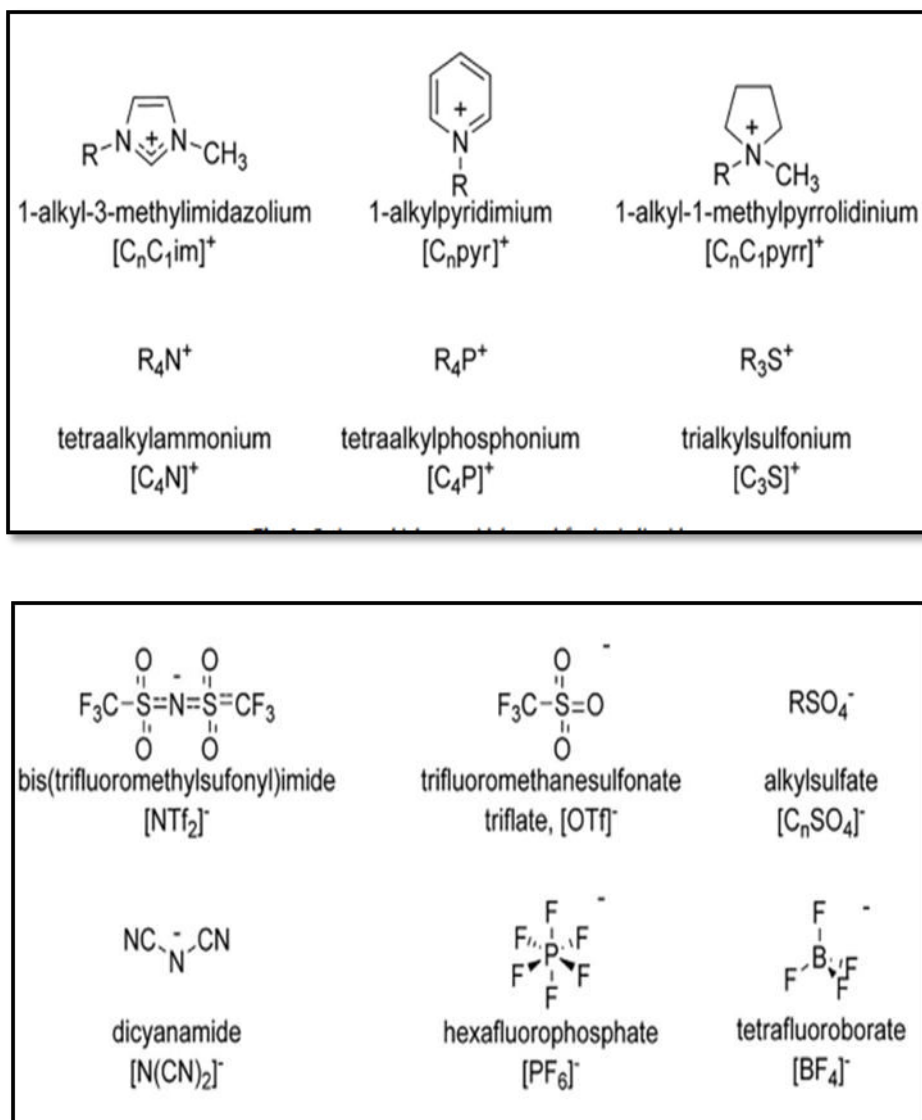


Figure I.5 : Exemple d'anions et de cations utilisés pour la formation des liquides ioniques.

I.3.4. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

Les liquides ioniques possèdent des propriétés physicochimiques intéressantes, ce sont des sels, donc des composés polaires. Ils dissolvent plusieurs composés organiques et inorganiques et stabilisent facilement des solutés chargés ou polaires. Leurs propriétés physico-chimiques dépendent de la nature et de la taille des deux ions. Ainsi, les liquides ioniques à anions chlorure, bromure ou trifluoroacétate sont miscibles avec l'eau (hydrophiles) alors que, lorsque l'anion est un hexafluorophosphate ou un bis (trifluorométhanesulfonyl)-imide, la solubilité dans l'eau est très limitée (hydrophobes).

L'hydrophilie des liquides ioniques peut être modulée en fonction de l'application souhaitée, de même que d'autres propriétés (point de fusion, acido-basicité, densité, viscosité, polarité...) [35]. Leur faible tension de vapeur évite leur inhalation et les rend pratiquement ininflammables.

I.3.5. Toxicité et biodégradabilité des liquides ioniques

Les liquides ioniques sont souvent présentés comme des solvants de la chimie verte. Jusqu'à aujourd'hui la toxicité des LI est mal connue, bien que des études aient été menées afin d'établir leurs propriétés toxicologiques. Il en ressort plusieurs conclusions telles que :

- La toxicité des liquides ioniques augmente avec leur caractère non biodégradable. Pour les liquides ioniques de type alkyimidazolium, il a été démontré que la toxicité de ces composés croît avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle.
- D'une manière générale, l'introduction d'une chaîne polaire réduit leur toxicité tout en augmentant leur biodégradabilité.
- Pour les composés aromatiques, la biodégradabilité diminue avec le nombre d'atomes d'azote présent dans le cycle. Dans ces conditions, les cations pyridiniums sont plus davantage biodégradables que les cations imidazoliums.
- L'anion a un effet moindre sur la toxicité du liquide ionique avec une exception dans le cas des anions NTF_2^- qui possèdent un impact toxicologique significatif sur l'environnement [36].

I.3.6. Avantages des liquides ioniques

- La facilité de récupération du produit par distillation et la stabilisation du catalyseur utilisé.
- Leur non volatilité est mise à profit dans de nombreux processus chimiques, car elle garantit notamment une non-exposition des opérateurs aux vapeurs du solvant.
- Les liquides ioniques possèdent une pression de vapeur nulle aux conditions ambiantes et sont donc non-volatils et permettent d'éviter les problèmes de sécurité et de pollution liée à l'évaporation du solvant.
- Les liquides ioniques sont des bons solvants pour les sels et sont miscibles dans d'autres solvants. Le produit organique de la réaction peut facilement être extrait des liquides ioniques dans lesquels sont présents les catalyseurs. Le catalyseur peut

être ainsi être séparé des produits et réutilisé. Bien que l'extraction nécessite l'utilisation d'un solvant organique, le procédé de réutilisation du catalyseur et du solvant reste bénéfique pour l'environnement. De plus, une distillation peut aussi permettre de recueillir le produit.

- Ils sont généralement stables et résistant à la chaleur jusqu'à 300C, une large gamme de températures, jusqu'à 200C. La conductivité électrique de ces composés est très élevée.

I.3.7. Applications des liquides ioniques

Les liquides ioniques représentent une véritable possibilité de développement industriel pour un bon nombre d'applications (figure I.4). Au-delà des perspectives qu'ils offrent pour la synthèse, l'électrochimie ou certaines technologies énergétiques telles que les batteries, les piles à combustible, les supercondensateurs, ils ont déjà montré une faisabilité industrielle dans certains secteurs.

De nombreux chercheurs ont tenté de mettre en évidence l'intérêt des liquides ioniques dans le domaine des procédés de l'analyse et plus particulièrement dans les sciences séparatives: l'extraction liquide-liquide, la chromatographie en phase liquide et gazeuse, et l'électrophorèse capillaire.

Les premières applications des liquides ioniques à l'extraction des métaux lourds ont porté sur l'extraction des ions Sr^{2+} par les éthers couronnes comme extractant [37,38] puis, d'autres études ont été réalisées sur l'extraction des ions Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+} , $Pt(IV)$, Pd^{2+} [39-42].

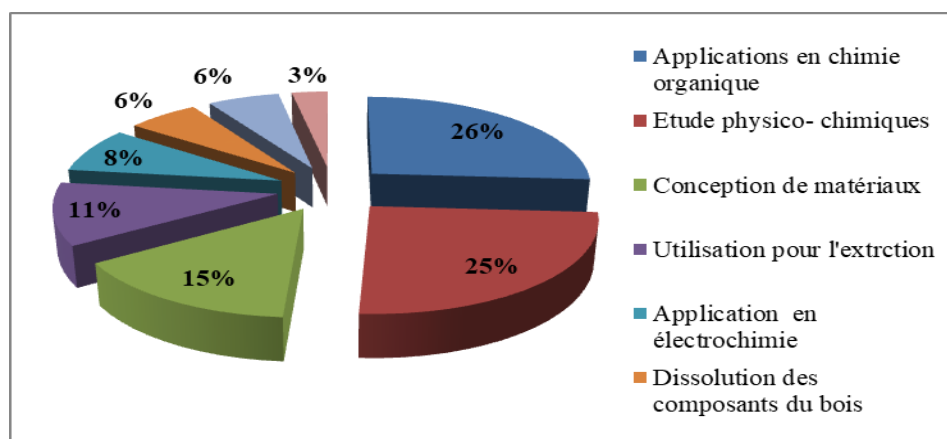


Figure I.6: Principaux champs d'applications des liquides ioniques en chimie.

➤ Applications dans le domaine des procédés de séparation

L'application des liquides ioniques dans les procédés de séparation des ions métalliques, a émergé grâce à leurs propriétés uniques telles que : leur viscosité modulable, leur tension de vapeur négligeable, leur bonne stabilité thermique et leur miscibilité avec l'eau et les solvants organiques usuels. Ils se révèlent, par ailleurs, d'excellents agents d'extraction pour divers cations métalliques et composés organiques. Ces LI précèdent, commencent à trouver des utilisations originales dans divers secteurs des sciences séparatives à savoir : l'extraction, les techniques chromatographiques et l'électrophorèse capillaire [43-47].

Parmi les liquides ioniques l'Aliquat 336 a été appliqué comme extractant dans l'industrie minière, il n'est pas surprenant que de nombreuses études portent sur l'évaluation de sa capacité d'extraction vis-à-vis de l'uranium, du thorium et de plusieurs lanthanides [48,49].

Une étude dans les années 1960, Seeley et Crouse [50] ont souligné les performances améliorées de l'Aliquat 336 en tant qu'échangeur d'ions pour l'élimination de différentes espèces métalliques des solutions d'acide chlorhydrique par rapport aux extractants d'amines utilisés comme l'Alamine 336 ou l'Amberlite LA-1.

Nayel (2010) [51] a présenté une séparation de Co(II) et de Ni(II) à partir de solutions d'acide sulfurique à l'aide d'un liquide ionique à base d'Aliquat 336 dissous dans le kérosène. De plus, l'Aliquat 336 pourrait être appliqué efficacement pour la récupération du Co et du Ni des batteries Ni-MH usagées.

D'autres exemples de différents liquides ioniques utilisés dans les procédés de séparation des ions métalliques sont illustrés dans le tableau I.4.

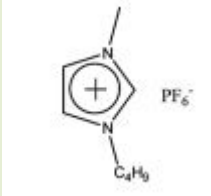
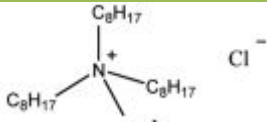
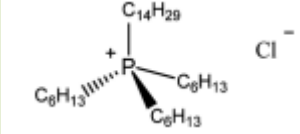
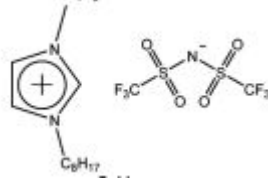
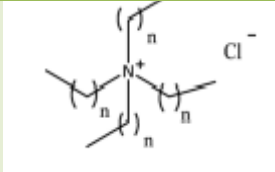
Liquide ionique	Structure	Ions métalliques	Références
1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, [bmim][PF₆]		Zn(II), Cd(II), Fe(III) Pb(II), Cd(II), Cu(II) Zn(II), Ag(I) Pb(II), Ni(II), Cu(II)	17 18 38,48 39
Methyltrioctylammonium chloride, [MTOA][Cl]		Zn(II), Cd(II), Fe(III)	18
Trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride, Cyphos1 IL 101, [P6,6,6,14][Cl]		Zn(II), Pd(II) Cr(VI) Fe(III), Ni(II)	31, 32 33 34
1-Octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide, [omim][Tf₂N]		Zn(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II)	41 42
Tricaprylmethylammonium chloride, Aliquat1 336, [A336][Cl]		Zn(II), Co(II), Ni(II), Fe(III) Pt(II)	23 27

Tableau I.4. Quelques exemples de liquides ioniques évalués comme agents d'extraction des métaux.

CHAPITRE II

***Aperçu général sur les
procédés d'extraction
liquide-liquide et du
transport à travers les
membranes d'affinité***

II. Aperçu sur les procédés d'extraction liquide-liquide et du transport à travers les membranes d'affinité

II.1. Introduction

La récupération et la séparation des ions métalliques à l'état de traces est un problème majeur dans le traitement des minerais, des équipements usés et des effluents industriels. Parmi les méthodes de traitement appropriées pour leur récupération, l'extraction liquide-liquide et les techniques membranaires sont les plus efficaces car elles permettent de séparer, de concentrer et de récupérer la plupart des métaux stratégiques, rares et critiques. L'utilisation, ces dernières années, de liquides ioniques (LI) comme agents d'extraction des ions métalliques moins toxiques, moins inflammables et moins polluants a donné un intérêt grandissant ces deux techniques à l'échelle industrielle.

II.2. Principes de l'extraction liquide-liquide d'ions métalliques

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

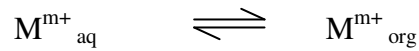
II.2.1. Définition

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est une technique qui permet de réaliser le transfert d'un ou plusieurs solutés métalliques initialement présents dans une phase aqueuse liquide vers une phase organique non miscible à la précédente. Généralement la phase organique est constituée d'un extractant dissous dans un diluant.

II.2.2. Partage d'un cation métallique entre deux phases

L'extraction liquide-liquide d'un ion métallique est le partage d'une ou plusieurs espèces chimiques à séparer entre deux phases liquides non miscibles. La première phase est généralement une solution aqueuse contenant les ions métalliques à extraire et la deuxième phase est un diluant organique dans lequel est dissoute une molécule organique appelée extractant.

Dans le cas d'un cation métallique M^{m+} , le partage entre deux solvants non miscibles tels qu'une phase aqueuse et une phase organique est décrit par l'équilibre :



Auquel correspond la constante de partage P :

$$P = \frac{a_{org}}{a_{aq}} = \frac{C_{org}\gamma_{org}}{C_{aq}\gamma_{aq}}$$

Où a est l'activité thermodynamique du sel métallique dans une phase, C sa concentration et γ le coefficient d'activité. P est appelé coefficient de partage.

En solution très diluée, les coefficients d'activité γ sont proches de l'unité et le coefficient de partage peut ainsi être confondu avec le rapport des concentrations. A température constante, le coefficient de partage P est constant.

Dans la pratique, on nommera « coefficient de distribution » de l'élément métallique M , D_M , le rapport des concentrations « analytiques » de M dans les deux phases organique et aqueuse.

$$D = \frac{[M^{m+}]_{tot,org}}{[M^{m+}]_{tot,aq}}$$

Lorsque le cation métallique est présent sous la même forme chimique dans les deux phases, les coefficients de partage P et de distribution D sont égaux. Seul le coefficient de partage a un sens thermodynamique car les coefficients de distribution dépendent de la concentration de toutes les autres espèces ioniques présentes dans le milieu.

II.2.3. Efficacité ou rendement d'extraction

Le pourcentage d'extraction défini par E (%) est la quantité de soluté extraite dans la phase organique par rapport à la quantité initiale de soluté présente dans la phase aqueuse. Il s'exprime par la relation suivante:

$$E\% = \frac{[M^{m+}]_{org}}{[M^{m+}]_{aq,init}} \cdot 100 = \frac{[M^{m+}]_{aq,init} - [M^{m+}]_{aq}}{[M^{m+}]_{aq,init}} \cdot 100$$

Le rendement de réextraction $R(\%)$ du soluté de la phase organique vers une autre phase aqueuse appelée phase de réextraction peut être calculé en utilisant l'équation suivante :

$$R\% = \frac{[M^{m+}]_{aq,réex}}{[M^{m+}]_{aq,init}} \cdot 100$$

où $[M^{m+}]_{aq,réex}$ est la concentration du cation métallique dans la phase aqueuse de réextraction.

II.2.4. Facteur de séparation α_{MN}

Le facteur de séparation entre deux espèces métalliques M et N est défini comme le rapport de leurs coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions. La séparation est d'autant plus efficace que la valeur de α_{MN} est différente de l'unité.

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

Plusieurs études d'extraction par solvant ont été étudiées pour la récupération et la séparation de différents métaux [64-67], ainsi que pour la récupération des terres rares [68] et la séparation sélective de certains métaux toxiques, comme le mercure [69].

II.2.5. Paramètre d'extraction

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

III.2.5.1. Solvant

Le solvant est le milieu organique dans lequel s'effectue la réaction, mais il n'intervient pas dans celle-ci. Le solvant a la capacité de dissoudre d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans se modifier lui-même. Un solvant doit être doté d'une grande inertie chimique, une faible volatilité et une densité suffisamment différente de celle de l'eau, pour permettre une dissolution des composés électriquement neutres et une bonne séparation des phases.

II.2.5.2. Extractants

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

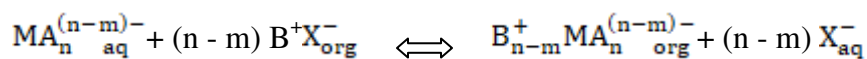
II.2.6. Différents types d'extractions

Il existe plusieurs types d'extractants et l'extraction des ions métalliques se fait selon la nature chimique de l'extractant et de l'ion à extraire. On distingue quatre principaux types d'extraction [70]:

- L'extraction par échange d'anions,
- L'extraction par échange de cations,
- L'extraction par chélation,
- L'extraction par solvatation

II.2.6.1. Extraction par échange d'anions

Les extractants échangeurs d'anions sont principalement des sels d'amines lipophiles protonés ou des ammoniums quaternaires (R_4N^+) tels que le chlorure de trioctylméthylammonium (Aliquat 336) et l'Alamine 336, possédant un caractère basique. Le mécanisme correspondant à ce type d'extractant est communément appelé extraction par échange d'anions.

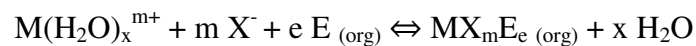
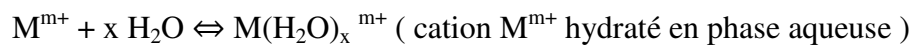


L'extraction par échange d'anions avec des sels d'ammonium quaternaire (SAQ) est largement utilisée dans l'hydrométallurgie des métaux non ferreux et des éléments rares à l'état de trace [71-73].

II.2.6.2.Extraction de cations métalliques par solvation

L'extraction par solvation implique que l'espèce à extraire soit neutre. En effet, dans ce type d'extraction, il n'y a pas d'échange cationique ou anionique. La solvation nécessite que l'extractant soit neutre et ait un ou plusieurs atomes donneurs d'électrons (O, N, S et P) qui peut impliquer un doublet libre pour former une liaison de coordination avec le cation métallique à extraire. L'espèce extraite se trouve solvatée sous une forme moléculaire électriquement neutre.

Dans le cas d'un extractant E, d'un cation métallique M^{m+} et d'un anion X^- , l'extraction est décrite par l'équilibre suivant :



$X^- = (Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, \text{ etc}).$

La constante d'équilibre K_{ex} de l'extraction de M^{m+} et le coefficient de distribution D de M^{m+} sont :

$$K_{ex} = [MX_m E_{e (org)}] / [M(H_2O)_x^{m+}] [X^-]^m [E_{(org)}]^e$$

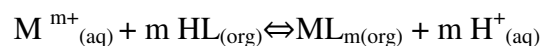
De ces deux équilibres, l'expression du coefficient de distribution D s'écrit:

$$DM = [MX_m E_{e (org)}] / [M^{m+}] = K_{ex} [X^-]^m [E_{(org)}]^e$$

$$\log D = \log K_e + m \log [X^-] + e \log [E]_{(org)}$$

II.2.6.3. Extraction de cations métalliques par échange de cations

L'extraction par échange de cations est basée sur l'échange de protons H^+ d'un extractant acide (HL) avec le cation métallique M^{m+} de la phase aqueuse pour former un complexe soluble dans la phase organique selon l'équation :



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

II.2.6.4. Extraction de cations métalliques par chélation

Dans un système d'extraction par chélation, l'extractant fonctionne à la fois comme échangeur de cation et comme agents solvatants, elle possède donc, d'une part, un groupe fonctionnel acide faible OH ou SH et d'autre part, un atome donneur d'électrons. Ces deux propriétés permettent à l'extractant de saturer à la fois les électrovalences et les sites de coordination du métal. Les métaux extraits sont ceux qui présentent une grande aptitude à l'hydrolyse.

Parmi ces extractants, on peut citer les polyols, les hydroxyquinoline et les composés acides β -dicarbonylés qui ont trouvé des applications en hydrométallurgie, particulièrement la famille commercialisée, sous le nom (LIX) tels que LIX 64N, LIX 622, LIX 63 employés pour l'extraction du cuivre et du nickel [74, 75].

II.2.7. Application de l'extraction liquide-liquide

L'extraction Liquide-liquide est principalement appliquée lorsque les méthodes de séparation directe telles que la distillation et la cristallisation ne peuvent pas être utilisées ou sont trop coûteuses. L'extraction Liquide-liquide est également utilisée lorsque les composants à séparer sont sensibles à la chaleur (des antibiotiques) ou relativement non volatils (par exemple, des sels minéraux). L'extraction liquide est utilisée dans l'industrie aux fins suivantes :

1. Séparation de systèmes ayant des points d'ébullition similaires (séparation des aromatiques des hydrocarbures aliphatiques) ou élevés (vitamines).
2. Séparation des composés sensibles à la température (acrylates, biotechnologie).
3. Séparation de mélanges azéotropiques (extraction d'acide acétique ou formique à partir de milieux aqueux en utilisant, par exemple, le méthyl tert-butyl éther (MTBE) comme solvant.

4. Extraction de composés organiques à partir de solutions salines (caprolactame).
5. Extraction de sels de solutions de polymères (résines cétoniques, polyols).
6. Extraction de sels métalliques à partir de minerais à faible teneur et des eaux usées.
7. Valorisation des combustibles nucléaires (procédé Purex).

II.3. Généralités sur les procédés d'extraction par membranes

II.3.1. Introduction

Le développement des membranes joue un rôle important dans la recherche de nouvelles techniques de séparation. Cette technologie membranaire est devenue une véritable technologie de séparation ces dernières décennies. Sa force principale est le fait que cela fonctionne sans ajout de produits chimiques, avec une consommation d'énergie relativement faible et une mise œuvre facile. Les techniques membranaires trouvent des applications dans les industries chimiques, pharmaceutiques et alimentaires et dans et la production de l'eau potable et le traitement des eaux usées.

II.3.2. Systèmes de séparation à membrane

➤ Définition

Une membrane peut être définie comme une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur qui, sous l'effet d'une force de transport (physique ou chimique), permet le passage ou l'interdiction de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare (figure II.1).

La séparation des constituants résulte de la différence entre leurs vitesses de transport. Celles-ci sont déterminées par les forces conductrices telles que les gradients de pression, de concentration, de potentiel électrique ou de température ainsi que par la mobilité du composé dans la matrice de la membrane [76].

Une telle membrane peut être homogène ou hétérogène, symétrique ou asymétrique, solide ou liquide et composée de matière organique ou inorganique. Elle peut être chargée ou neutre, ou encore possédant des groupements fonctionnels capables de complexer spécifiquement certaines espèces.

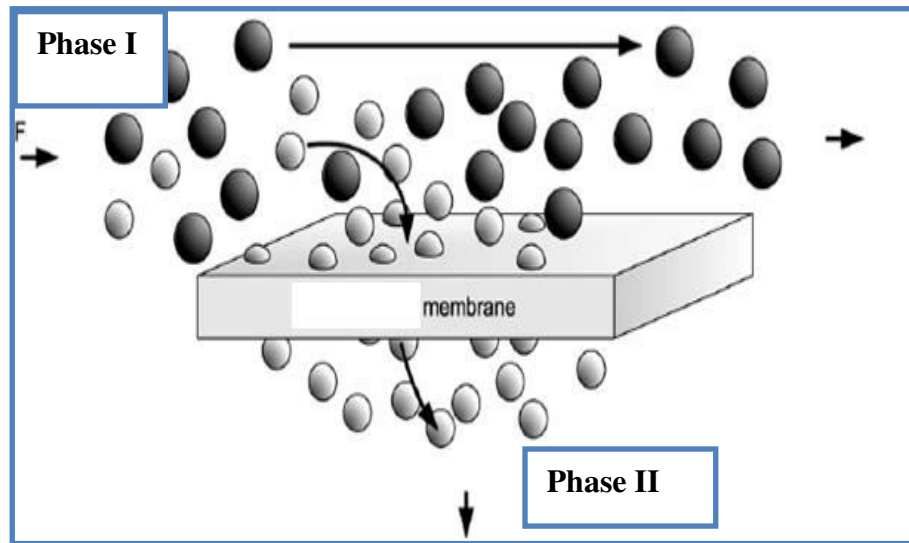


Figure II.1:Schéma d'une membrane sélective.

II.3.3. Classification des membranes

Les membranes peuvent être fabriquées à partir de divers matériaux organique ou minéral et de structure (figure II.2) qui forment plusieurs possibilités de configuration et de classification. Il existe différents procédés de séparation sur membranes qui peuvent être, par exemple, regroupés en fonction des forces de transfert mises en œuvre.

La classification des membranes tient compte des critères suivants :

- Les mécanismes de fonctionnement et les propriétés de transfert qu'elles induisent,
- La géométrie,
- La morphologie (structure),
- La nature du matériau : organique ou minérale.

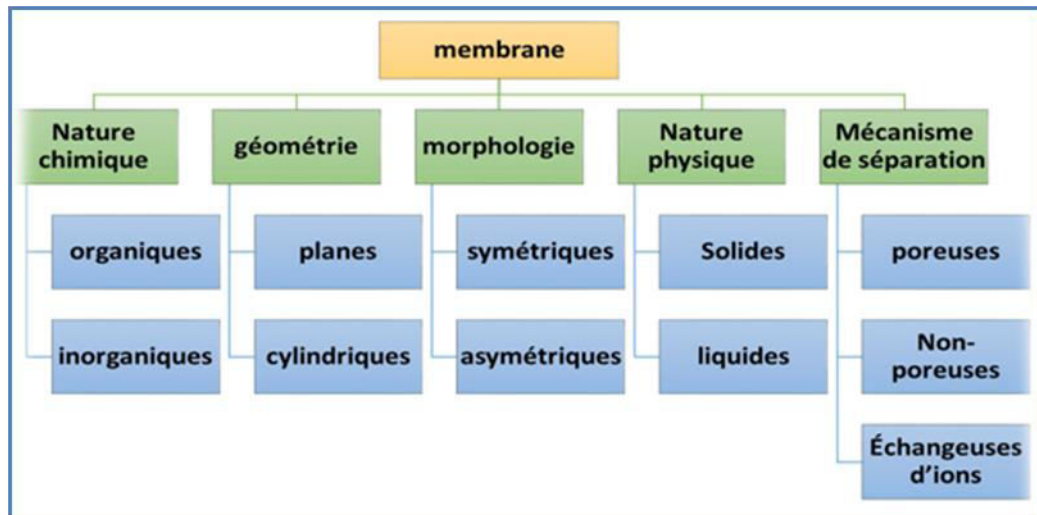


Figure. II.2 : Schéma de la classification des membranes.

On distingue ainsi trois grandes familles :

- 1- Membranes échangeuses d'ions,
- 2- Membranes poreuses (neutres ou chargées),
- 3- Membranes d'affinité (liquides et polymériques),

Dans ce manuscrit, nous décrirons ce dernier type de membrane qui fait l'objet de notre travail.

II.3.4. Membranes liquides

Parmi les procédés membranaires mis au point ces dernières décennies, les membranes liquides paraissent plus intéressantes pour le traitement de solutions hydrométallurgiques : elles permettent de combiner à la fois, les avantages de l'extraction liquide-liquide et ceux des autres procédés membranaires (ultrafiltration, électrodialyse, l'osmose inverse, etc.).

Elles opèrent en même temps, une séparation et une concentration avec une faible consommation d'énergie et un faible coût de réalisation [77,78].

Dans le domaine de la séparation sélective, les membranes liquides ont été proposées pour la récupération et la concentration de nombreux métaux à l'état de traces : uranium [79], cuivre [80] et la séparation du zinc et cadmium [81-83].

II.3.4.1. Différents types de membranes liquides

Suivant la méthode utilisée pour stabiliser un liquide organique entre deux phases aqueuses, on distingue trois catégories essentielles de membranes liquides : les membranes liquides à émulsion (MLE) [84-87], les membranes liquides supportées (MLS) [88-90] et les membranes liquides volumiques (MLV) [91-95].

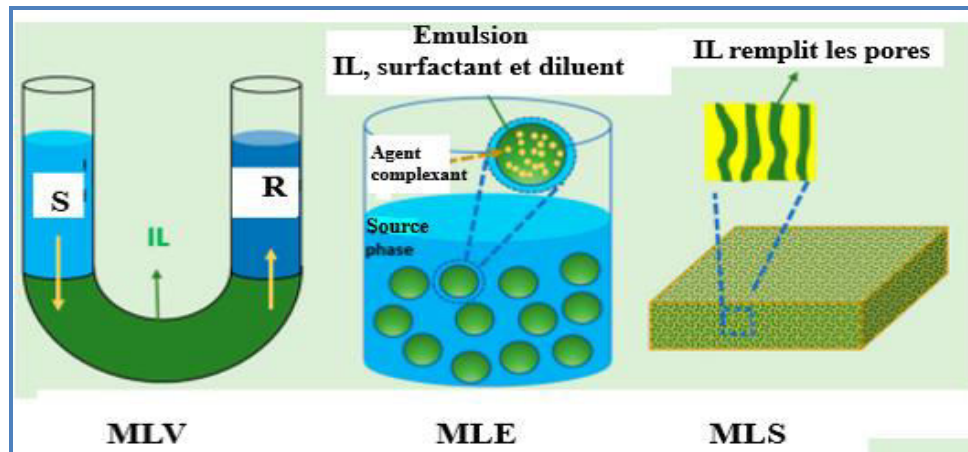


Figure. II.3 : Les différents types de membranes liquides (ML).

II.3.4.1.1. Membranes liquides épaisses ou volumiques (MLV)

Le système de transport à travers une membrane liquide volumique (MLV) est constitué de la MLV qui est une solution organique contenant l'extractant séparant deux phases aqueuses source et réceptrice (figure II.4). Ce type de membrane liquide est utilisé à l'échelle du laboratoire dans le but de tester de nouveaux procédés de séparation ou bien d'améliorer l'efficacité des systèmes existants. Les MLV ont été très utilisées dans des études de pré-concentration et de séparation d'ions métalliques [96-102].

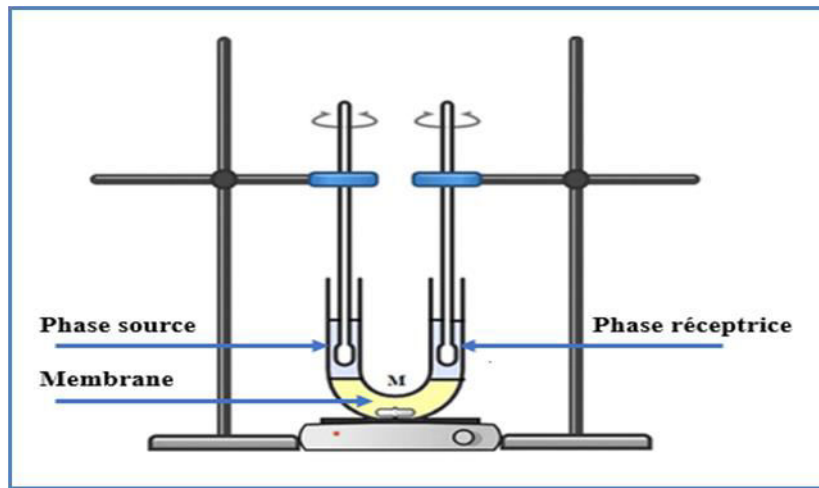


Figure II.4: Schéma de la cellule de transport à travers une MLV.

Parmi ces études, nous citerons les travaux sur la récupération des ions de Bi(III) par le Cyanex 301 à partir d'un milieu HNO_3 réalisés par Yamini et coll [99] et les travaux effectués dans notre laboratoire en utilisant ce type de membrane (MLV) pour la récupération du chrome(VI) par le triphénylphosphine (TPP) à partir d'un milieu sulfochromique ($\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$). Il ressort que le TPP est un ligand-transporteur très efficace pour le transport de Cr(VI) et présente une vitesse de transport très élevée [103,104].

II.3.4.1.2. Membrane liquide à émulsion (MLE)

La technique à membrane liquide à émulsion (MLE) a été inventée par Li en 1968. Une membrane MLE est constituée d'une émulsion enrobant la phase de récupération que l'on met en contact avec une phase d'alimentation (figure II.5). Les MLE ont été surtout utilisées pour éliminer des composés organiques et des ions métalliques toxiques des eaux usées industrielles [105-108]. En 1986, la méthode a été employée avec succès pour éliminer le zinc des eaux usées de l'industrie de la fibre [109]. La MLE constitue une technique alternative à l'extraction liquide-liquide très attractive en hydrométallurgie [110,111].

Les MLE se présentent sous forme de plusieurs gouttelettes fines en contact avec la phase d'alimentation et permettent des taux de transfert de masse très élevés [112,113, 114]

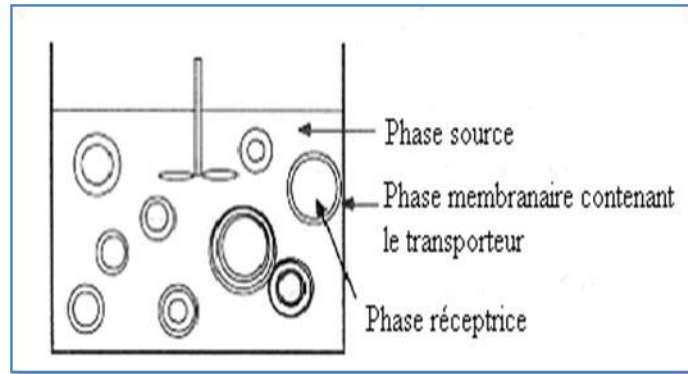


Figure II.5. Schéma de la cellule de transport à travers une MLE.

II.3.4.1.3. Membranes liquides supportées (MLS)

Les membranes liquides supportées (MLS) sont composées d'un support polymère microporeux inerte où les pores sont imprégnés par un solvant organique, immiscible à l'eau, contenant un ligand hydrophobe adéquat comme transporteur. En plus des avantages habituels que présentent les membranes liquides (faible consommation d'énergie, extraction et réextraction simultanées de l'espèce à extraire), les MLS ne nécessitent pas de grands volumes de solvant puisque le transporteur est incorporé dans les pores du support de la MLS [115] (figure II.6).

La membrane liquide supportée a été rapportée pour la première fois par Scholander [116], dans le transport de l'oxygène en utilisant une solution aqueuse d'hémoglobine supportée dans des films minces d'acétate de cellulose.

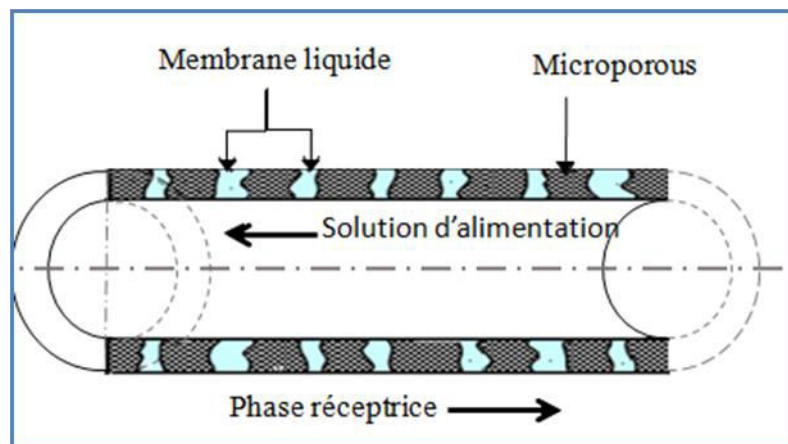


Figure II.6: Membrane liquide supportée (MLS).

II.3.4.1.3.a. Différentes composantes d'une MLS

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

➤ Support

Le support poreux d'une MLS joue un rôle important dans la perméabilité et la stabilité de la membrane. Le support polymère idéal doit avoir une porosité élevée et des pores de taille homogène et petite. Étant donné que le soluté n'est transporté qu'à travers les pores imprégnés de solution organique, une porosité élevée signifie une grande surface efficace pour le transfert de masse.

La porosité des membranes commerciales peut atteindre 75 % dans le cas des membranes en polypropylène Accurel et des membranes Durapore en difluorure de polyvinylidène. L'augmentation de l'épaisseur du support polymérique impliquera une augmentation de la résistance à la diffusion, et se traduira par une diminution de la perméabilité, Cependant, un support trop mince peut conduire à une instabilité rapide de la membrane liquide [117, 69]

➤ Solvant

Le solvant organique est le composant majeur de la membrane liquide. Il constitue le diluant dans lequel est dissous le transporteur. Les propriétés de celui-ci influencent à la fois sur la stabilité de la membrane et la vitesse de transport du soluté. Ainsi, le choix de solvant organique à utiliser dans un procédé d'extraction peut être un paramètre clé qui affectera l'efficacité du procédé.

La viscosité de la membrane liquide est un facteur important pour déterminer la vitesse de diffusion du complexe à travers la membrane. En général, de faibles viscosités de la membrane liquide améliorent la perméabilité et diminuent la stabilité des MLS et l'augmentation de la solubilité du solvant dans l'eau diminue la durée de vie de la MLS [118]. Les solvants moins visqueux comme les solvants aromatiques, offrent une perméabilité très élevée et une faible stabilité aux MLS [119-122].

➤ **Transporteur**

Le transporteur est une substance organique active responsable du transfert d'un ou plusieurs solutés d'une phase à l'autre. Le choix de du transporteur comme agent d'extraction est d'une importance primordiale dans le développement d'un système de membrane liquide approprié pour un ion métallique spécifique.

Les extractant les plus utilisés en hydrométallurgie sont classés en trois catégories, selon les propriétés de leurs groupements fonctionnels :

- Les transporteurs acides,
- Les transporteurs basiques,
- Les transporteurs neutres.

II.3.4.1.3. b. Instabilité des membranes liquides supportées

Les membranes liquides supportées ont été généralement utilisées dans l'extraction des ions métalliques en raison de leur sélectivité, de leur faible coût et de leur faible énergie. Cependant, dans certains cas, les applications des membranes liquides supportées ont été limitées en raison de problèmes d'instabilité. Les problèmes de dégradation les plus courants sont les suivants :

- Dissolution des espèces des phases : source, réceptrice et de la phase organique -membranaire.
- Le mouillage régulier des pores dans le support membranaire par les solutions donneuses et réceptrices provoquant l'élimination du support et du diluant remplissant les pores de la membrane solide.
- L'obstruction des pores membranaires par la précipitation de complexe.
- Formation d'émulsion dans la phase organique.
- Épaisseur du support solide et le diamètre de ses pores.
- Débit des solutions des phases source et réceptrice, plus la vitesse d'agitation est faible, plus la durée de vie des membranes liquides supportées est longue en raison de la faible force de cisaillement.

Malgré ses attraits, la technique des membranes liquides supportées n'a pas été largement utilisée dans l'industrie, principalement en raison de la faible stabilité de ces membranes et de la courte durée de vie. Danesi et coll. [123] ont déjà souligné que l'instabilité des MLS est due à la perte de molécules d'extractant et/ou de solvant organique

de la phase membranaire, ce qui affecte de la même manière le débit et la durée de vie de la membrane.

Beaucoup d'efforts ont été fournis ces dernières années pour trouver les remèdes à l'instabilité des membranes liquides supportées, plusieurs solutions ont été proposées pour augmenter la stabilité des MLS, tels que : l'application d'une mince couche de polymère par la technique de polymérisation interfaciale [124-126] ou la gélification de la solution membranaire dans les pores, par une mince couche de gel [127,128].

II.3.4.1.3.c. Application des membranes liquides supportées

Selon la nature du soluté à extraire, les domaines d'applications de cette technique de séparation peuvent être différenciés en séparation biologiques, élimination et pré-concentration des contaminants organiques, ainsi que la séparation et la récupération des métaux et des oxo-anions.

Gyves et Rodríguez [129] ont fait une étude complète sur l'application des membranes liquides supportées pour la séparation et la concentration sélectives d'ions métalliques toxiques et précieux en étudiant le mécanisme de transport ainsi que l'efficacité de la membrane MLS (perméabilité, sélectivité, stabilité).

López et coll [130] ont présenté aussi un aperçu sur la spéciation et la récupération des métaux à l'état de traces dans les eaux naturelles en utilisant des membranes liquides supportées.

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

Types de membrane	Extractant	Ions	Références
Membranes liquides supportées (MLS)	TEA	Cr(III)	[131]
	Lasalocide A	Cr(III)	[132]
	TBP		
	D2EHPA	Cd(II)	[133]
	LIX 84-I	Cu/Zn/Co/Ni	[134]
	TOPS-99	Zn/Co ; Zn/Ni	
	Cyanex 272	Co/Ni	
	Cyanex 272	Co/Li	[135]
	Aliquat 336, Kelex 100 LIX 54	Cd(II)	[136]
	Aliquat 336	Cd(II)/Zn(II)	[137]
	Aliquat 336	Cd(II)	[138]
	Aliquat 336	Pt(IV)	[139]
	Aliquat 336	Rh(III)	[140]
	Cyanex 471	Pd/Pt	[141]
	Aliquat 336	Pd(II)/Pt(IV)	
	Thiacalix[4]arene	Au(III), Pd(II),Pt(IV)	[142]
	Alamine 336	Cu(II), Ni(II), Fe(III)	[143]
	Aliquat 336	V(V)	[144]
	LIX 84	Cu(II), Zn(II)	[145]
	Alamine 336	Mo(VI)	[146]

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

L'instabilité des membranes liquides supportées et par conséquent leur durée de vie limitée, constitue le principal handicap qui empêche les possibilités de leurs applications à l'échelle industrielle.

Le moyen le plus utilisé ces dernières années, pour surmonter les problèmes d'instabilité des MLS, est la conception de nouvelles membranes d'affinité stables dites membranes polymères à inclusion (PIM) ou membranes polymères plastifiées (MPP). Ces membranes présentent une efficacité comparable aux membranes liquides supportées et une stabilité nettement plus accrue que les MLS.

II.3.5. Membrane polymère à inclusion (MPI)

Le concept des MPI est apparu pour la première fois il y a 50 ans, il a reçu plusieurs noms tels que polymère liquide, polymère plastifié, support à site fixe ou membrane polymère par solvant [147]. Plus tard, en 1987, Sugiura et coll [148] ont été les premiers à nommer ce type de membrane par membrane polymère à inclusion MPI. Les MPI ont été utilisés dans nombreuses applications différentes car elles présentent une excellente stabilité et des propriétés mécaniques adéquates. Elles sont économiquement fiables et empêchent également l'utilisation de quantités élevées de composés toxiques, ce qui en fait une alternative respectueuse de l'environnement [149].

II.3.5.1. Composants des membranes polymères à inclusion

Les propriétés des membranes dépendent fondamentalement des matériaux qui les composent et de leur structure. Le choix de ces composants joue un rôle clé dans la sélectivité de la séparation et la stabilité de la membrane.

Le transport à travers la membrane est effectué avec les agents d'extraction ou de support. Les caractéristiques souhaitables pour les supports utilisés dans un système de membrane polymère sont analogues à celles mentionnées en relation avec les membranes liquides. Ainsi, les principaux supports commerciaux utilisés dans les systèmes MPI sont également ceux mentionnés ci-dessous.

II.3.5.1.1. Les polymères

Les polymères sont des structures formées par des répétitions d'unités de base appelées monomères qui assurent la stabilité mécanique et forment la chaîne polymère à longue chaîne et à poids moléculaire élevé. Ils ont des propriétés très variées et le polymère doit être choisi en fonction de l'application et des besoins de stabilité chimique, mécanique et thermique, de flexibilité, de coût, etc. [147].

Le triacétate de cellulose (TAC) et le chlorure de polyvinyle (PVC) ont été principalement les deux polymères plus utilisés dans la plupart des travaux de membrane polymère à inclusion réalisés jusqu'à présent [150]. Les deux polymères permettent de préparer un film mince à partir d'un procédé relativement simple qui repose sur sa dissolution avec un solvant organique.

D'autres polymères de base ont été testés, tels que les dérivés de la cellulose (c'est-à-dire l'acétate propionate de cellulose (CAP), l'acétate butyrate de cellulose (CAB) et le tributyrate de cellulose (CTB). Gardner et coll [151] ont comparé les différents dérivés de la cellulose en termes de résistance à l'hydrolyse dans des conditions alcalines ou acides, trouvant que la résistance à l'hydrolyse était améliorée avec une augmentation de la chaîne alkyle, bien que le transport à travers la membrane diminue. Par ailleurs, Ocampo et coll [152], ont testé différentes MPI basées sur le CAP, le CAB et l'acétate de hydrogénophthalate de cellulose (CAH) en tant que polymères, ils ont constaté que les MPI à base de triacétate de cellulose (TAC) présentent une bonne conductivité, une résistance mécanique et une stabilité chimique élevée.

De plus, récemment, certaines MPI ont été préparées en utilisant de poly (fluorure de vinylidène-co-tétrafluoroéthylène) (PVDF-TFE) [153,154] ou du poly (fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) (PVDF-HFP) [155,156] comme polymères de base. Le PVDF est un fluoropolymère thermoplastique qui présente une bonne résistance chimique, en raison de l'absence de groupes fonctionnels réactifs et une excellente stabilité thermique et mécanique. Tous ces avantages en ont fait un polymère de base attractif pour les préparations des MPI [157].

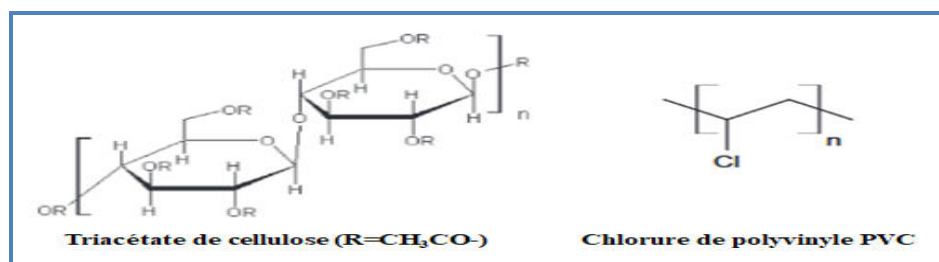


Figure II.7. Structures chimiques des polymères utilisés pour préparer les MPI.

Comme on peut le voir sur la figure II.7, le TAC est un polymère polaire avec un certain nombre de groupes hydroxyle et acétyle capables de former des liaisons par des liaisons hydrogène. En revanche, la liaison C-Cl du PVC est relativement polaire et est

dominée par des forces de diffusion non spécifiques. Ainsi, le PVC est un polymère amorphe avec un faible degré de cristallisation, tandis que le TAC est hautement cristallin.

Dans certaines études, il a été observé que la nature cristalline et la polarité du polymère TAC peuvent le rendre incompatible avec des concentrations élevées de supports hydrophobes non polaires. Gherrou et coll [158] ont constaté que le TAC s'est cristallisé à l'intérieur de la membrane et, par conséquent, il n'y a pas de transport d'ions métalliques à des concentrations plus élevées en extractant.

II.3.5.1.2. Plastifiants

Les plastifiants sont des composés utilisés dans les polymères, qui augmentent la plasticité ou la fluidité des matériaux auxquels ils sont ajoutés. Ils sont utilisés pour assurer la flexibilité et pour éviter la fragilité et la fissuration des membranes, Cependant, dans d'autres cas, l'ajoute d'un plastifiant a entraîné une amélioration de l'efficacité du transport car il est bien connu que les plastifiants sont non seulement utiles pour séparer les chaînes du polymère et assouplir la membrane finale, mais aussi pour créer des voies entre les deux interfaces de la membrane à travers lesquelles les espèces peuvent diffuser [159].

D'autres exemples de plastifiants avec les paramètres physico-chimiques correspondants sont présentés dans le tableau II.2.

Plastifiants	Constante diélectrique	Viscosité 25°C
NPPE 2-nitrophenylpentyl ether	24	7.58
DEHA bis-(2-ethylhexyl) adipate	5	13.7
DBP dibutylphthalate	6.58	16.6
DBS dibutylsebacate	4.54	9.5
TEHP tris-(2-ethylhexyl) phosphate	4.8	13.1
TBEP tris-(2-butoxyethyl) phosphate	8.7	–
FP2- NPE 2-fluorophenyl 2-nitrophenyl ether	50	13
DOP dioctylphthalate	5.22	40.4
TBP tributylphosphate	8.34	3.32
NPOT 2-nitrophenyl octanoate	5.88	–

Tableau II.2: Paramètres physico-chimiques de certains plastifiants MPI.

Comme on peut constater, les plastifiants sont généralement des composés organiques contenant un squelette alkyle hydrophobe avec un ou plusieurs groupes polaires. L'équilibre entre les parties polaires et non polaires des plastifiants est un facteur important affectant la membrane. D'une part, une augmentation de la longueur des chaînes alkyle augmente la viscosité et l'hydrophobie du plastifiant et rend le transport difficile. En revanche, si le nombre de groupements polaires augmente, l'hydrophilie du plastifiant augmente également, ce qui le rend moins efficace si les limites de solubilité au sein de la matrice polymérique sont dépassées.

Un autre paramètre qui affecte la vitesse de transport à travers les membranes est la viscosité du plastifiant. Il existe plusieurs études qui montrent une corrélation linéaire entre la viscosité du plastifiant et les flux de transport des ions métalliques. Kozłowski et Walkowiak [160] ont observé une corrélation linéaire entre la viscosité du plastifiant et le flux de chrome à travers des membranes polymères contenant de la trioctylamine comme transporteur.

D'après Sugiura [161], il existe un seuil de concentration pour le plastifiant pour lequel le flux de transport des ions métalliques est maximum. Si la concentration dépasse le seuil, la viscosité du système augmente ce qui défavorise le transport des ions métalliques. Des membranes rigides et fragiles et un effet dit antiplastifiant peuvent être donnés en utilisant une faible concentration en plastifiant. Par contre, un excès provoque sa perte dans les phases aqueuses adjacentes et peut entraîner également une diminution de la résistance mécanique de la membrane.

II.3.5.1.3. Transporteurs

Le Transporteur est généralement un agent complexant ou un échangeur d'ions responsable de la liaison de l'espèce prévu, facilitant son extraction dans la MPI. La performance du système membranaire est fortement liée aux caractéristiques du transporteur. Les caractéristiques générales souhaitables pour les extractants sont énumérées ci-dessous [162] :

- haute sélectivité envers les espèces à transporter.
- cinétique rapide de formation, complexation et décomplexation du complexe sur les interfaces membranaires.

- cinétique rapide de diffusion du complexe transporteur-métal à travers la membrane liquide.
- faible solubilité de l'extractant dans les phases aqueuses.
- stabilité du transporteur et qu'il doit être facilement régénéré.
- propriétés physiques appropriées, telles que la densité, la viscosité, la tension superficielle.
- faible toxicité pour les systèmes biologiques et faible corrosivité.
- prix raisonnable dans les applications industrielles.

Des transporteurs de différentes natures acides, basiques ou neutres ont été utilisés pour assurer le transport et la séparation des ions métalliques. Dans le tableau II.3 sont consignés quelques exemples d'extractants utilisés dans les membranes polymères plastifiés (MPI).

Transporteurs	Ions	Références
Aliquat 336 / Cyphos 101	Cr(VI)	[163]
D2EHPA	Bi(III)	[164]
TOMATS/ TOMAS	Hg(II)	[165]
	Pd(II)	[166]
TOA	Zn(II), Cd(II), Cr(VI)	[160, 167]
TOA/TBP	Bi(III)	[168]
Alkyl imidazoles	Cd(II),Pb(II)	[169]
	Cu(II),Zn(II),Co(II),Ni(II)	[170]
Calixarènes	Au(III), Pb(II), Pt(IV)	[142]
	Hg(II)	[171]
TOMAC	Cr(VI)	[172]
Aliquat 336	Ag(I)	[173]
	V(V)	[174]
Cyphos 101 / Cyphos 104	Rh(III), Ru(III)	[175]

Tableau II.3 : Quelques travaux d'extraction par membranes polymères à inclusion.

II.3.5.2. Stabilité des membranes polymères à inclusion

Plusieurs travaux [176, 177] menés sur l'étude de la stabilité des MLS et des MPI, les chercheurs ont montré que les membranes polymères à inclusion présentent une bonne stabilité et une durée de vie plus longue comparativement aux membranes MLS, ceci est dû principalement à la perte du liquide membranaire dans les phases aqueuses adjacentes dans le cas des MLS.

Kim et coll [176] ont étudié la stabilité des deux types de membranes dans les mêmes conditions en utilisant le TAC, le 2-NPOE et un extractant macrocyclique, une diminution de rendement de transport a été enregistrée et la mise en évidence d'une perte de matière après 15 jours de fonctionnement pour la membrane MLS.

En revanche, dans une autre étude [146], ils ont enregistré une nette perte de matière organique après 48 heures d'utilisation dans les MLS, cette stabilité a été également observée plus élevée dans le cas des MPI contenant de l'Aliquat 336 comme transporteur. Les membranes polymériques sont stables pendant 30 jours comparativement aux MLS qui ne sont stables que pendant 7 jours de transport.

Comme on peut le constater d'après d'autres travaux [177,178], les membranes polymériques ont une durée de vie moyenne entre 10 et 30 jours, bien qu'il existe des systèmes qui permettent leur utilisation jusqu'à 100 jours [179]. De plus, d'autres auteurs [180,181] ont vérifié la stabilité de la membrane en étudiant la reproductibilité du flux du système pendant 5 à 6 jours et ils ont remarqué qu'il n'y a pas de variations significatives entre les différentes mesures. En général, les MPI sont très résistantes à la perte d'extractant ou de plastifiant.

Argiropoulos et coll [182] ont étudié l'influence du pH ou de la force ionique de la phase réceptrice sur la stabilité de la membrane polymérique. Ils ont constaté une perte de l'extractant dans une membrane préparée avec le PVC comme polymère de base immergée dans de l'eau distillée pendant 10 jours, mais cette perte devient négligeable lorsque l'eau est remplacée par HCl à 2,5 M.

II.3.5.3. Applications des membranes polymères à inclusion

Plusieurs études ont été trouvées dans la littérature dans lesquelles des systèmes de membranes polymères sont utilisés pour transporter différentes espèces organiques, telles que l'acide lactique [183] et de petites molécules de glucides [184]. O'rouke [185] il a rassemblé les travaux les plus remarquables dans lesquels un système MPI a été utilisé pour effectuer la séparation des composés organiques. Gardner et ses collègues [186] ont étudié le transport de différents anions et oxoanions à travers une membrane polymère en utilisant le bis (pyridylméthyl) amine comme extractant.

Póspiech et Walkowiak [187] ont étudié un système MPI (CTA+ trioctylamine et triisooctylamine comme extractant et le 2-NPPE comme plastifiant) pour effectuer la séparation de Cu(II), Co(II) et de Ni(II) en milieu chlorure et une diminution du débit dans le sens Cu(II) > Co(II) > Ni(II) a été observée.

Fontàs et ses collaborateurs [142], pour leur part, ont réalisé l'étude du transport de Pt(VI) à partir de milieu chlorure à travers les MLS et les MPI en utilisant l'Aliquat 336 comme transporteur. Dans la comparaison des deux systèmes, ils ont remarqué que le transport du métal est plus efficace avec la membrane polymère à inclusion à base de TAC et de 2-NPOE.

Ces mêmes auteurs [188] ont présenté une étude sur le transport de Cd(II) et de Pt(IV) à travers les membranes MPI et MLS, ils ont montré que le transport des ions métalliques est possible avec les deux systèmes lorsque la teneur en extractant dans la membrane est supérieure à une certaine concentration. Au-dessus de cette concentration, il est possible de créer des canaux au sein de la structure de la membrane polymérique à travers lesquels le complexe métal-extractant peut se diffuser

II.3.5.4. Mécanisme de transport associé aux membranes d'affinité

II.3.5.4.1. Description du mécanisme de transport

La membrane liquide est un système constitué d'un transporteur dissout dans un diluant organique séparant deux phases aqueuses I et II.

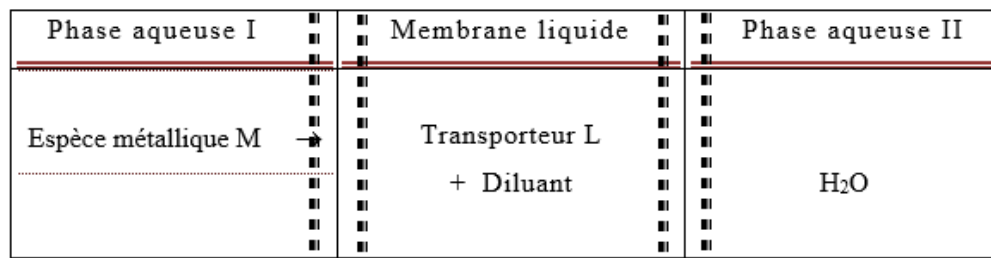


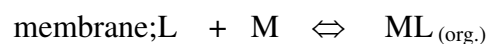
Figure II. 8 : Différentes parties du système « solution-membrane-solution »

La phase aqueuse I appelée phase source contient l'espèce à transporter ; la phase aqueuse II appelée phase réceptrice est constituée le plus souvent d'eau distillée.

Le transport d'un composé est défini comme son transfert de la phase I à la phase II à travers la membrane.

La diffusion d'une espèce M à travers la membrane est facilitée par la présence d'un transporteur L qui joue le rôle de ligand. La diffusion de l'espèce M s'effectue en quatre étapes [122] :

Étape 1: Complexation de l'espèce métallique M à la première interface: phase aqueuse



Étape 2: Diffusion du complexe à travers la membrane ;

Étape 3: Décomplexation de l'espèce à la deuxième interface: membrane-phase aqueuse II et le métal est libéré dans la phase réceptrice.

Étape 4 : Diffusion en retour du transporteur.

II.3.5.4.2. Différent type de transport membranaire

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

$$J = -L \frac{dF}{d x}$$

Avec: F : concentration, température, pression, champ électrique;

L constante, x: distance en mètre

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

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

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

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

S: surface active de la membrane (cm^2);

ΔC : gradient de concentration de M sur l'épaisseur de la membrane;

l: épaisseur de la membrane;

D: coefficient de diffusion dans la membrane;

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

➤ **Transport simple (passif)**

Le transport se fait en accord avec les lois de l'osmose; l'espèce à transporter diffuse de la phase la plus concentrée vers la moins concentrée, autrement dit, dans le sens de son gradient de concentration jusqu'à égalité des concentrations dans les deux phases.

➤ **Transport facilité simple**

Dans ce type de transport, la phase d'alimentation est composée d'une seule espèce chimique et la phase membranaire contient un agent extractant. Le complexe formé diffuse à travers la membrane jusqu'à la deuxième interface où l'espèce est libérée dans la phase réceptrice et le transporteur rétrodiffuse vers la première interface. Le phénomène s'arrête quand la concentration dans les deux phases aqueuses s'égalise

➤ **Transport couplé**

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

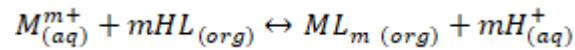
➤ **Co-transport**

Dans ce type de transport, le cation métallique M est accompagné par une autre espèce X de charge opposée, migrant dans le même sens sous forme d'une paire d'ions. L'équilibre suivant est réalisé :



➤ **Contre transport (pompe à pH)**

Dans ce cas, le soluté traverse la membrane dans le sens opposé de l'autre espèce de même charge. Ce type de transport peut être illustré par des transporteurs acides (HL) par échange cation-proton selon l'équilibre suivant :



Le contre transport est utilisé pour récupérer des métaux dans des effluents industriels et dans des eaux usées. La force motrice du transfert est le gradient de pH entre la phase source (alimentation) et la phase réceptrice.

II.4. Rappels bibliographiques sur l'extraction et le transport du bismuth

L'extraction liquide- liquide est l'une des techniques la plus employée pour la récupération du bismuth(III) par différents extractants mais très peu d'études ont porté sur le transport du bismuth à travers les membranes d'affinité. On peut citer quelques travaux réalisés dans ce cadre.

Dans la littérature, une étude de l'extraction liquide-liquide du bismuth(III) [189] par le N-n-hexylaniline a été rapportée, ils ont montré que cette technique nécessite un agent complexant dans l'étude de différents ions métalliques, et qu'il n'y a pas de séparation avec le plomb même s'il est associé au bismuth.

L'extraction et la séparation du l'antimoine(III) du bismuth(III) par l'extraction liquide par solvant a été réalisée à partir de solutions aqueuses acides avec le Cyanex 302 dans le toluène [190].

Le bismuth est extrait quantitativement par le 18 couronne 6 à 0,05 M à partir de l'acide sulfurique à 1M en présence de 0,75 M d'iodure de potassium utilisé comme contre-ion [191].

L'extraction du bismuth(III) des solutions aqueuses a été étudiée par le Cyanex-925 dans le xylène, il a été extrait avec de l'acide nitrique 2 M [192].

Le tri butyle phosphate (TBP) a été utilisé pour l'extraction de Bi(III) à partir d'une solution d'acide chlorhydrique. Les résultats ont montré que les espèces extraites dans la phase organique sont principalement constituées de $\text{BiCl}_3 \cdot x\text{TBP}$ ($x = 2$ ou 3). Un taux de 98,5% du bismuth a été extrait de la solution de lixiviation dans les conditions optimales. De plus, l'oxalate a été exploré en tant qu'agent de séparation par précipitation pour le complexe $\text{BiCl}_3 \cdot x\text{TBP}$, dans lesquels Bi(III) a été extrait sous la forme de $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Le pourcentage de réextraction obtenu est de 99,3% [193].

Yang et coll [194] ont mené une étude sur l'extraction de Bi(III) à partir de l'acide chlorhydrique (HCl) en utilisant le N235 comme agent d'extraction.

D'autres auteurs ont proposé la séparation et l'extraction de Bi(III) à partir de solutions acides ou fortement acides (HCl) en utilisant le Cyanex 925 [195], l'oxyde de tri-n-octylphosphine (TOPO) [196], le 4-n-octylaniline [197], l'acide 2-bromoalcanoïque [198] et le Cyanex 302 [199] en tant qu'agent d'extraction.

L'extraction synergique du bismuth avec des mélanges d'agents d'extraction, le 2-éthylhexylphosphonique, le mono-(2-éthylhexyl) ester et le 2,2-bipyridyle, a été également étudiée [200]. Pour le processus de réextraction, les ions du bismuth, sont toujours réextraits de la phase organique en utilisant différents types d'acides (généralement l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique) ou EDTA pour un traitement ultérieur.

Le bismuth(III) est également extrait complètement à partir de solutions de HCl, H_2SO_4 et HNO_3 en utilisant le trioctylphosphine (TOPO) comme extractant dans le cyclohexane [201].

Une extraction quantitative de Bi(III) à partir de 0,01 M de HCl à 1,5 M de HDEHP [bis (L'acide 2-éthylhexyl) phosphorique] dans le toluène a été rapportée [202]. Le Bi(III) a été également extrait avec le trioctyle de méthylammonium à partir du milieu HNO_3 [203] et avec l'oxyde bromure de méthyle [204]. L'hexa aceto calixarène a été également connu pour extraire le bismuth [205].

Szymanowski [206,207], Kim [208], Dreinsiger [209,210] et Wang [211] ont proposé la séparation du bismuth du cuivre par un extractant solvatant et un échangeur d'ions, en utilisant l'Acorga SBX-50 et un organophosphoré en milieu chlorure.

Velea et coll [212] ont étudié les extractions de Bi, As et Sb par LIX 1104, Cyanex 923 et Acorga SBX-50 dans H_2SO_4 à partir d'un milieu chlorure. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le Cyanex 923 comme extractant.

D'autres auteurs [213,214] ont proposé l'extraction et la séparation de Bi(III) à partir de solutions acides : HCl, HBr, HNO_3 et / ou H_2SO_4 en utilisant le Cyanex 925, le Cyanex 921, le 2-bromoalcanoïque acide et le Cyanex 302 comme extractants.

Kuchekaret coll [215] ont réalisé la séparation du zinc et du bismuth en utilisant de la tri-octylamine comme extractant. Une étude [216] sur le transport du bismuth à travers des membranes liquides à émulsion contenant de la tri-iso-octylamine et du sorbitol en tant qu'extractants et le toluène comme solvant a été également faite.

Yamini et coll [99] ont utilisé dans cette étude l'acide bis(2,4,4-triméthylpentyl) dithiophosphinique (Cyanex 301) comme ligand, dissous dans le tétrachlorure de carbone, très efficace pour le transport d'ions bismuth à travers une membrane liquide volumique. En utilisant 5 M de HNO_3 dans la phase réceptrice, après 2h, la quantité de bismuth transportée à travers cette membrane était de 95 %. La sélectivité et l'efficacité du transport du bismuth à partir d'une solution acide contenant un ion concurrent ont été étudiées. Les résultats ont montré que l'effet d'interférence des différents ions testés était négligeable.

D'autres auteurs ont proposé une étude [217] systématique sur la séparation de Bi(III) et Sb(III) contenus dans des solutions HCl/ H_2SO_4 de Cu(II), en utilisant une membrane MLS à l'aide d'un support microporeux de polyfluorure de vinylidene (PVDF) en utilisant le Cyanex 921. Le taux de récupération de Sb (III) et de Bi(III) était proche de 99%.

Dans une autre étude [218], ils ont proposé l'extraction de Bi(III) par le Cyanex 921 à partir de solutions d'acide H_2SO_4 2M/HCl 0,5M en utilisant deux types de supports MLS: le PVDF (surface hydrophobe) et le PES (surface hydrophile). Ils ont montré que le Bi(III) est extrait sous forme d'un complexe de type $BiCl_3 \cdot 2$ Cyanex 921.



CHAPITRE III

***Techniques
expérimentales***

III. Techniques expérimentales

Ce chapitre présente les différents moyens utilisés pour réaliser les expériences d'extraction liquide-liquide, l'élaboration des membranes ainsi que les dispositifs expérimentaux et les techniques physicochimiques utilisées pour leur analyse.

III.1. Produits chimiques

Les réactifs chimiques utilisés dans les expériences de l'extraction liquide-liquide et dans celles du transport membranaire du bismuth à travers les membranes liquides supportées (MLS) et polymères à inclusion (MPI) développées dans cette étude sont consignés dans le tableau III.1.

Réactif	Masse molaire (g/mole)	Fournisseur
Bi_2O_3	465,96	Biochem
PbCl_2	278,1	Merck
MnCl_2	125,844	Biochem
Sb_2O_3	291,52	Biochem
HCl	36,458	Fluka
HClO_4	100,46	Merck
H_2SO_4	98,079	Fluka
HNO_3	63,01	Fluka
EDTA	292,243	Panreac
Acide tartrique	150,087	Panreac

Tableau III.1: Liste des réactifs chimiques utilisés.

III.2. Solvants

Les caractéristiques des solvants utilisés dans les expériences d'extraction liquide-liquide et pour la préparation des membranes polymères à inclusion et les membranes liquides supportées sont résumées dans le tableau III.2.

Solvant	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Constante diélectrique	Densité (Kg/m ³)	Solubilité dans l'eau (g/L)	Fournisseur
Chloroforme	CHCl ₃	119,38	4,8	1490	insoluble	Panreac
1,2-Dichloroéthane	C ₂ H ₄ Cl ₂	98,96	10,36	1250	insoluble	Merck
Toluène	C ₇ H ₈	92,14	2,4	867	insoluble	Merck
Xylène	C ₈ H ₁₀	106,16	2,57	860	insoluble	Merck
Héptane	C ₇ H ₁₆	100,21	1.92	684	insoluble	Merck

Tableau III.2: Propriétés des solvants organiques utilisés.

III.3. Techniques d'extraction

III.3.1. Procédure Analytique

Les extractions liquide-liquide sont réalisées dans des cellules en verre thermorégulées à 25°C munies d'un agitateur magnétique.

Dans toutes nos expériences, un volume de solvant organique (préalablement lavé à l'eau distillée dans le cas du chloroforme pour lui enlever les produits de stabilisation) chargé en extractant qui est un liquide ionique est mis en contact avec un même volume de solution d'acide chlorhydrique 1M chargée en bismuth de concentrations égales à 5, 10, 15 et 20 mg/L

L'agitation des deux phases est assurée par un agitateur magnétique pendant un temps t correspondant à un maximum d'extraction du bismuth en phase organique. Le temps t d'extraction est déterminé pour chacun des deux liquides ioniques utilisés en tant qu'extractant dans cette étude.

Lorsque l'équilibre est atteint, les deux phases, aqueuse et organique, sont séparées par décantation à l'aide d'une ampoule à décanter par simple gravité. La détermination de la concentration du métal en phase aqueuse s'effectue directement après une dilution adéquate et celle de la phase organique se détermine après une dés extraction du métal par une solution d'acide contenant le même anion minéral. Le bismuth est dosé par la spectrométrie d'absorption atomique.

Après extraction, le rendement d'extraction (E) est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$E = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100$$

C : La concentration initiale du métal.

C₀ : La concentration du métal à l'instant(t).

III.4. Techniques à membranes

Les membranes utilisées dans ce travail sont de deux types : Les membranes liquides supportées (MLS) à base de polypropylène et les membranes polymères à inclusion (MPI) à base de triacétate de cellulose (TAC), ces membranes sont appelées également membranes d'affinité.

- Trois membranes liquides supportées (MLS) commerciales à base de polypropylène, Celgard 2500, Celgard 2400 et Accurel ont été utilisées.
- Des membranes polymères à inclusion (MPI) à base de triacétate de cellulose (TAC), d'un transporteur et d'un plastifiant de différentes compositions ont été préparées.

III.4.1. Membrane polymère à inclusion (MPI)

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

III.4.1.1. Supports polymère des MPI (triacétate de cellulose TAC)

Le triacétate de cellulose (TAC) est utilisé comme matrice polymère pour préparer une membrane polymère à inclusion. Il constitue le support polymère le plus utilisé dans l'élaboration des MPI car il présente de bonnes propriétés mécanique et chimique ainsi que la facilité de sa mise en œuvre. Le TAC utilisé dans ce travail est un produit Flucka présentant une solubilité de 0,1 g dans 10 ml de chloroforme, sa structure chimique est représentée sur la figure III.1.

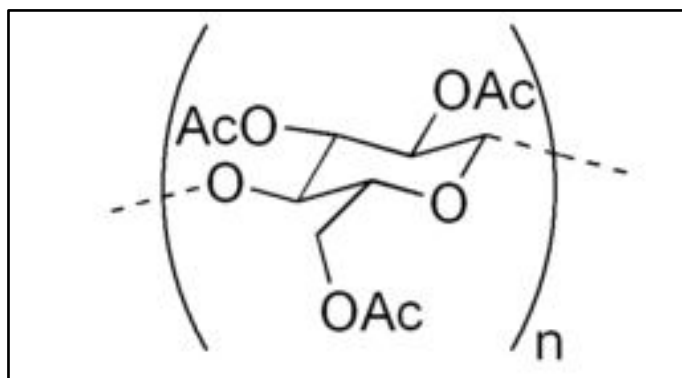


Figure III.1: Formule chimique du triacétate de cellulose (TAC).

III.4.1.2. Transporteurs

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

Dans le cas de notre travail, les transporteurs utilisés sont deux liquides ioniques, le chlorure de trioctylmethylammonium (Aliquat 336) et le chlorure de trihexyl(tetradecyl) phosphonium (THTDPCl) considérés comme des solvants «verts» non dangereux pour l'environnement et possédant de remarquables propriétés d'extraction vis-à-vis des métaux.

III.4.1.2.1. Chlorure de trioctylmethylammonium (Aliquat 336)

Le chlorure de trioctylmethylammonium est un liquide commercialisé sous le nom de Aliquat 336 et de formule $(\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}^+\text{Cl}^-)$ représentée sur la figure III.2, c'est un sel d'ammonium quaternaire, liquide à température ambiante, il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les solvants organiques, il est composé d'un gros cation organique associé à un ion chlorure.

La structure d'ammonium quaternaire possède une charge positive permanente, il permet de former des sels avec des anions sur une large gamme de pH que les amines primaires, secondaires ou tertiaires.

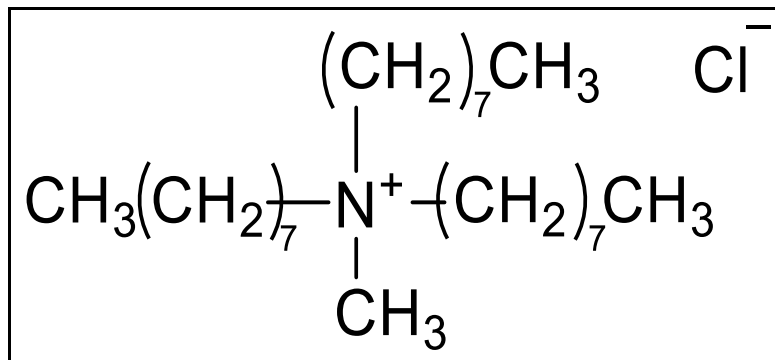


Figure III.2: Formule chimique de l'Aliquat 336.

III.4.1.2.2. Chlorure de trihexyl(tetradecyl)phosphonium (THTDPCI)

Le Chlorure de trihexyl(tetradecyl)phosphonium noté (THTDPCI) de formule brute $\text{C}_{32}\text{H}_{68}\text{PCl}$ est un liquide visqueux non miscible à l'eau qui est également commercialisé sous le nom de Cyphos IL 101.

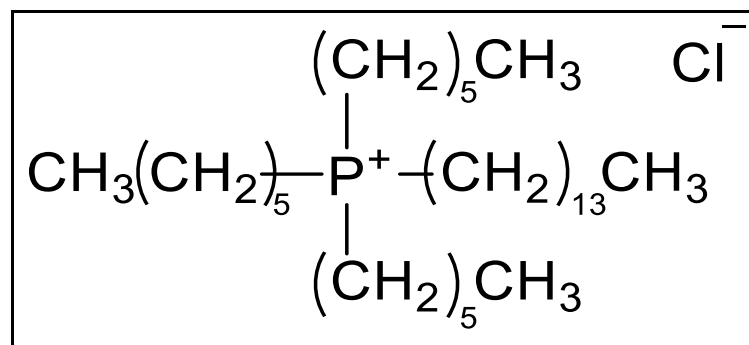


Figure III.3: Formule chimique de THTDPCI.

Les propriétés physico chimiques des deux liquides ioniques THTDPCI et Aliquat 336 sont consignées dans le tableau III. 3.

Propriétés physiques	THTDPCI	Aliquat 336
Aspect	liquide visqueux incolore	liquide visqueux incolore
Formule Moléculaire	C ₃₂ H ₆₈ PCI	C ₂₅ H ₅₄ ClN
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	519.32	404,16
Point d'ébullition	-	225°C
Point de Fusion	-50	-20°C
Viscosité (mPa.s)	1824	1502.04
Solubilité dans l'eau	Insoluble	Insoluble
Fournisseur	Aldrich	Aldrich

Tableau III.3: Propriétés physico-chimiques de THTDPCI et de l'Aliquat 336.

III.4.1.3. Plastifiant

Les plastifiants utilisés sont les polyéthers suivants le 2-nitrophényl octyl éther (NPOE), le dodecylnitro phényl éther (DNPE) et le nitro-phénylhexyl éther (NPHE).

III.4.1.3.1. 2-nitrophényl octyl éther (NPOE)

Le 2-nitrophényl octyl éther (C₁₄H₂₁NO₃) est le plastifiant le plus utilisé pour la conception de membranes d'affinité incorporant un complexant spécifique. Sa formule chimique est représentée sur la figure III.4. C'est un liquide jaunâtre (produit de Fluka) qui a une masse molaire de 251,33 g.mol⁻¹, une viscosité de 11,1 cP et une température d'ébullition de l'ordre de 197-198 °C. Ce solvant est pratiquement le meilleur pour assurer le compromis de stabilité du complexe soluté-transporteur. En effet, sa constante diélectrique élevée ($\epsilon_r = 23,1$) lui permet de solubiliser aisément le transporteur et le complexe soluté-transporteur formé à l'interface phase source-membrane.

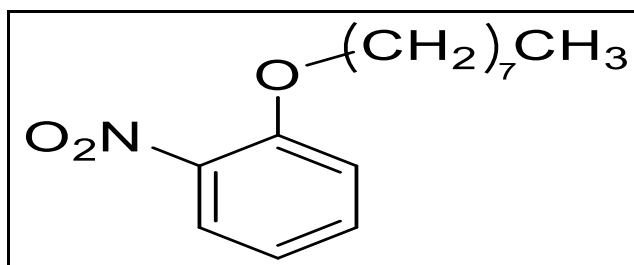


Figure III.4: Formule chimique du 2-nitrophényl octyl éther (2-NPOE).

III.4.1.3.2. Dodecylnitro phényl éther (DNPE)

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

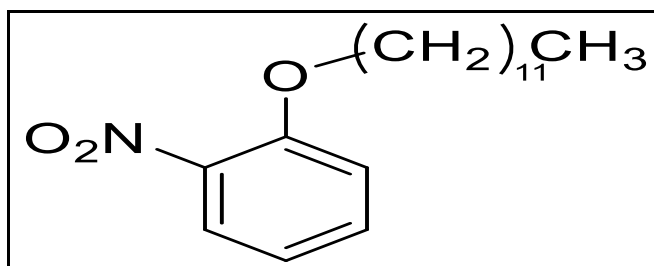


Figure III.5: Formule chimique du dodecylnitro phényl éther (DNPE).

III.4.1.3.3. Nitro-phénylhexyl éther (NPHE)

Le NPHE est un produit de Fluka, sa formule chimique est représentée sur la figure III.6. C'est un liquide jaune de constante diélectrique ($\epsilon = 25,7$), de viscosité égale à 8.9 cP et une masse molaire de $223,27 \text{ g.mol}^{-1}$.

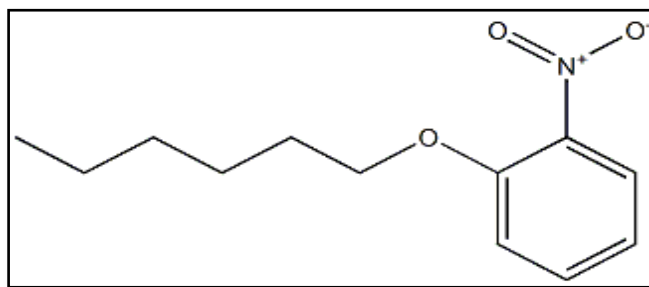


Figure III.6: Formule chimique du Nitro-phénylhexyléther NPHE.

III.4.2. Membrane liquide supportée (MLS)

Les supports utilisés pour la préparation des membranes liquides supportées sont des films en polypropylène de type Celgard (Celgard2500, Celgard 2400 et Accurel fournis par Hoeschtcelanese, chascotte NC), de différentes caractéristiques physiques comme elles sont mentionnées dans le tableau III.4.

Support	Porosité (%)	Dimension des pores (μm)	Epaisseur (μm)
Celgard 2500	45	0,075	25
Celgard 2400	38	0,02	25
Accurel	-	10^{-1}	75-110

Tableau III.4. Caractéristiques des supports utilisées.

III.5. Elaboration des membranes

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

III.5.1. Elaboration d'une membrane liquide supportée (MLS)

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

III.5.2. Elaboration d'une membrane polymère à inclusion (MPI)

Pour l'élaboration d'une membrane polymère à inclusion (MPI), nous avons adopté le protocole de Sugiura et coll [148] qui est le suivant :

- Dissolution d'une masse de 200 mg du TAC dans 20ml de chloroforme (CHCl_3) sous agitation magnétique pendant 5 heures.
- Ensuite un volume donné de 0.3 ml de plastifiant est ajouté.
- Après un temps d'agitation de 2 heures, on ajout sous agitation une quantité donnée d'extractant.
- La membrane obtenue est versée dans un pétri en verre de diamètre 9cm, elle est couverte avec un couvercle en verre afin de permettre au chloroforme de s'évaporer lentement à la $T^\circ = 25^\circ \text{C}$. La boîte de Pétri est déposée sur un support de façon à ce qu'elle soit parfaitement horizontale (une membrane d'épaisseur uniforme). Après 24 heures la membrane formée est un film qui est collé au fond du pétri.

- la membrane ainsi obtenue à la surface de la boîte de Pétri est enlevée délicatement après ajout d'une goutte d'eau distillée en s'aidant d'un cutter et d'une pince à membrane, puis séchée avec un papier absorbant.
- Ce film peut alors être placé dans la cellule afin d'étudier le transport du métal à travers la membrane.

L'épaisseur des MPI a été mesurée par un micromètre numérique Mitutoyo 42.300 avec un écart type de $0,1 \mu\text{m}$ sur cinq lectures. La moyenne de la valeur obtenue était de $60 \pm 0,1 \mu\text{m}$.

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

III.6. Dispositif expérimental

III.6.1. Cellule de transport classique

Les expériences de transport sont réalisées dans une cellule en téflon représentée sur la figure III.7. Ce dispositif est constitué de deux compartiments (la phase d'alimentation et la phase réceptrice) de volumes respectifs de 150 ml et d'une ouverture circulaire de 1cm de rayon entre les deux compartiments.

L'agitation des solutions est réalisée grâce à des moteurs électriques reliés à des générateurs de tensions variables et munis d'agitateurs en baguettes de verre. La vitesse d'agitation des deux solutions est fixée à 600 tours/mn. La surface active de la membrane est égale à $3,2 \text{ cm}^2$.



Figure III.7: La cellule de transport des ions métalliques à travers une MLS ou une MPI.

Des prélèvements de 0,5 ml des deux solutions source et réceptrice sont effectués à des intervalles de temps réguliers puis sont analysés par spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

L'efficacité d'extraction (EE%) de Bi est définie comme la quantité de métal extraite de la phase source à un certain moment et peut être calculée à l'aide de l'équation suivante:

$$EE(\%) = \frac{C_{0 \text{ source}} - C_{t \text{ source}}}{C_{0 \text{ source}}} \cdot 100 \quad (1)$$

Où C_0 est la concentration initiale du métal dans la phase source,

$C_{t \text{ source}}$ représente, la concentration du métal dans la phase source à l'instant(t).

Le facteur de récupération (FR %) du bismuth transporté vers la phase réceptrice a été déterminé par l'équation suivante:

$$FR(\%) = \frac{C_{t \text{ Réceptrice}}}{C_{0 \text{ source}}} \cdot 100 \quad (2)$$

$C_{t \text{ réceptrice}}$ représente la concentration du métal dans la phase réceptrice à l'instant (t).

III.6.2. Techniques d'analyses et de caractérisation

Le dosage du bismuth, est effectué soit par la technique spectromètre d'absorption atomique à flamme pour les solutions contenant le bismuth seul. Le bismuth et les métaux plomb, manganèse et antimoine dans les mélanges ont été dosés par le spectromètre d'émission atomique à plasma inductif (ICP-AES) Varian Liberty RL, Victoria, Australia.

La caractérisation des membranes étudiées a été réalisée par les techniques de spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

III.6.2.1. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse quantitative qui étudie les émissions ou absorptions de lumière par les atomes. L'appareil utilisé est un spectromètre d'absorption atomique à flamme (FAAS) (Schimadzu AA6800).

Principe

Les solutions contenant l'espèce métallique sont aspirées et nébulisées dans la flamme. Sous l'effet de la flamme qui est produite par combustion d'un combustible (acétylène) et d'un carburant (air), l'échantillon est atomisé. Une lampe à cathode creuse émet une onde lumineuse de longueur d'onde typique de l'élément métallique à analyser. La quantité de radiations absorbée dépend du nombre d'atomes de l'élément étudié se trouvant devant le faisceau. La mesure de l'absorbance de chaque échantillon est traduite en valeur de concentration à partir d'une courbe d'étalonnage réalisée avec des solutions de concentrations connues de l'espèce métallique à doser (figure III.8).

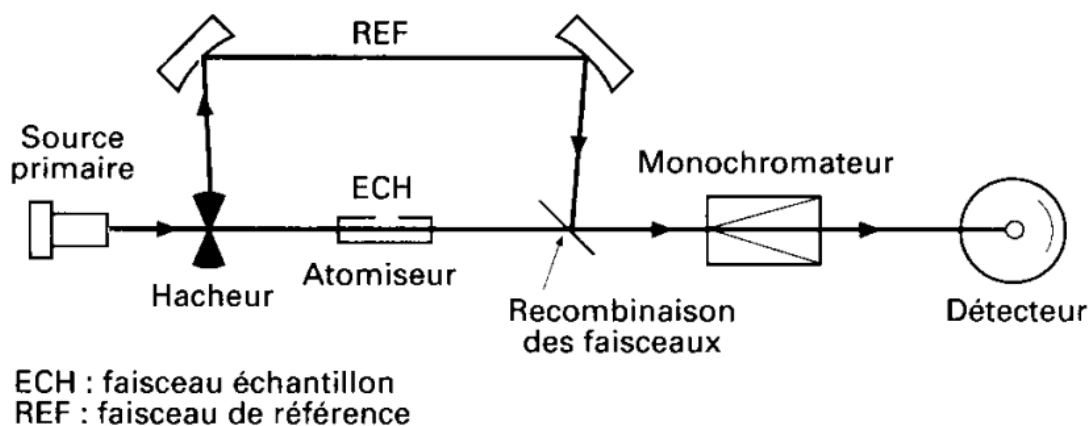


Figure III.8: Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.

Pour doser le métal étudié dans ce travail, on doit se rapporter aux conditions spectrales du dosage des métaux, qui sont résumées dans le tableau suivant :

Eléments	Domaine de linéarité [$\mu\text{l/ml}$]	Longueur d'onde [nm]
Bi (Bismuth)	5-20	223.1
Pb (Plomb)	2,5-10	283,3
Sb (Antimoine)	10-50	217.6
Mn (Manganèse)	1-5	279.5

Tableau III.5: Conditions standards d'analyse des métaux en spectrométrie d'absorption atomique.

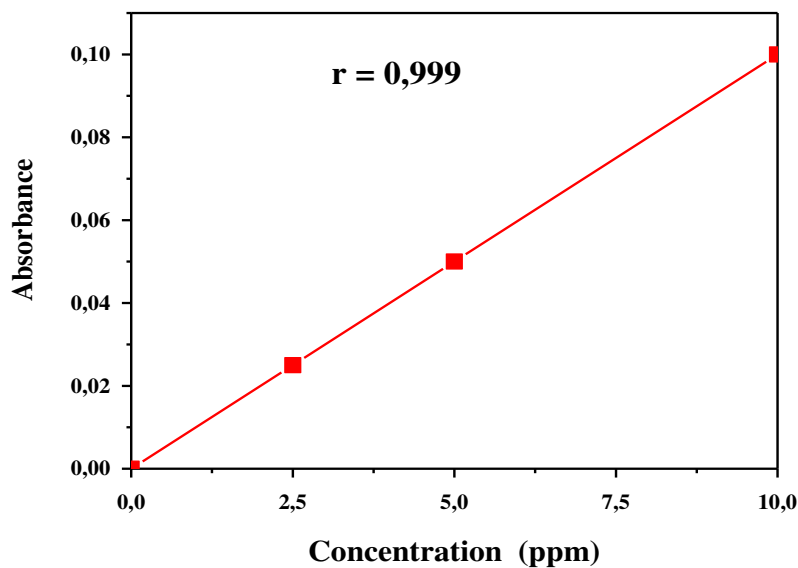


Figure III.9 : Courbe d'étalonnage pour différentes concentrations en bismuth.

III.6.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

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

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

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

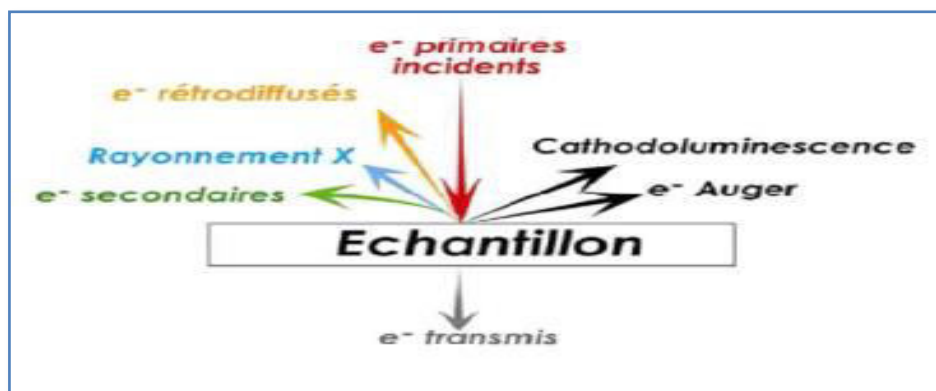


Figure III.10: Ensemble de radiations émises lors de l'interaction entre le faisceau et l'échantillon.

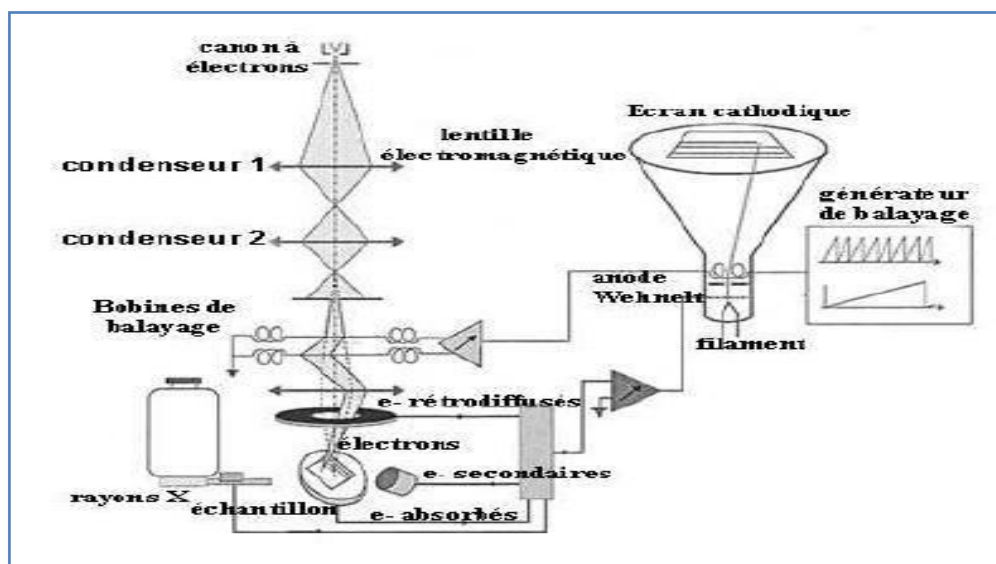


Figure III.11. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

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

III.6.2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

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

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

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

La spectroscopie infrarouge permet de déterminer la nature de liaison chimique d'un matériau étudiée.

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

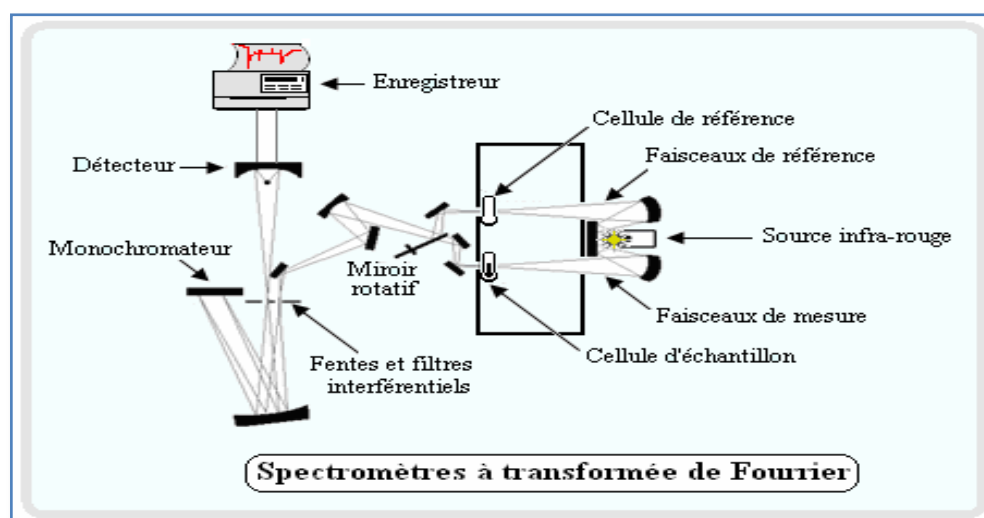


Figure III.12: Représentation schématique du spectromètre Infrarouge.

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



CHAPITRE IV

***Extraction du bismuth par les
liquides ioniques***

IV. Extraction du bismuth par les liquides ioniques

IV.1. Introduction

Le bismuth est très dispersé dans la croûte terrestre, il n'existe qu'à de très faibles concentrations associé aux minerais et aux oxydes d'autres métaux tels que ceux de plomb, du tungstène, du cobalt, d'or, argent, du cuivre etc. et d'éléments semi métalliques comme l'arsenic, l'antimoine et le sélénium. Le bismuth n'était pas considéré comme un élément toxique, il est utilisé dans diverses applications (pharmacie, alliages, aimants, additif métallurgique, pigments, cosmétiques, etc.). L'utilisation intensive du bismuth dans ces différentes applications et une demande de plus en plus forte ont fait que ce métal très rare, considéré comme un élément mineur, soit actuellement, classé comme un élément stratégique et critique. Son extraction et sa séparation des autres métaux tels que Cu, Mn, Pb et Sb sont très difficiles à réaliser et nécessitent de développer un procédé d'extraction sélectif, efficace et non polluant.

Le traitement des minéraux du bismuth par lixiviation avec l'acide chlorhydrique est la méthode la plus employée. L'acide chlorhydrique est généralement l'acide employé comme lixiviant conjointement avec un oxydant, tel que le chlorure ferrique, le chlore ou l'hypochlorite de sodium pour mettre en solutions les ions des métaux de base et du bismuth [219,220].

Le bismuth est généralement récupéré à partir de ces solutions par précipitation hydrolytique, par extraction par solvant, par échange d'ions et par électrolyse [221]. Parmi ces méthodes, l'extraction par solvant, en tant que méthode efficace de séparation et d'extraction des métaux.

Dans ce travail, nous avons entrepris une étude sur la récupération et la séparation du bismuth à l'état de traces, à partir de solutions d'acide chlorhydrique habituellement utilisées dans la métallurgie du bismuth en milieu industriel, par extraction liquide-liquide.

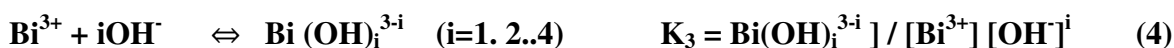
Les extractants employés sont le chlorure de trioctylméthylammonium (Aliquat 336) et le chlorure de trihexyl (tetradecyl)phosphonium (THTDPCl), deux liquides ioniques non volatils, non toxiques et très sélectifs vis-à-vis de l'extraction des métaux.

Nous avons dans un premier temps effectué une étude de la spéciation du bismuth en milieu acide chlorhydrique à l'aide du logiciel MINTEQA2. Des expériences d'extraction liquide-liquide du bismuth à des concentrations variables de 5 à 20 mg/L par les deux liquides ioniques (notés Q⁺Cl⁻) sont ensuite réalisées. Les effets de différents paramètres (nature et concentration de l'acide dans la phase aqueuse, concentration en bismuth, nature du diluant, temps d'extraction.) qui ont une influence directe sur le rendement de l'extraction ont été examinés et optimisés. Un mécanisme d'extraction du bismuth par les liquides ioniques est proposé.

IV.2. Spéciation du bismuth en milieu acide chlorhydrique

Afin de déterminer le mécanisme d'extraction des ions du bismuth(III) par les liquides ioniques, il est nécessaire d'étudier les espèces chimiques de bismuth présentes en milieu chlorure.

Dans les solutions de HCl, le bismuth(III) est présent sous forme d'espèces chlorure : Bi-Cl-H₂O, les chloro complexes de bismuth peuvent coexister en solution car Cl⁻ est un bon ligand pour la complexation des ions du bismuth. Ainsi, dans les solutions chlorhydriques à forte acidité, les espèces du bismuth(III) présentes sont principalement Bi³⁺, BiO⁺, BiCl_i³⁻ⁱ (i = 1-6). Cependant, dans les solutions chlorhydriques à faible acidité, les chloro complexes formés avec les ions Bi³⁺ peuvent s'hydrolyser en hydroxydes [222]. La formation de ces hydroxydes se fait selon les équilibres chimiques suivants :



Selon la valeur de la concentration en chlorure, le bismuth forme généralement des chloro complexes de type (BiCl_i³⁻ⁱ) cationiques BiCl₂⁺, BiCl²⁺, neutres BiCl₃ ou anioniques BiCl₄⁻, BiCl₅²⁻ et BiCl₆³⁻. Les valeurs logarithmiques des constantes globales de formation β_i des chloro complexes rapportées dans la littérature sont log β_i = 2,53, 4,66, 6,32, 7,93, 8,18 et 6,00, pour i=1 à 6, respectivement [223, 224]. La figure IV.1 montre le diagramme

d'existence des différents chloro complexes formés en fonction de la concentration en chlorure. On remarque qu'en milieu chlorhydrique de concentration en Cl^- inférieure à 1M, les espèces prédominantes sont l'espèce neutre BiCl_3 et les espèces cationiques BiCl_2^+ et BiCl^{2+} . Dans les solutions de concentration en Cl^- égale à 1M, l'espèce majoritaire est BiCl_4^- et pour des concentrations en Cl^- supérieures à 1M, les espèces BiCl_5^{2-} et BiCl_6^{3-} sont majoritaires. Notons que les mêmes espèces sont également déterminées dans les mêmes conditions expérimentales dans d'autres études [218,225].

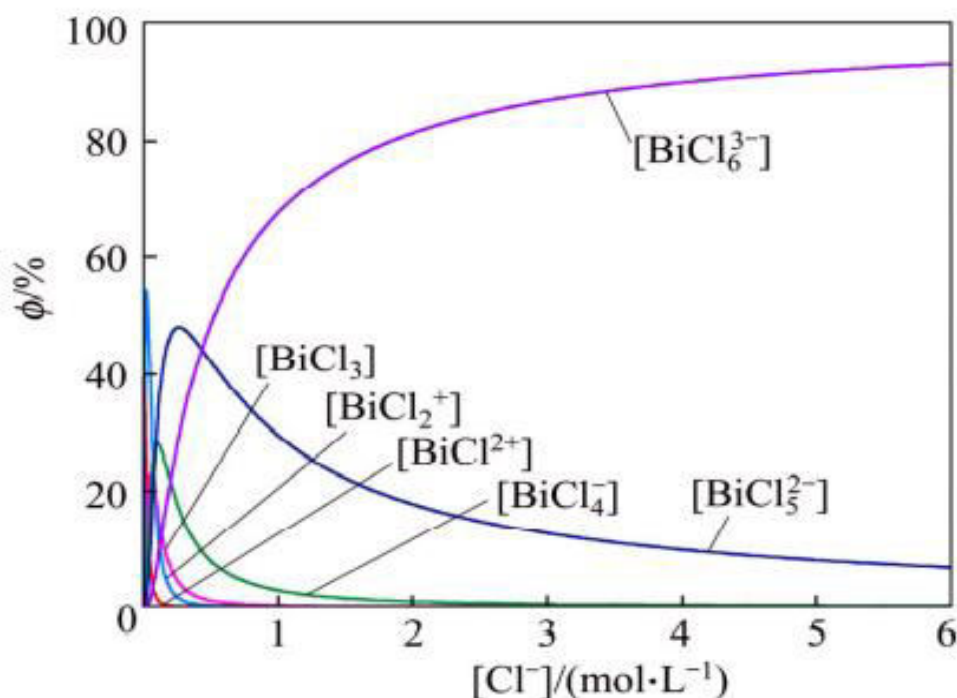


Figure IV. 1. Diagramme de distribution des espèces de Bi(III) en fonction des concentrations de chlorure.

Afin de déterminer l'espèce majoritaire du bismuth sous nos conditions expérimentales, nous avons utilisé le logiciel MINTEC. Les résultats obtenus montrent que sur toute la gamme des concentrations en HCl étudiée, le complexe anionique BiCl_4^- est l'espèce majoritaire dans la phase aqueuse. Cette espèce anionique est aussi celle qui est susceptible d'être extraite par les liquides ioniques (Tableau IV.1).

HCl (M)	Bi ³⁺ (%)	BiCl ²⁺ (%)	BiCl ₂ ⁺ (%)	BiCl _{3(aq)} (%)	BiCl ₄ ⁻ (%)
0.2	0.01	1.426	7.01	29.622	61.93
0.5	0	0.137	1.536	14.881	83.419
1	0	0.012	0.371	7.333	92.283
2	0	0	0.059	3.057	96.884
3	0	0	0.015	1.643	98.342

Tableau IV.1: Spéciation du bismuth en milieu chlorhydrique HCl [Bi(III)] = 20 mg/L par le logiciel de MINTEC.

IV.3. Extraction liquide-liquide du bismuth par l'Aliquat 336

IV.3.1. Influence du diluant sur l'extraction du bismuth

L'extraction liquide-liquide du bismuth(III) de concentration 20 mg/L à partir d'une solution d'acide chlorhydrique 1M par le liquide ionique Aliquat 336 à 10⁻²M dissous dans différents diluants a été étudiée et les résultats sont donnés dans le tableau IV.2.

Diluant	Constante diélectrique	(%) d'extraction
Chloroforme	4.8	100
Toluene	2.4	98
Xylene	2.57	97
1.2 Dichloroethane	10,36	99
Heptane	1.92	98

Tableau IV. 2: Influence du diluant sur l'extraction de Bi(III). Bi(III) =20 mg/L/1M HCl, Aliquat 336= 10⁻² M/diluant.

Sur la figure IV.2, sont représentés les rendements de l'extraction du bismuth en fonction du temps par l'Aliquat 336 dans les différents diluants. On remarque que l'extraction du bismuth est pratiquement quantitative dans les différents diluants après un temps d'extraction de 20 minutes.

L'extraction de l'espèce BiCl_4^- est favorisée pour des valeurs de la constante diélectrique du diluant comprises entre 2 et 10 et lorsque le diluant est le chloroforme [226,227]. Dans la suite de ce travail, le chloroforme est utilisé comme diluant dans toutes les expériences d'extraction liquide-liquide et de transport membranaires du bismuth.

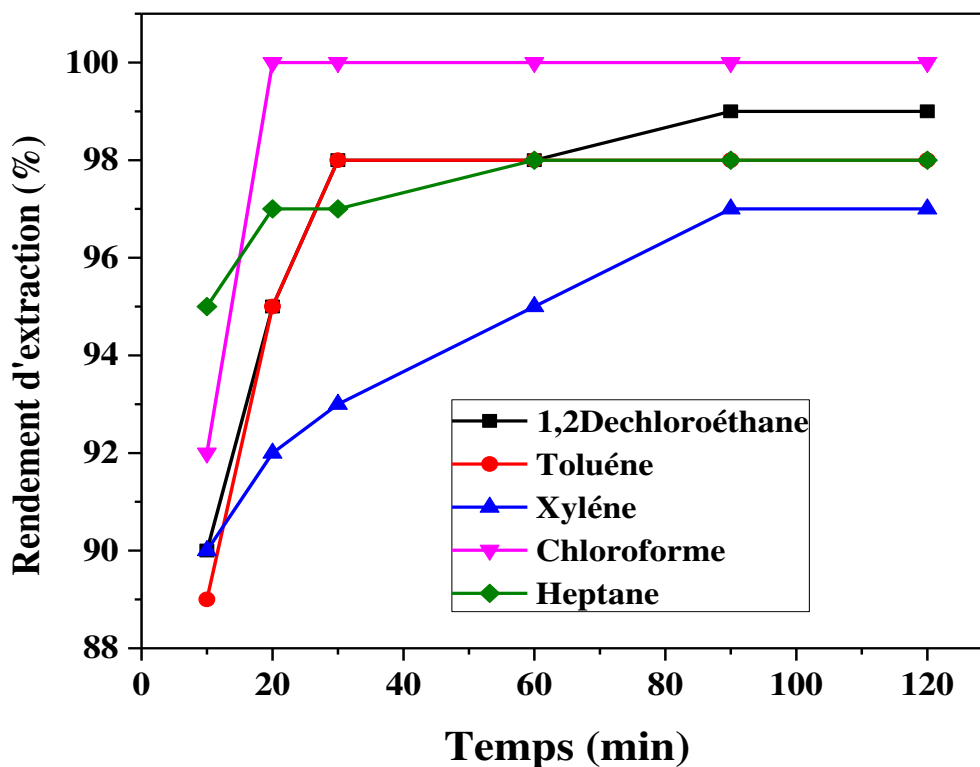


Figure IV.2 : Effet du diluant sur le rendement d'extraction du bismuth.
Phase aqueuse : $[\text{Bi(III)}] = 20 \text{ mg/L}$ / $\text{HCl } 1\text{M}$. Phase organique,
 $[\text{Aliquat } 336] = 10^{-2} \text{ M/diluant}$.

IV.3.2. Effet de la concentration en extractant

L'effet de la concentration en extractant est un paramètre très influent sur l'extraction liquide-liquide d'ions métalliques. L'étude de l'extraction du bismuth est réalisée à partir de solution de Bi(III) de concentration initiale égale 20 mg/L dissous dans HCl 1M par l'Aliquat 336 à des concentrations variantes de 10^{-4} à 10^{-1} M.

La variation du rendement d'extraction de Bi(III) en fonction de la concentration de l'extractant est représentée sur la figure IV.3. On remarque que l'extraction croît lorsque la concentration en Aliquat 336 augmente. Il atteint une valeur maximale d'extraction de 100% pour une concentration en Aliquat 336 égale à 0,01M puis, il diminue lorsque la concentration en Aliquat 336 augmente.

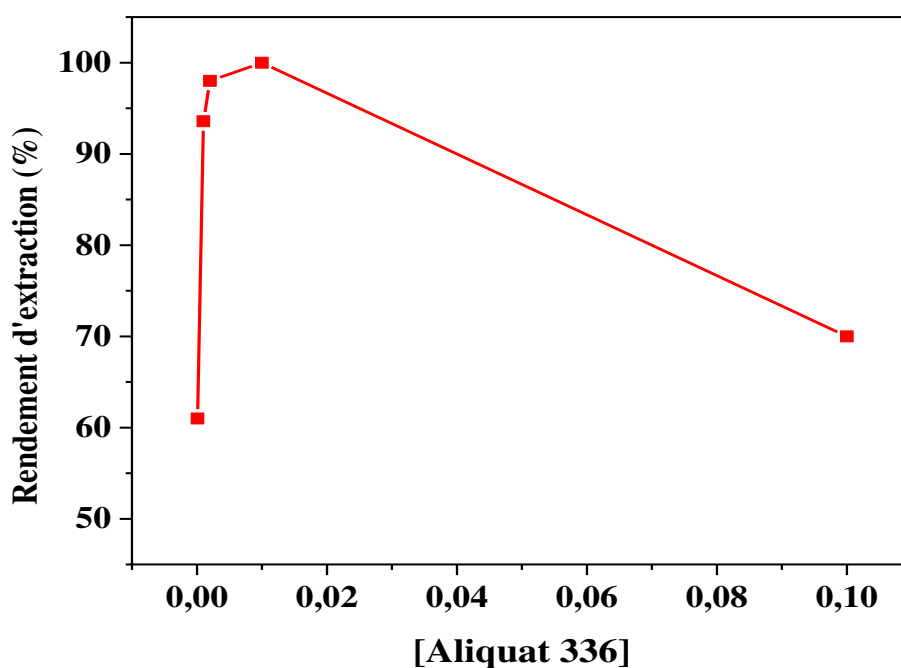


Figure IV.3: Effet de la concentration en Aliquat 336 sur l'extraction de Bi(III). Phase aqueuse : [Bi(III)] =20 mg/L dans HCl 1M. Phase organique: Aliquat 336 variable/chloroforme.

IV.3.3. Influence du temps de contact entre les phases aqueuses et organiques

L'extraction de Bi(III) a été réalisée à partir de solutions d'une concentration initiale constante en bismuth (20 mg/L), par l'Aliquat 336 à 10^{-2} M dans le chloroforme en faisant varier le temps d'agitation jusqu'à 120 minutes.

Sur la figure IV.4, la courbe de la variation du pourcentage de Bi(III) extrait en fonction du temps de contact entre les deux phases aqueuse et organique montre qu'un temps de contact de 20 minutes est suffisant pour l'extraction quantitative de Bi(III). Par conséquent, le temps des expériences d'extraction dans la suite de ce travail est fixé à 60 minutes, temps suffisant pour atteindre l'équilibre d'extraction.

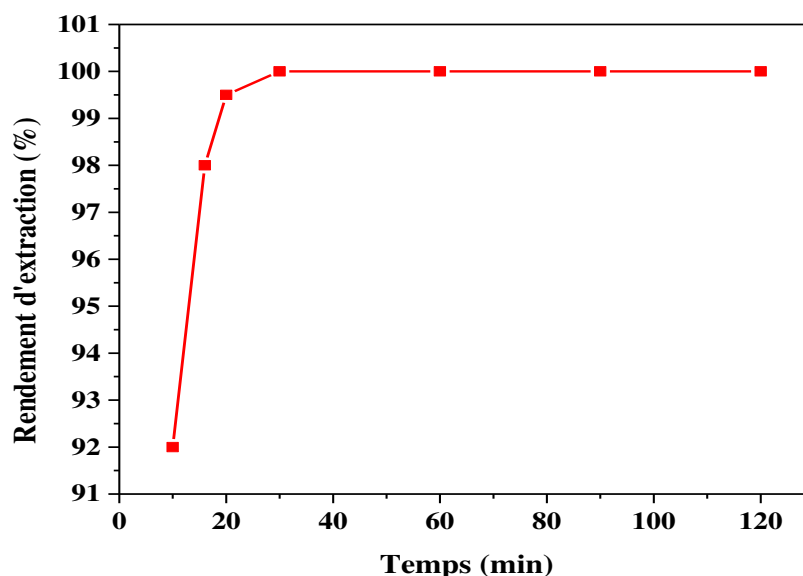


Figure IV.4: Influence du temps de contact entre les phases aqueuse et organique. Phase aqueuse : [Bi(III)] = 20 mg/L dans HCl 1M. Phase organique : Aliquat 336 = 10^{-2} M/chloroforme.

IV.3.4. Effet de la nature de l'acide de la phase aqueuse sur l'extraction

Dans le traitement des minerais, La nature de l'acide utilisé comme agent de lixiviation joue un rôle important dans la mise en solution des métaux et dans l'obtention de valeurs maximales des rendements de l'extraction. Des extractions du bismuth à partir de solutions d'acide nitrique et d'acide sulfurique par l'Aliquat 336 ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales déterminées précédemment avec l'acide chlorhydrique.

Les histogrammes représentés sur la figure IV.5 montrent que la meilleure efficacité d'extraction du bismuth est obtenue à partir de la solution d'acide chlorhydrique avec un taux d'extraction de 100 %. Ce résultat est en accord avec l'espèce BiCl_4^- majoritairement formée en milieu HCl 1M et susceptible d'être extraite par échange anionique avec les deux liquides ioniques.

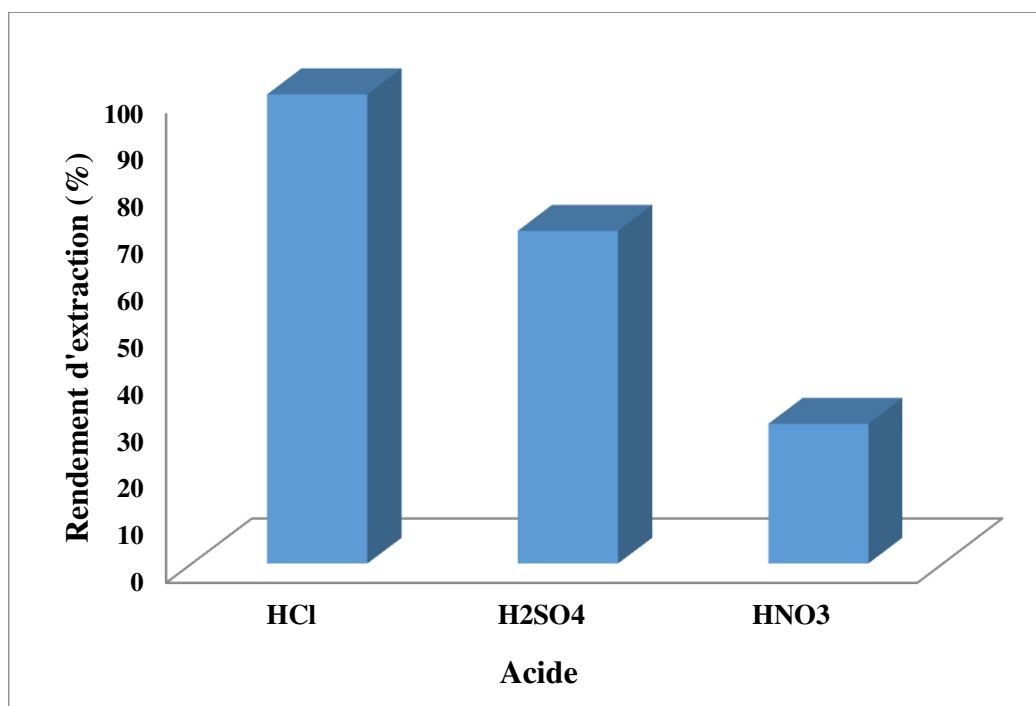


Figure IV.5 : Effet de la nature de l'acide dans la phase aqueuse. Phase aqueuse : $[\text{Bi(III)}] = 20 \text{ mg/L/} \text{acide}$. Phase organique : $[\text{Aliquat 336}] = 10^{-2} \text{ M/ chloroforme}$.

La meilleure extraction est observée à partir de la solution d'acide chlorhydrique HCl . L'anion Cl^- étant plus nucléophile que NO_3^- et SO_4^{2-} ; il est donc moins extrait par les amines et il réagit facilement avec les ions Bi(III) pour former la paire d'ions BiCl_4^- extractible.

Ce résultat est en accord avec diverses études réalisées sur l'extraction de Bi(III) en milieu chlorure par des extractants échangeurs d'anions [228,229]. L'acide chlorhydrique a été choisi comme agent lixiviant dans les expériences ultérieures.

IV.3.5. Effet de la concentration initiale en bismuth

Pour étudier l'influence de la concentration en bismuth dans la phase aqueuse, des expériences d'extraction ont été effectuées à partir de solutions contenant du bismuth à différentes concentrations initiales.

Les résultats sont présentés sur la figure IV.6, comme on peut le constater, l'extraction de Bi(III) croît en fonction de l'augmentation de la concentration du bismuth dans la phase aqueuse de 5 à 20 mg/L. Le rendement d'extraction augmente fortement avec l'augmentation de la concentration initiale de Bi(III) et atteint une valeur maximale de 100% pour une concentration en Bi(III) égale à 20 mg/L.

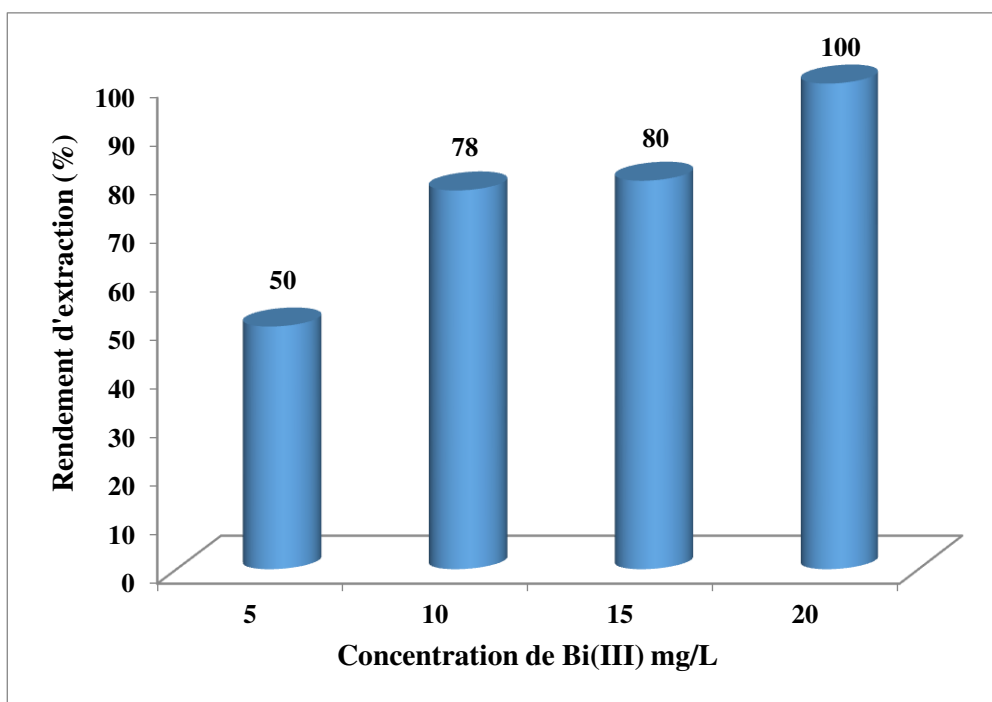


Figure IV.6: Effet de la concentration du métal Bi(III) sur le rendement d'extraction. Phase aqueuse: Bi(III) dans HCl 1M. Phase organique: [Aliquat]= 10^{-2} M/chloroforme.

IV.4. Extraction liquide-liquide du bismuth par le THTDPCI

IV.4.1. Effet de la concentration de l'extractant

En extraction liquide-liquide de cations métalliques, la concentration de l'extractant dans la phase organique joue un rôle prédominant. Afin d'améliorer le rendement, nous avons étudié l'extraction de Bi(III) par le liquide ionique THTDPCI à différentes concentrations allant de 10^{-4} M jusqu'à 10^{-1} M.

Les courbes représentées sur la figure IV.7 présentent la variation du pourcentage d'extraction du bismuth en fonction du temps par le THTDPCI dissous dans le chloroforme. La concentration initiale en Bi(III) dans la phase aqueuse est maintenue constante et égale à 20 mg/L dans HCl 1M.

Les graphes montrent que pour des concentrations faibles en THTDPCI (10^{-4} M et 10^{-3} M), le bismuth est faiblement extrait et le rendement n'excède pas 40% pour la concentration de 10^{-3} M. Le rendement d'extraction de Bi(III) croît avec l'augmentation de la concentration en extractant dans la phase organique et avoisinent des valeurs de 97 % et 100 % pour des concentrations respectives en extractant égales à 10^{-2} et 10^{-1} M.

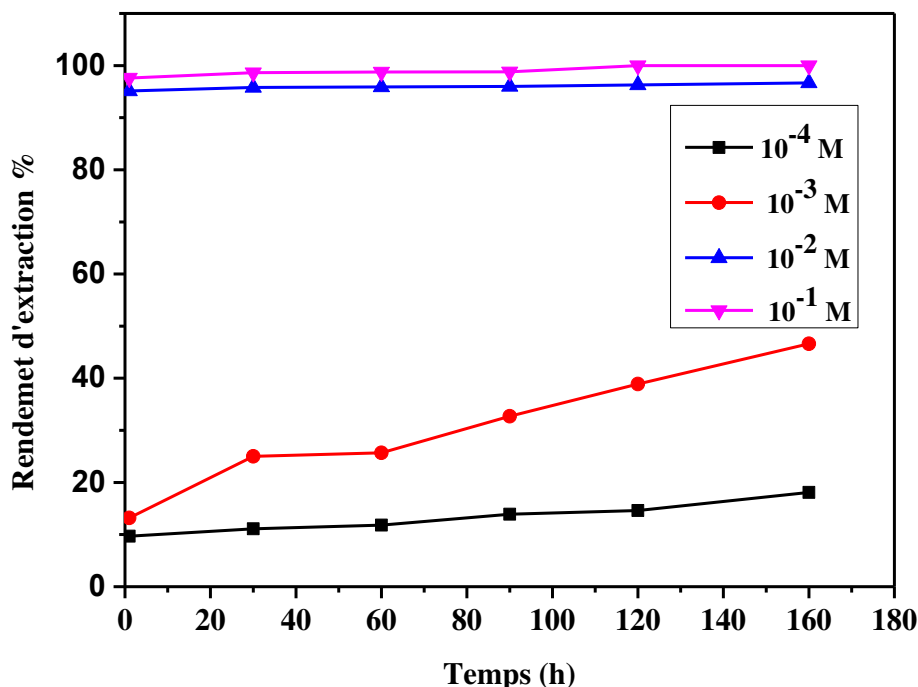


Figure IV.7: Effet de la concentration de THTDPCI sur l'extraction de Bi(III). Phase aqueuse: [Bi(III)] = 20 mg/L / HCl 1M. Phase organique: [THTDPCI] / CHCl₃.

IV.4.2. Influence du temps de contact

Afin d'établir le temps de contact nécessaire pour atteindre le maximum de rendement, on a effectué l'étude cinétique de transfert du soluté de la phase aqueuse à la phase organique. Pour cela, des volumes égaux de la solution aqueuse (20 mg/L en Bi(III)) et organique (10^{-1} M en THTDPCI dans le chloroforme) ont été mis en contact.

La figure IV.8 montre que la cinétique de l'extraction du bismuth (III) par le THTDPCI est plus lente que celle obtenue précédemment dans le cas de l'Aliquat 336. Le temps d'extraction déterminé expérimentalement est de 80 minutes pour le THTDPCI. La diffusion de la paire d'ions ($Q^+BiCl_4^-$) dans la phase organique est ralentie lorsque la viscosité de l'extractant augmente. Le THTDPCI présente une viscosité (1824 mPa.s) supérieure à celle de l'Aliquat (1502.04 mPa.s), ce qui réduit la diffusion du complexe métallique dans la phase organique. Dans les expériences ultérieures, le temps de contact considéré suffisant pour atteindre l'équilibre est de 120 minutes.

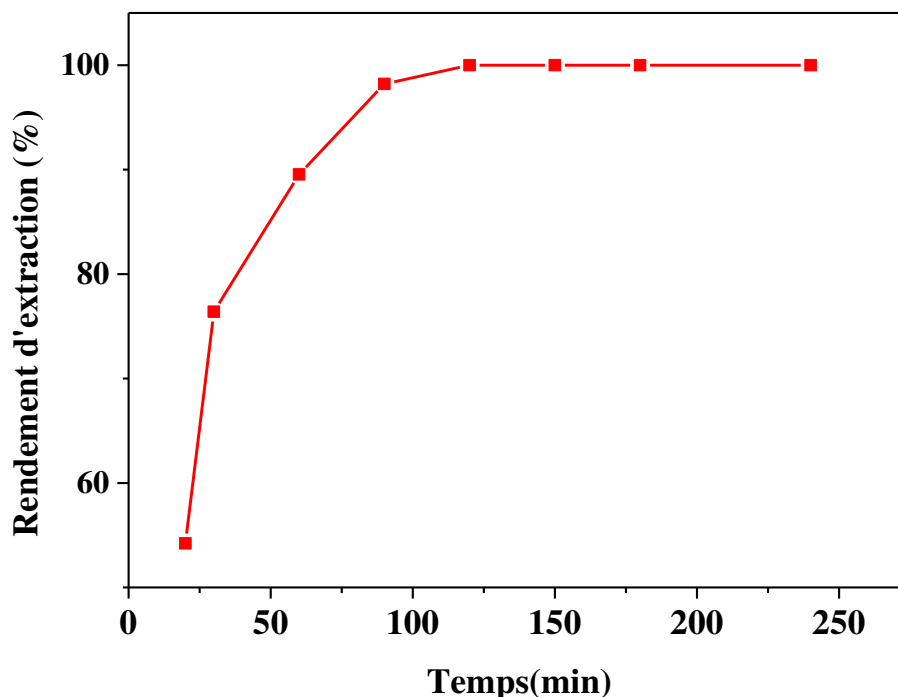


Figure IV.8: Influence du temps de contact sur le rendement d'extraction.
Phase aqueuse : [Bi(III)] = 20 mg/L/ HCl 1M. Phase organique :
[THTDPCI] = 10^{-1} M/CHCl₃.

IV.4.3. Effet de la nature de l'acide de la phase aqueuse sur l'extraction

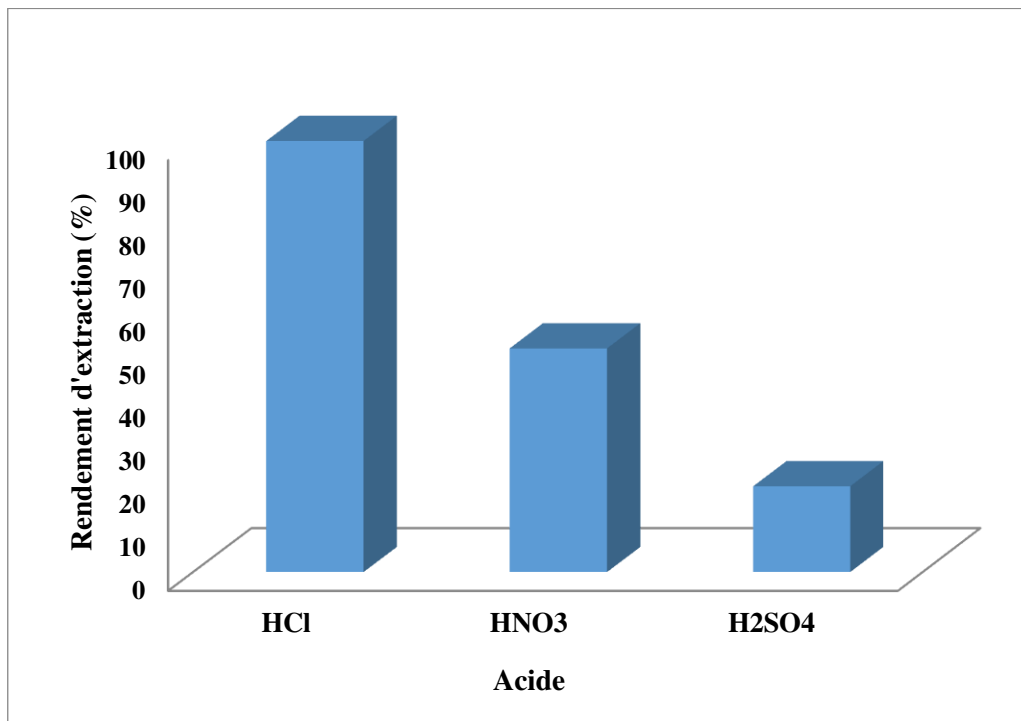
Après avoir effectué des expériences d'extraction liquide-liquide par l'Aliquat 336 nous avons réalisé des extractions de Bi(III) avec l'extractant THTDPCI à base de phosphonium.

L'effet de la nature de l'acide de la phase aqueuse sur l'extraction du bismuth par le THTDPCI a été également examiné.

Les histogrammes représentés sur la figure IV.9, montre l'effet des acides nitrique, sulfurique et chlorhydrique sur l'extraction du bismuth. Le rendement d'extraction à partir des trois acides suit l'ordre :

$$\text{HCl (100 \%)} \gg \text{HNO}_3 \text{ (53 \%)} \gg \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (20 \%)}.$$

Comparativement au chlorure de trioctylmethylammonium (Aliquat 336), le chlorure de trihexyl(tetradecyl)phosphonium (THTDPCI) extrait aussi bien le bismuth à partir du milieu chlorhydrique et une inversion de sélectivité d'extraction est observée à partir des deux autres acides.



FigureIV.9 : Effet de la nature de l'acide dans la phase source. Phase aqueuse : [Bi(III)] =20 mg/L /acide. Phase organique : [THTDPCI]= 10⁻¹ M/ chloroforme.

IV.4.4. Effet de la concentration initiale en bismuth

Après avoir optimisé les paramètres de la phase organique et déterminer l'acide le plus approprié dans la phase aqueuse, nous allons étudier l'influence de la concentration initiale du bismuth(III) sur le rendement d'extraction du bismuth par le THTDPCI. Différentes concentrations en Bi(III) allant de 5 à 20 mg/L ont été examinées tout en maintenant les conditions optimales des autres paramètres déterminées précédemment.

Les résultats présentés sur la figure IV.10, montrent que le rendement d'extraction croît fortement avec l'augmentation de la concentration initiale de Bi(III) pour atteindre une valeur maximale de 100% lorsque la concentration initiale en Bi(III) est égale à 20mg/L.

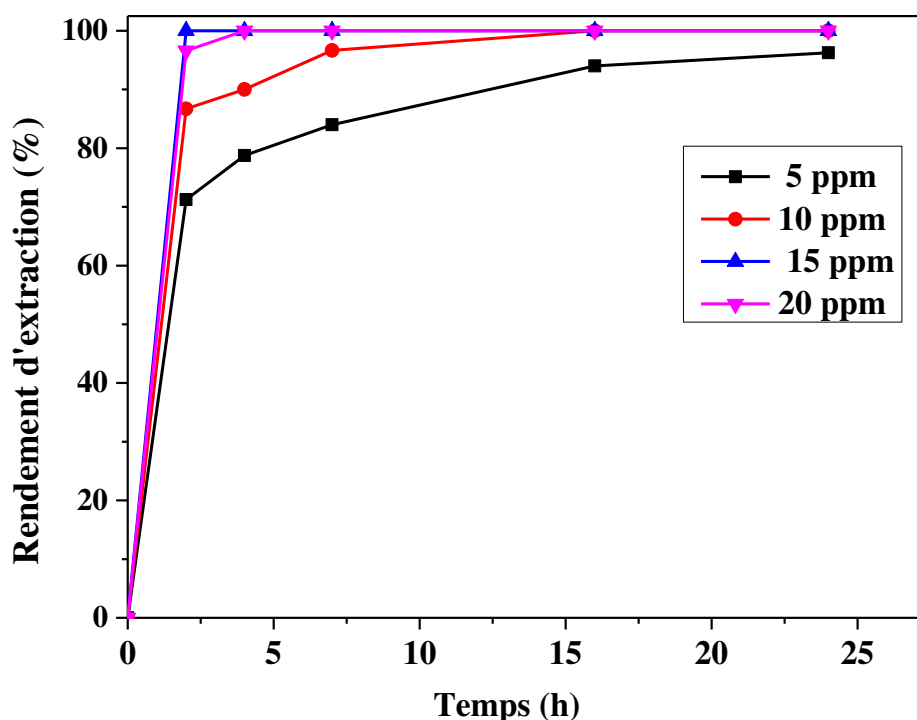


Figure IV.10: Effet de la concentration du métal sur le rendement d'extraction. Phase aqueuse : [Bi(III)] / HCl 1M. Phase organique : [THTDPCI]=1⁻¹M/CHCl₃.

IV.5. Mécanisme d'extraction du bismuth(III) avec l'Aliquat 336 et le THTDPCI

Les liquides ioniques tétraalkylammonium (Aliquat 336) et tétraalkylphosphonium (THTDPCI) existent sous forme d'une paire d'ions, cation-anion Q^+Cl^- stable sur une large gamme de pH. Ils agissent comme des échangeurs d'anions au même titre que les amines protonées et sont les LI les plus utilisées dans l'extraction des substances inorganiques [230] et surtout des métaux comme les terres rares [231, 232], les métaux non ferreux [233,234].

Le mécanisme d'extraction du bismuth en phase organique par ces deux liquides ioniques se fait donc par échange anionique de leur anion Cl^- avec l'espèce $BiCl_4^-$ de la phase aqueuse selon l'équilibre suivant :

1-Formation du complexe chloro-anionique $BiCl_4^-$ dans le milieu acide chlorhydrique (phase aqueuse) selon l'équilibre suivant :



2-Les deux LI sont insolubles dans l'eau, l'échange de l'ion $BiCl_4^-$ avec l'anion Cl^- du liquide ionique Q^+Cl^- se fait donc à l'interface phase aqueuse-phase organique et la formation de la paire d'ions $Q^+BiCl_4^-$ est donnée par la réaction ci-dessous:



3- Diffusion de la paire d'ions $Q^+BiCl_4^-$ dans la phase organique.

IV.6. Conclusion

Les résultats des expériences d'extraction liquide-liquide du bismuth à partir de solutions acides (HCl, H₂SO₄ et HNO₃) habituellement utilisés dans le traitement hydrométallurgique du bismuth ont montré que l'acide chlorhydrique et l'agent de lixiviation qui convient le mieux.

L'espèce majoritaire de Bi(III) présente en milieu HCl 1M est BiCl₄⁻. Les deux liquides ioniques, Aliquat 336 et THTDPCl, extraient fortement le bismuth (≈100%) sous forme d'une paire d'ions (Q⁺BiCl₄⁻). Le temps de transfert du bismuth de la phase aqueuse vers la phase organique est relativement court, 20 minutes avec l'Aliquat 336 et 80 minutes avec THTDPCl.

La diffusion de la paire d'ions (Q⁺BiCl₄⁻) dans la phase organique est ralentie lorsque la viscosité de l'extractant augmente. Enfin, le transfert du bismuth par le THTDPCl s'avère 4 fois plus lent que celui par l'Aliquat 336 mais reste adapté pour un procédé d'extraction à l'échelle industrielle.

CHAPITRE V

V. Transport facilité du bismuth à travers les membranes polymères à inclusion (MPI) et les membranes liquides supportées (MLS)

V.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons mis à profit les propriétés extractives des liquides ioniques le chlorure de trioctylmethylammonium (Aliquat 336) et le chlorure de trihexyl(tetradecyl) phosphonium (THTDPCI) étudiées précédemment dans l'extraction liquide-liquide dans le but de transporter sélectivement le bismuth d'une phase aqueuse I à travers des membranes polymères à inclusion MPI et liquides supportées MLS vers une phase aqueuse II. Dans les membranes, l'extractant est incorporé dans la matrice polymérique de celle-ci et joue le rôle d'un simple catalyseur de transfert de matière et les opérations d'extraction et de ré-extraction se font en une seule opération.

Partie A : Extraction de Bi(III) par membranes polymères à inclusion

V.2. Transport du bismuth (III) par les membranes MPI

V.2.1. Introduction

Des membranes polymères à inclusion (MPI) à base de tri-acétate de cellulose (TAC) comme polymère de base, des deux liquides ioniques Aliquat 336 et THTDPCI comme transporteurs et de plastifiant, le nitrophenyloctylether (NPOE) ou le dinitrophenyloctylether (DNPE) ou le nitrophenylhexylether (NPHE) ont été préparées et appliquées à la récupération du bismuth à partir de solutions d'acide chlorhydrique à différentes concentrations. L'étude a porté sur le transport du bismuth présent seul en solution et en mélanges avec les métaux Mn, Pb et Sb. Les paramètres importants influençant le transport membranaire de Bi(III) ont été examinés.

V.2.2. Transport du bismuth(III) par l'Aliquat 336 à travers les MPI

V.2.2.1. Effet de la concentration de l'acide chlorhydrique dans la phase source sur le flux de transport

Nous avons commencé notre étude par l'examen de l'effet de la concentration de l'acide chlorhydrique dans la phase source sur le transport de Bi(III). Des expériences de transport de Bi(III) à partir d'une phase source constituée de 20 mg/L de Bi(III) dissous dans des solutions de concentrations variables de 0.1M à 2 M en HCl ont été effectuées pendant une durée de 24 heures. La phase réceptrice est une solution d'acide nitrique HNO₃ à 0.5 M. La membrane polymère à inclusion MPI employée est de composition suivante : 200 mg de TAC, 2.66 mg/ cm² d'Aliquat 336 et 0.3 ml de NPOE en tant que plastifiant correspondant à la composition en % massique de la membrane suivante (30%TAC + 25% Aliquat 336 + 45% NPOE).

Comme le montre la figure V.1, les valeurs des flux de perméabilité de Bi(III) calculées croît avec la concentration de l'acide chlorhydrique pour atteindre une valeur maximale de 3,32 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ pour une concentration en HCl égale à 1M. Pour des concentrations supérieures à 1M en acide, les valeurs du flux diminuent jusqu'à la valeur de 1,88 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ pour une concentration en HCl égale à 2 M.

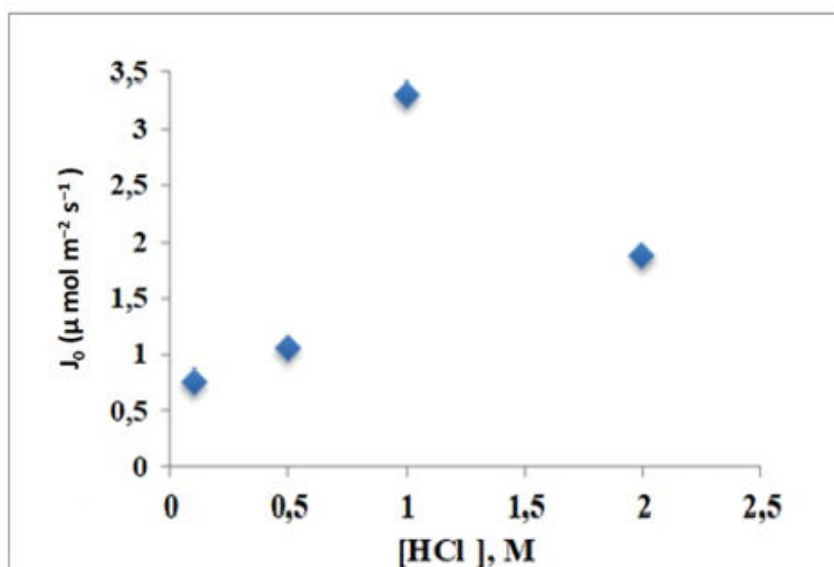


Figure V.1 : Effet de la concentration de HCl de la phase source sur le flux initial. Phase source : Bi(III) 20 mg/L/ [HCl] variables. MPI : 200 mg TAC, 2.66 mg.cm⁻² Aliquat 336, 0.3ml NPOE. Phase réceptrice : 0.5M HNO₃. T=24h.

V.2.2.2. Profils des concentrations en fonction du temps

Les profils de concentration de Bi(III), dans les trois phases sont représentés sur la figure V.2. La quantité de Bi(III) extraite de la phase source vers la membrane diminue avec le temps, tandis que la quantité de Bi(III) transporté vers la phase réceptrice augmente. Après 7h de transport, 50% de Bi(III) sont simultanément transportés à travers la MPI de la phase source vers la membrane et de la membrane vers la phase réceptrice et un état stationnaire, où la quantité de Bi(III) qui sort de la phase source est égale à celle qui entre dans la phase réceptrice, est également atteint. Un maximum de 100% est extrait de la phase source et 98% sont récupérés dans la phase réceptrice après 24h d'expérience. Une très faible quantité de Bi(III) (2%) est accumulée dans la membrane.

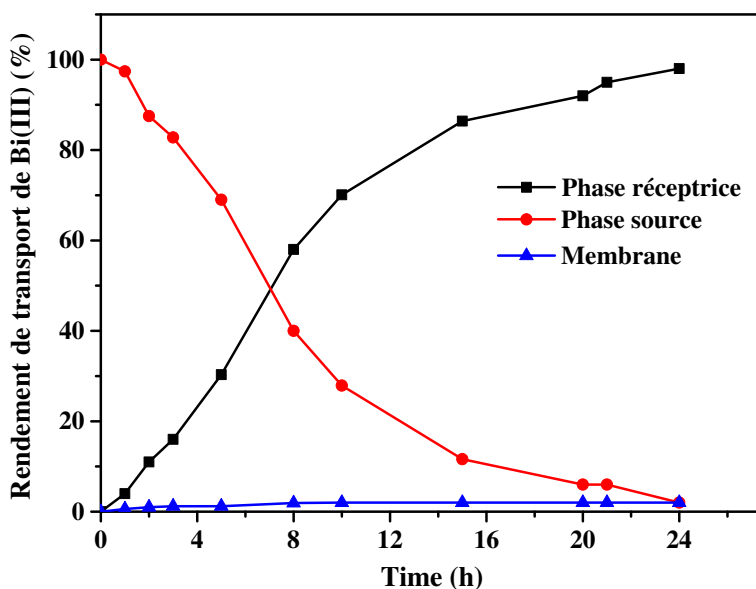


Figure V.2: Profil de concentration de Bi(III) dans les trois phases. Phase source: 20 mg/L Bi(III) / HCl 1M. MPI: 200 mg TAC, 2.66 mg.cm⁻² Aliquat 336, 0.3 ml NPOE. Phase réceptrice : 0.5M HNO₃. T=24h.

V.2.2.3. Influence de la nature de l'acide dans la phase source

L'effet de la nature de l'acide de la phase source sur l'extraction du bismuth par l'Aliquat 336 a été également testé dans les conditions expérimentales suivantes : phase source : 20 mg / L de Bi(III) constituée l'un des acides HCl, H₂SO₄ et HNO₃ à 1 M.

Les variations de la quantité de Bi(III) dans les trois phases (source, membrane et réceptrice) en fonction de la nature de l'acide dans la phase source sont représentées sous forme d'histogrammes sur la figure V.3. Ils montrent que le transport de Bi(III) à travers la membrane polymère à inclusion est possible à partir des trois acides. La quantité de Bi(III) extraite de la phase source vers la membrane MPI exprimée par l'efficacité de l'extraction (EE%) suit l'ordre suivant : HCl (100%) > H₂SO₄ (92%) > HNO₃ (78%). En revanche, la quantité de bismuth récupérée dans la phase réceptrice donnée par le facteur de récupération (FR%) après 24h de transport suit l'ordre :

$$\text{HCl (98\%)} > \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (85\%)} > \text{HNO}_3 \text{ (63\%)}.$$

Comme nous l'avons déjà montré dans le chapitre IV, les ions Bi(III) existent en milieu acide chlorhydrique sous forme de différentes espèces anioniques BiCl₄⁻ majoritaire à la concentration 1M en HCl et BiCl₅²⁻ et BiCl₆³⁻ pour des concentrations supérieures à 1M, et sous forme cationique BiCl₂⁺ et BiCl²⁺ en fonction de la concentration en acide. Le bismuth est transporté à travers la MPI par l'Aliquat 336 sous forme de la même espèce (R₄N⁺ BiCl₄⁻) déterminée en extraction liquide-liquide.

Pour la suite de ce travail, HCl 1M qui est l'acide qui permet d'extraire et de transporter quantitativement Bi(III) par la membrane sous forme d'une paire d'ions a été choisi comme milieu aqueux acide dans la phase source.

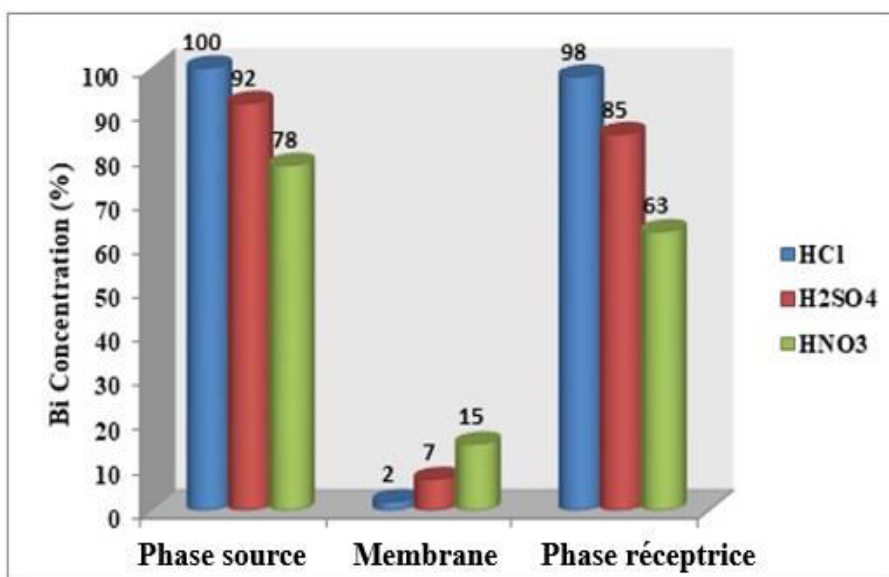


Figure V.3: Effet de la nature d'acide dans la phase source. Phase source : Bi(III) 20 mg/L. MPI : 200 mg de TAC, 2.66 mg.cm⁻² Aliquat 336, 0.3 ml de NPOE. Phase réceptrice : 0.5M HNO₃. T= 24 h.

V.2.2.4. Effet de la concentration initiale de Bi(III)

Le transport de Bi(III) par la membrane MPI de composition suivante : 200 mg de TAC, 2.66 mg/cm² d'Aliquat 336 et 0.3 ml de NPOE en tant que plastifiant à partir de la phase source de différentes concentrations a été étudié. Les résultats sont présentés sous forme d'histogrammes sur la figure V.4. On remarque que le rendement de transport de Bi(III) dans la phase réceptrice dépend fortement de la concentration initiale en métal, il croît quand la concentration en Bi(III) augmente dans la phase source. Un rendement de transport maximal de 98% est obtenu avec une concentration initiale en Bi(III) égale à 20 mg/L.

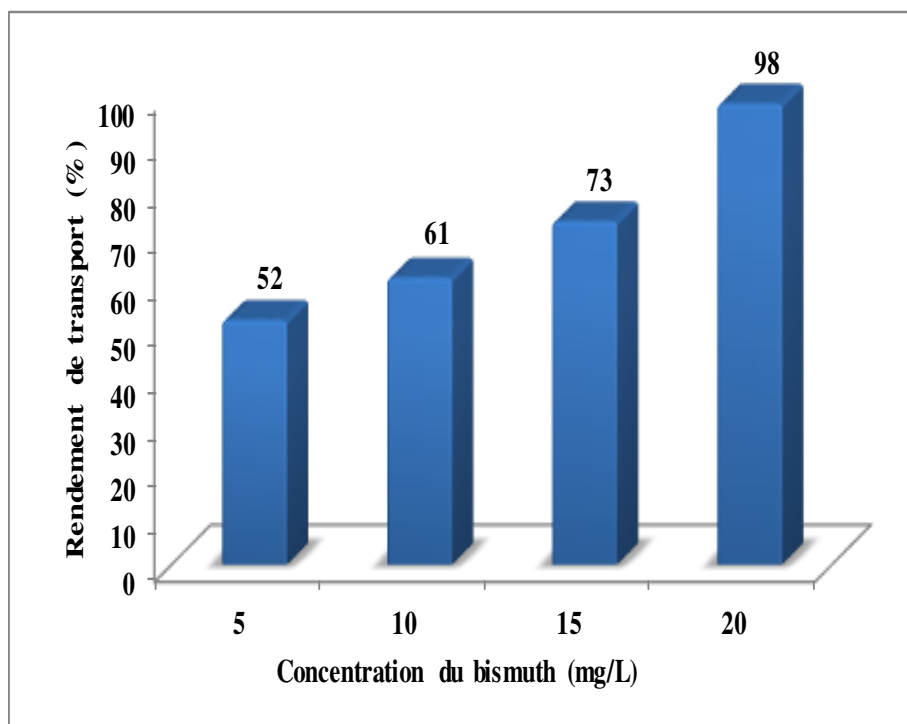


Figure V.4 : Effet de la concentration initiale du bismuth. Phase source : Bi(III) dans HCl 1M. MPI : 200mg TAC, 2.66 mg.cm⁻² Aliquat 336, 0.3ml NPOE. Phase réceptrice : 0.5M HNO₃. T=24h.

Dans le tableau V.1, nous avons reporté les valeurs du flux initial de transport des espèces de Bi(III) pour différentes concentrations en ions métalliques. Le flux augmente quand la concentration en métal croît jusqu'à atteindre la valeur de 3.32 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ pour la concentration de 20 mg/L.

concentration de Bi(III) (mg/L)	J ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
5	0.16
10	0.77
15	1.33
20	3.32

Tableau V.1: Variation du flux de transport de Bi(III) à travers la MPI pour différentes concentrations en métal. Phase source : Bi(III) dans 1M HCl. MPI : 200mg TAC, 2.66 mg.cm⁻² Aliquat 336, 0.3ml NPOE. Phase réceptrice: 0.5M HNO₃

V.2.2.5. Effet de la composition de la membrane

V.2.2.5.1. Effet de la concentration de l'Aliquat 336 dans la phase organique

Afin d'étudier l'effet des constituants de la membrane et de leur concentration, plusieurs membranes de composition différente ont été préparées et testées. Dans le tableau V.2, nous avons reporté la composition des membranes MPI préparées.

Membranes	TAC	NPOE	Aliquat 336
MPI	0.2 g	0.3 ml	0 g
	40 %	60 %	0 %
MPI	0.2 g	0.3 ml	1.25 mg
	34 %	50 %	14%
MPI	0.2 g	0.3 ml	2.66 mg
	30 %	45 %	25 %
MPI	0.2 g	0.3 ml	3.12 mg
	28 %	44 %	28 %
MPI	0.2 g	0.3 ml	5.25 mg
	24 %	36 %	40 %

Tableau V.2. : Composition des membranes polymères à inclusion MPI préparées.

Pour évaluer l'effet de la concentration du liquide ionique l'Aliquat 336 dans la membrane sur l'efficacité du transport de Bi(III), des membranes de composition différente ont été préparés (tableau V.3).

Les résultats sont présentés sur la figure V.5 en termes de la perméabilité P de la membrane et du facteur de récupération (FR) (%) de Bi(III) dans la phase réceptrice. Les histogrammes et les points expérimentaux représentant la variation du facteur de récupération FR et de la perméabilité P montrent que le transport n'est possible qu'en présence du transporteur dans la membrane. D'autre part, ces histogrammes montrent que l'augmentation de la concentration en transporteur provoque un accroissement du taux de transfert de Bi(III) de la phase source vers la phase réceptrice.

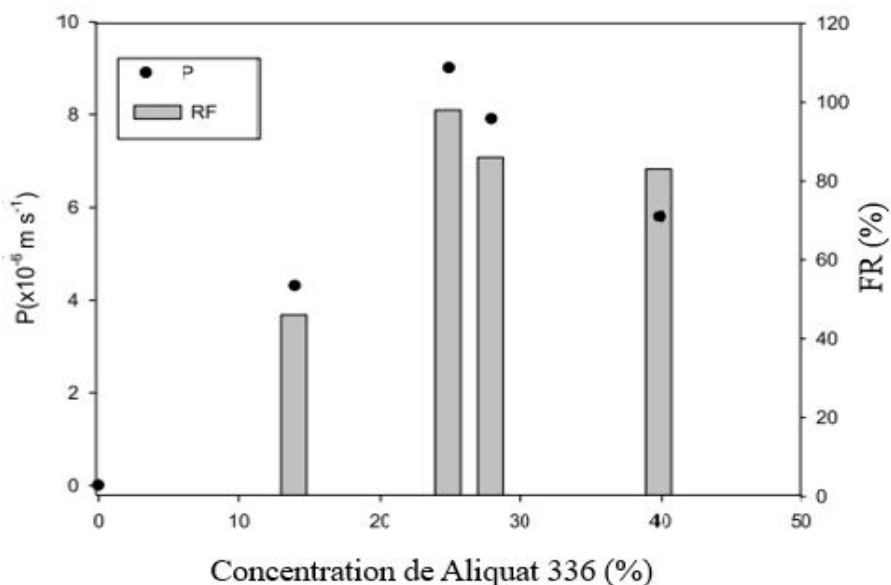


Figure V.5: Effet de la concentration de l'Aliquat 336 sur le rendement de transport.
Phase source : 20 mg/L Bi(III) dans 1 M HCl. MPI : 30 % TAC-25 % Aliquat336-45 % NPOE. Phase réceptrice : 0.5 M HNO₃. T= 24h.

Notons aussi, que pour des concentrations en transporteur dans la membrane supérieure à 3.12 mg/cm² (28 %), la perméabilité P et le facteur de récupération diminuent. Aussi, nous montrons dans le tableau V.3 l'effet de la concentration du transporteur l'Aliquat 336 sur le flux de transport du bismuth. Le flux croît lorsque la concentration du transporteur augmente jusqu'à la valeur de 3.32 $\mu\text{mol. m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ pour une concentration de 2.66 mg/cm² en transporteur. Au-delà de cette concentration, la valeur du flux diminue.

Cela, peut être expliqué par l'augmentation de la viscosité de la phase organique membranaire par la présence du transporteur à des concentrations élevées. Ce qui limite la diffusion de la paire d'ions dans la membrane.

Cette diminution de la valeur du flux par l'augmentation de la viscosité dans la membrane a été déjà observée dans nos travaux antérieurs [235] et rapportée dans d'autres travaux [173]. D'autres auteurs attribuent cette diminution du flux, non seulement, à la diffusion du complexe à travers la membrane mais également à la saturation du complexe anionique aux interfaces de la membrane [236].

[Aliquat 336] (mg cm ⁻²)	[flux J _e] (μmol. m ⁻² s ⁻¹)	Permeability P x 10 ⁻⁶ (m.s ⁻¹)	FR (%)
0	0	0	0
1.25	1.51	4.30	46
2.66	3.32	9.00	98
3.12	2.86	7.9	86
5.25	0.62	5.57	83

Tableau V.3: Effet de la concentration en Aliquat 336 sur la MPI en termes de la perméabilité. Phase source : 20 mg/L Bi(III)/ 1 M HCl. MPI : 30 % TAC-25 % Aliquat 336-45 % NPOE. Phase réceptrice : 0.5 M HNO₃. T= 24h.

V.2.2.5.2.1. Transport de Bi(III) par la MPI en présence et en absence de plastifiant

Les plastifiants jouent un rôle important dans les membranes polymères à inclusion. Généralement, ils augmentent la plasticité ou la fluidité des membranes. Cependant, lorsque des liquides ioniques sont utilisés en tant que transporteurs dans les membranes, il arrive souvent que ces derniers jouent le rôle d'extractants et de plastifiants [157,237]. Pour cela, nous avons effectué une étude sur le transport de Bi(III) par deux membranes polymères à inclusion avec et sans plastifiant et dont les compositions respectives sont:(40% TAC + 60% Aliquat 336) et (30% TAC + 25% Aliquat 336 + 45% NPOE).

Les courbes reportées sur la figure V.6 (a-b)) représentent la variation de la concentration de Bi(III) en pourcentage dans les deux phases aqueuses, source et réceptrice et dans la membrane au cours du temps.

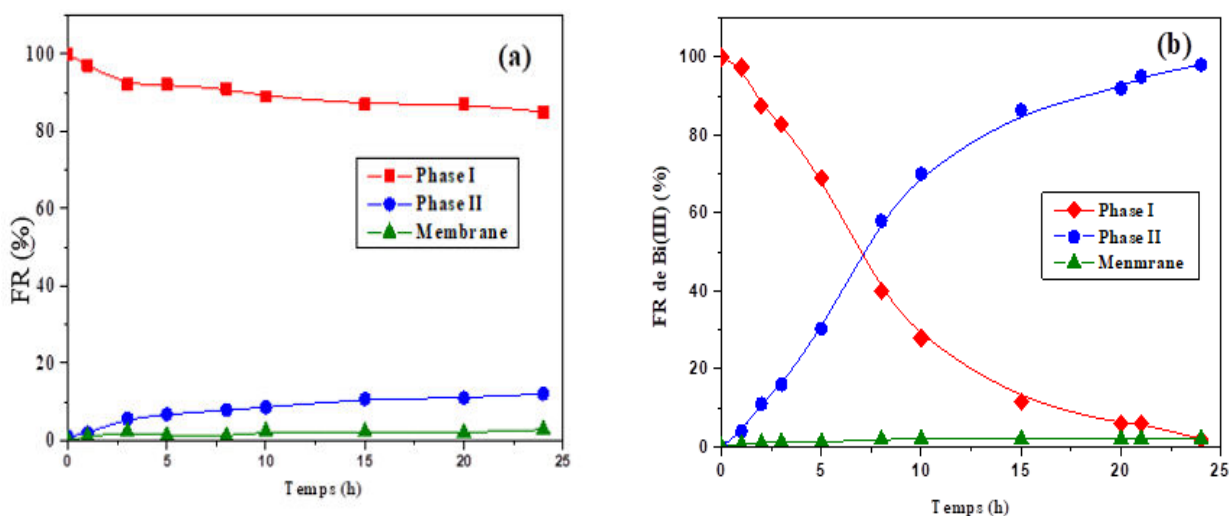


Figure V.6: Transport de Bi(III) par la MPI avec et sans plastifiant. Phase source : 20 mg/L Bi(III) / 1M HCl. MPI : 30 % TAC-25 % Aliquat 336 et NPOE, a) MPI : sans plastifiant, b) MPI : avec plastifiant. Phase réceptrice : 0.5 M HNO₃. T= 24h.

Comme on peut le voir, le transport de Bi(III) est fortement dépendant de la présence du plastifiant. Avec la membrane composée uniquement de TAC et d'Aliquat 336 (figure V.6-a), seulement 12% du Bi(III) présent initialement dans la phase source est transporté vers la phase réceptrice. En revanche, avec la MPI élaborée avec la présence de plastifiant (figure V.6-b), le taux de transport de Bi(III) de la phase source vers la phase réceptrice est quantitatif (98%) après 24h d'expérience. La présence d'un plastifiant dans la membrane MPI est donc nécessaire pour transporter l'anion volumineux BiCl_4^- à travers la matrice polymérique.

V.2.2.5.2.2. Effet de la nature de plastifiant

La présence d'un plastifiant et la nature du plastifiant ont un effet significatif sur l'efficacité des membranes. Le transport du bismuth à travers la membrane de composition 30 % TAC + 25 % Aliquat 336 + 45% plastifiant a été étudié. Les deux plastifiants qui ont été utilisés dans l'élaboration des membranes sont le DNPE et le NPHE. Dans le tableau V.4., nous avons consigné les réactifs et leurs caractéristiques physico chimiques employés pour élaborer les membranes polymères à inclusion.

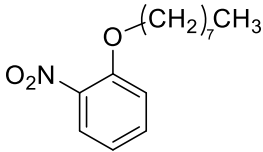
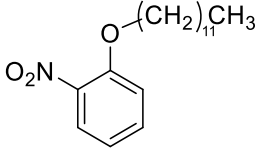
Support polymérique	Liquides ioniques	Plastifiants
<p style="text-align: center;">TAC</p> <p style="text-align: center;">T_f (température de fusion) = 302 °C</p>	<p>Aliquat 336</p> $\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 \quad \text{Cl}^- \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{N}^+(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Viscosité = 1502.04 cP</p>	<p>NPOE</p>  <p>$\epsilon = 23.1$ Viscosité = 11.1 cP</p>
	<p>THTDPCI</p> $\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_5\text{CH}_3 \quad \text{Cl}^- \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{P}^+(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_5\text{CH}_3 \end{array}$ <p>Viscosité = 1824 cP</p>	<p>DNPE</p>  <p>$\epsilon = 15.4$ Viscosité = 9.8 cP</p>

Tableau V.4: Composés et caractéristiques des réactifs utilisés pour préparer les membranes fonctionnalisées.

Les résultats obtenus avec ces deux plastifiants sont présentés sur la figure V.7 et ceux obtenus avec le NPOE sont présentés précédemment sur la figure V.6. Ils montrent que l'efficacité de la membrane à transporter le Bi(III) de la phase source vers la phase réceptrice diffère d'un plastifiant à l'autre et varie comme suit :

$$\text{NPOE (98\%)} > \text{NPHE (43\%)} > \text{DNPE (42\%)}$$

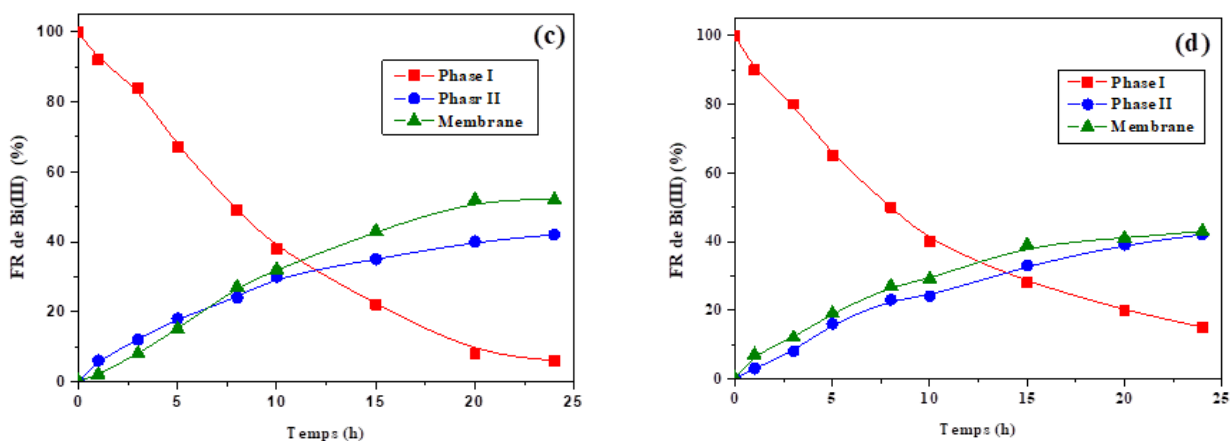


Figure V.7: Effet de la nature du plastifiant. Phase source : 20 mg/L Bi(III)/1 M HCl. MPI : 30 % TAC-25 % Aliquat336-45 % NPOE, (c) DNPE, (d) NPHE. Phase réceptrice : 0.5 M HNO₃. T= 24h.

Le transport de Bi(III) par la membrane contenant le plastifiant NPOE dont les valeurs de la constante diélectrique $\epsilon \approx 23$ et de la viscosité $\eta \approx 11$ sont moyennes comparativement à celles des deux autres plastifiants, ce plastifiant offre une meilleure efficacité de transport à la membrane. L'efficacité du transport dépend de l'équilibre des étapes d'association et de dissociation et de la diffusion la paire d'ions ($Q^+BiCl_4^-$) dans la membrane. Généralement, une faible constante diélectrique du plastifiant favorise l'association de la paire d'ions à l'interface phase source-membrane et défavorise sa dissociation à l'interface membrane-phase réceptrice, comme observé par S. Sodaye et coll [238]. D'autre part, les valeurs de la viscosité agissent sur le coefficient de diffusion dans la membrane, un plastifiant de faible viscosité favorise la diffusion. Le résultat dépend de la combinaison de ces effets.

V.2.2.6. Effet de la composition de la phase réceptrice

L'effet de l'acide éthylène diammine tétra acétique EDTA et des acides minéraux HNO₃ et H₂SO₄ a été étudié en tant qu'agents de réextraction de Bi(III) dans la phase réceptrice. Les résultats sont présentés dans le tableau V.5. La meilleure efficacité du transport de Bi(III) est obtenue à partir des solutions de HNO₃ et de H₂SO₄ à la concentration égale à 0,5 M. La quantité de Bi(III) transporté dans la phase réceptrice est supérieure à 90 % avec les deux acides et atteint 98 % lorsque la phase aqueuse réceptrice est HNO₃ à 0.5M. Ce résultat s'explique par la plus grande affinité de la partie cationique

de l'Aliquat 336 pour les anions sulfate et nitrate, le relargage de Bi(III) dans la phase réceptrice est donc favorisé. De plus, dans le cas du nitrate, des complexes de bismuth cationiques et neutres se forment [239]. Dans le cas de l'EDTA, il forme un complexe très stable avec Bi(III) dont la constante de formation exprimée sous logarithmiques est $\text{Log}\beta = 22,4$, il peut être aussi considéré comme un réactif approprié si un milieu non acide est requis.

Phase réceptrice	Concentration (M)	FR (%)
HNO₃	0.1M	80
	0.5M	98
	1M	92
H₂SO₄	0.5M	92
	1 M	94
EDTA	0.001M	56
	0.01 M	70
Acide tartrique	0.01M	33
HClO₄	0.5 M	54

Tableau V.5: L'effet de la composition de la phase réceptrice. Phase source : 20mg/L Bi(III) dans 1M HCl. MPI : 30 % TAC-25 % Aliquat336-45 % NPOE. T = 24h.

V.2.2.7. Effet de la concentration de l'acide nitrique dans la phase réceptrice

Après avoir déterminé que l'acide nitrique HNO₃ comme étant l'agent approprié de la réextraction de Bi(III) dans la phase réceptrice, nous avons examiné l'influence de la concentration de cet acide sur le transport de Bi(III) par membrane polymère à inclusion.

La Figure V.8 montre la variation de l'efficacité de la membrane (FR) en fonction de la concentration initiale en HNO₃ dans la phase réceptrice. Le facteur de récupération de Bi(III) dans la phase réceptrice croît avec l'augmentation de la concentration initiale en acide nitrique. Une valeur maximale du facteur de récupération égale à 98 % dans la phase

réceptrice HNO_3 0.5 M est atteinte après 24 h de transport. Ensuite, le rendement de l'extraction diminue et devient constant à des concentrations plus élevées en acide.

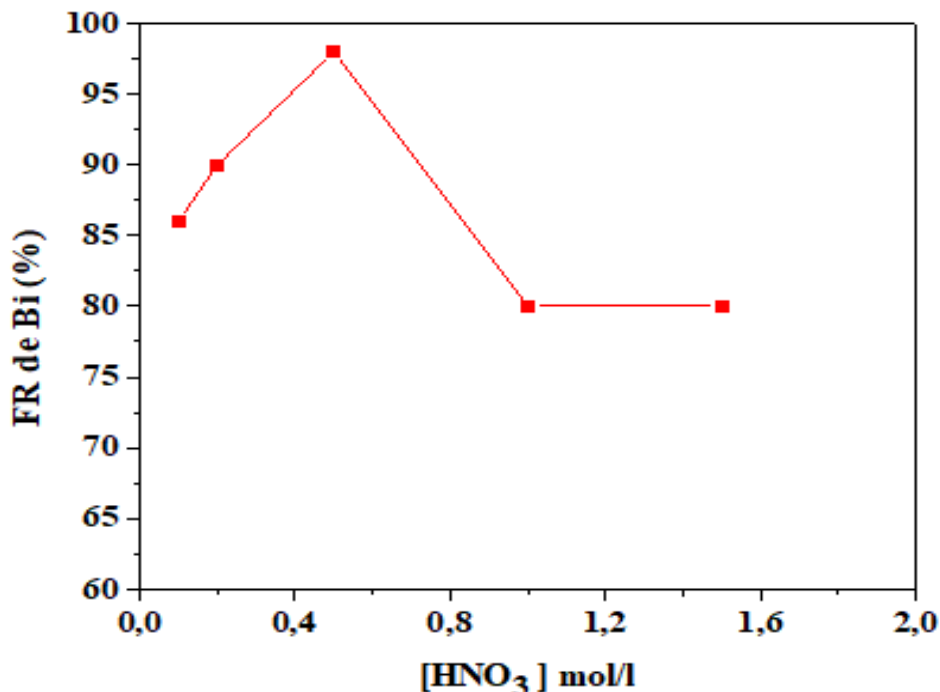


Figure V.8 : Effet de la concentration de HNO_3 sur le transport du bismuth à travers la membrane. Phase source : Bi(III) 20 mg/L dans HCl 1M. MPI : 200 mg TAC, 2. 66mg.cm⁻² Aliquat336, 0.3 ml NPOE. Phase réceptrice : HNO_3 . T=24h.

V.2.2.8. Transport compétitif de Bi(III) à travers la MPI

Le transport compétitif de Bi(III) à partir de solutions de mélanges binaires et tertiaires contenant des ions métalliques Pb (II), Mn (II) et Sb (III) associés au Bi(III) dans les minerais ou les alliages, a été réalisé dans les mêmes conditions optimales du transport individuel de Bi(III) déterminées précédemment. Les résultats sur la figure V.9 sont résumés dans le tableau V.6.

Parmi les différents mélanges d'ions métalliques, une séparation sélective de Bi(III) de Mn(II) à partir du mélange binaire d'ions Bi(III) / Mn (II) est obtenue. Une séparation quantitative de Bi(III) a été obtenue lorsque Mn(II) a été également ajouté à la phase source, ce métal a tendance de former l'espèce neutre MnCl_2 dans le milieu HCl [240], et donc, il ne peut pas être extrait par des échangeurs d'ions.

Par contre la séparation de Bi(III) de Pb(II) et de Sb(III) dans les mélanges binaire et ternaire est très faible. La sélectivité, dans le cas de mélanges binaires et ternaires, décroît comme suit : Bi(III) (82-85 %) > Sb(III) (81 %) > Pb(II) (22 %) > Mn(III) (0 %).

En revanche, la séparation de Bi(III) à partir du mélange ternaire Bi(III) -Sb(III) -Pb(II) est fortement interféré par les deux ions Sb(III) et Pb(II). Dans le cas de Sb(III) et du Pb(II), bien que le Bi(III) soit préférentiellement transporté, ces métaux se retrouvent également dans la phase réceptrice. Ces deux métaux sont également capables de former des complexes chloro anioniques, tels que SbCl_4^- [241], PbCl_4^{2-} [242] extractibles par des liquides ioniques.

Dans le tableau V.6, nous avons consigné les valeurs du flux et de la variation de la concentration en pourcentage des métaux dans la membrane et dans la phase réceptrice. On remarque que la valeur du flux de transport compétitif de Bi(III) est plus élevée que celle des autres métaux et ce, quel que soit le mélange des métaux.

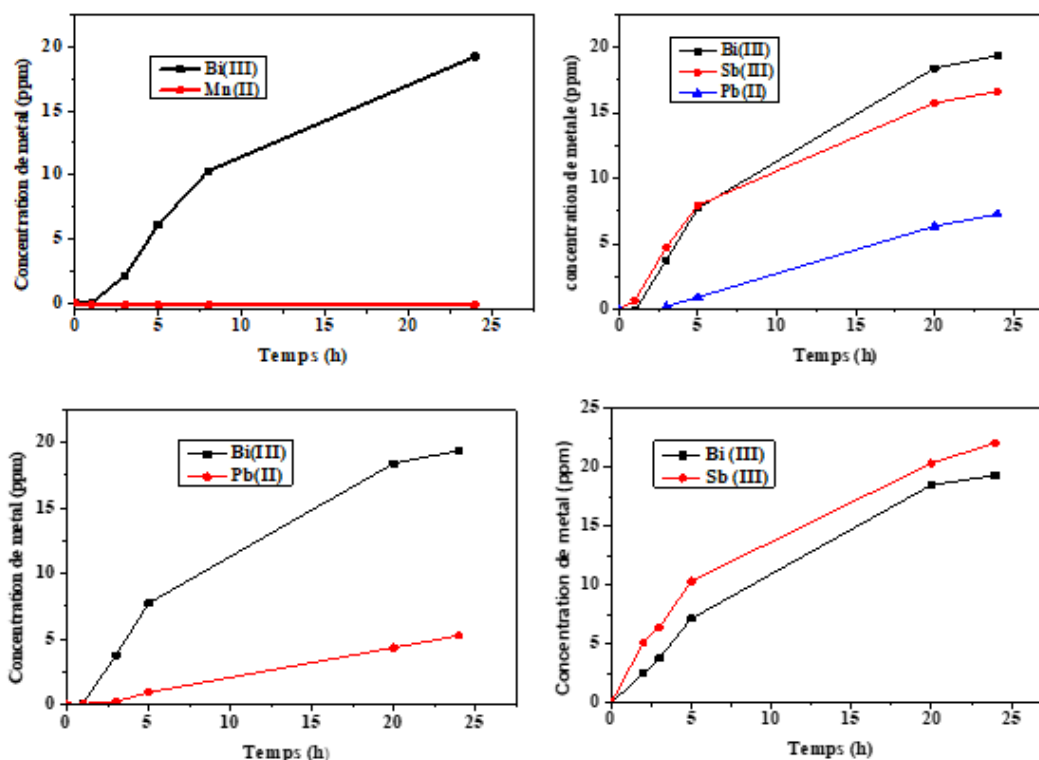


Figure V.9: Variation de la concentration du métal dans la phase réceptrice en fonction du temps, phase source : $[\text{M}^{n+}] = 20\text{mg/L}$ dans HCl 1M. MPI : 200mg TAC, $2,66\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ Aliquat 336, 0.3ml NPOE. Phase réceptrice : HNO_3 0.5 M. T=24h.

Ions métalliques	Type de LI	Extraction	Transport	Flux J($\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
		%		
Bi³⁺	Aliquat 336	99	82	1.02
Sb³⁺		86,77	81	0.58
Bi³⁺		100	85,29	1.69
Sb³⁺		68	75	0.41
Pb²⁺		29	30	0.058
Bi³⁺		99	83,1	1,023
Mn²⁺	0	0	0,001	
Bi³⁺		100	85	1,69
Pb²⁺		22	22	0,058

Tableau V.6: Effet des cations transportés à partir de divers mélanges à travers la membrane. Phase source : Bi(III) 20mg/L/HCl 1M. MPI : 200mg TAC, 2.66mg.cm⁻² Aliquat 336, 0.3ml NPOE. Phase réceptrice : 0.5 M HNO₃. T=24h.

V.2.2.9. Stabilité des membranes

La stabilité et la possibilité de réutiliser les membranes polymères à inclusion à plusieurs reprises sont des facteurs importants pour leur application ultérieure. La reproductibilité de l'extraction de Bi(III) et de transport par la membrane MPI la plus efficace de composition 200 mg de TAC, 2,66 mg.cm⁻² Aliquat 336 et 0,3 ml de NPOE a été évaluée en utilisant la MPI durant sept cycles de transport répétés toutes les 24 heures.

Comme le montrent les histogrammes représentés sur la Figure V.10, la MPI conserve 100% de son efficacité (E%) pour extraire Bi(III) après 7 jours. Cependant, le pourcentage de Bi(III) récupéré dans la phase réceptrice (FR%) n'est que de 86,71 % avec la valeur de la variance $s = 9,47$ pour la même MPI employée pendant sept cycles de réutilisation. La stabilité de la membrane est relativement bonne et durable.

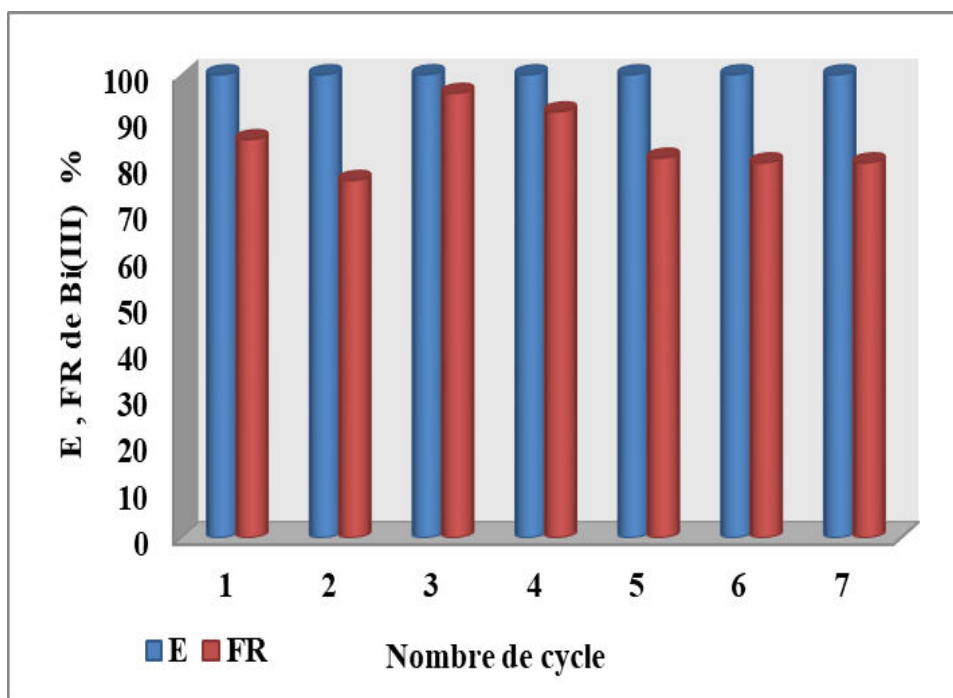


Figure V.10: Efficacité d'extraction et le facteur de récupération de Bi(III) avec les MPI en fonction du temps après 7 cycles. Phase source : 20 mg/L Bi(III)/ HCl 1 M. MPI : 200 mg TAC, 2.66 mg/cm² Aliquat 336, 0.3 ml de NPOE. Phase réceptrice : 0.5 M HNO₃. T=24h.

V.2.2.10. Caractérisations des membranes

V.2.2.10.1. Caractérisation des membranes par le MEB

La figure V.11 représente les images de surface et une coupe transversale de membranes obtenues à partir d'un ou plusieurs constituants, en utilisant un microscope de type Hitachi S 4500I. La morphologie de la membrane MPI de composition de: 200mg TAC, 2.66 mg/cm² Aliquat 336 et 0.3ml NPOE montre que la membrane possède une surface uniforme, dense et sans porosité apparente et que l'ajout du plastifiant NPOE et du transporteur l'Aliquat 336 au polymère de base (TAC) ne modifie presque pas l'apparence de la surface de la membrane.

Figure V.11: Images MEB de différentes membranes élaborées à partir de la surface (a, b,c) et la section (d,e,f) respectivement TAC, TAC + 2-NPOE et TAC + 2-NPOE+ Aliquat 336 avant le transport.

V.2.2.10.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La caractérisation des membranes par la spectroscopie FTIR a été réalisée afin de repérer les groupements chimiques fonctionnels de chaque membrane et d'accéder aux informations relatives à la formation éventuelle de nouvelles liaisons chimiques entre les différents constituants de la membrane.

Les spectres obtenus de TAC sans Aliquat 336, de TAC-MPI avec 25 % en poids d'Aliquat 336 et de TAC-NPOE et TAC-Aliquat 336-NPOE pour le transport de bismuth sont présentés sur la figure V.12. Ils présentent de nombreuses bandes d'absorption qui sont spécifiques à divers groupements chimiques. Le tableau V.7 résume les principales bandes et pics d'absorption ainsi que les groupements fonctionnels correspondants aux différents constituants de la membrane.

Membrane	Bande et pic (cm ⁻¹)	Groupement
TAC	3620 1735 1211 à 1030 2950 1367 1432	O-H C=O C-O-C C-H (CH ₃) C-H CH ₂
2-NPOE	1525 1465 2960 à 2850 1127 1351 720 730 à 675	NO ₂ -CH ₃ de l'octyl -CH ₂ - C-O C-N -CH ₂ - C-H
TAC + 2-NPOE	1523,6 1748 1127 817,11 1231, 1164	Phényl (2NPOE) C=O (TAC) C-O-C (2-NPOE) C-O-C (TAC) R-O-CH ₂ (2-NPOE, TAC)
Aliquat 336 Pur	1466 et 1377 2850-2930 722	Groupe ammonium quaternaires -CH ₃ -CH ₂

Tableau V.7: Bandes d'absorption des groupements fonctionnels caractérisant le TAC, 2-NPOE TAC + 2-NPOE et Aliquat 336.

Le spectre IR montre que les bandes d'absorption caractéristiques des constituants libres C-H(CH₃) à 2927 cm⁻¹, C=O à 1743 cm⁻¹ et C-O dans la gamme 1254-1040 cm⁻¹ pour le polymère TAC, C-H(CH₃) à 2927 cm⁻¹ et C-O à 1160 cm⁻¹ pour le NPOE, C-H(CH₃) à 2927 cm⁻¹ et N-C à 1466 cm⁻¹ pour l'Aliquat 336, C-H(CH₃) à 2927 sont également observés dans le spectre infrarouge des MPI.

Ces caractéristiques indiquent que les interactions entre les différents constituants de la membrane MPI sont faibles et de type Van Der Waals ou liaison hydrogène, ceci corrobore les résultats cités dans la littérature pour d'autres types d'extractants [243,244].

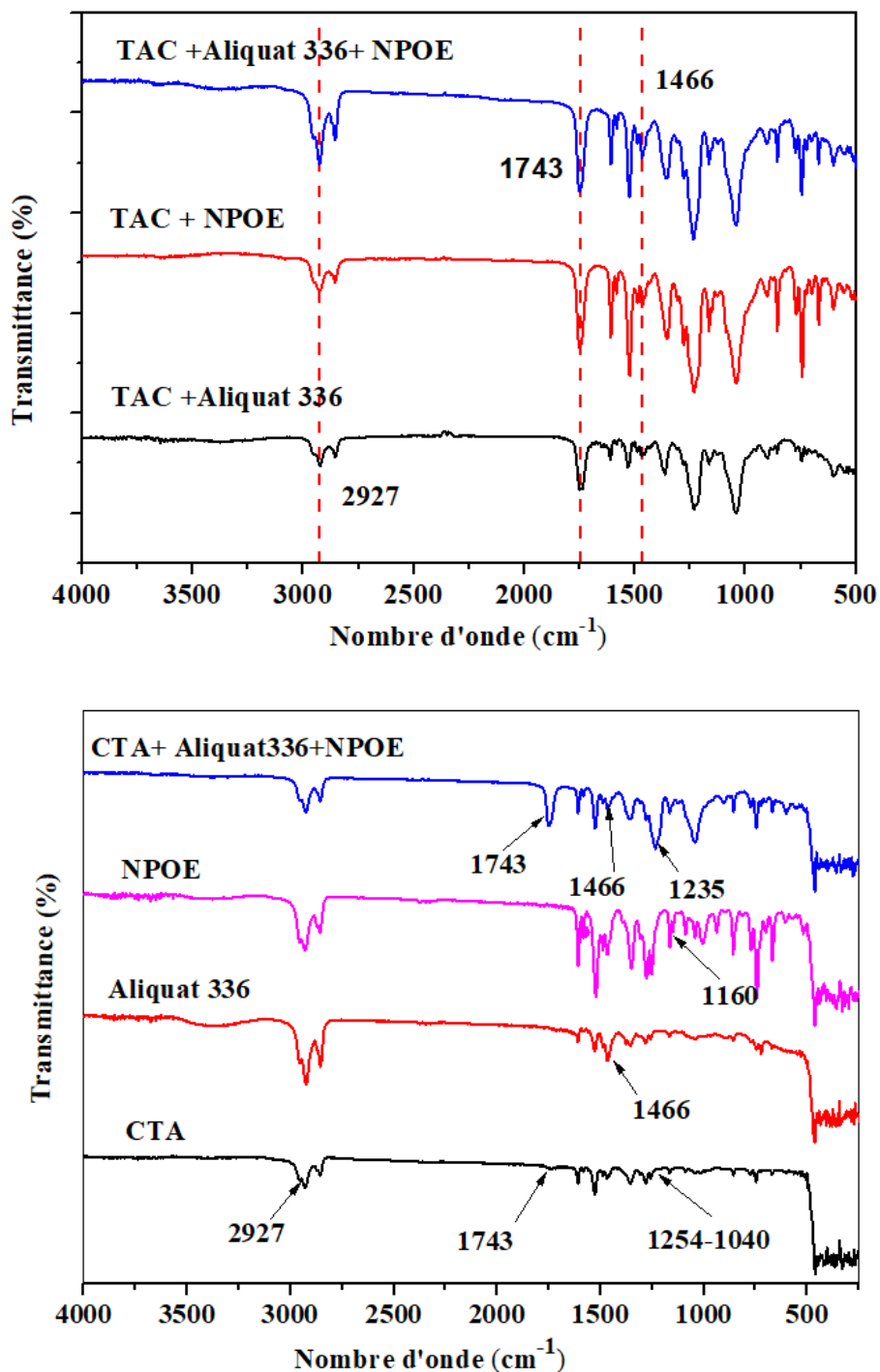


Figure V.12: Spectres FTIR des différents constituants de la membrane polymère à inclusion : TAC, TAC + 2-NPOE, (Aliquat 336 pur, TAC + 2-NPOE+Aliquat 336).

V.2.3. Transport du bismuth(III) par le THTDPCI à travers la MPI

V.2.3.1. Profils des concentrations de Bi(III) en fonction du temps

La Figure V.13 montre la variation de la concentration en Bi(III) dans les trois phases. Pendant les premières heures de transport, on observe une augmentation de la concentration du métal dans la phase réceptrice et une diminution dans la phase source. Après 8 h, plus de 72 % des ions Bi(III) sont transportés vers la phase réceptrice, environ 16% sont restés dans la phase source et 10 % sont accumulés dans la membrane. Après 24h de transport, la totalité de bismuth (100 %) est transportée dans la phase réceptrice.

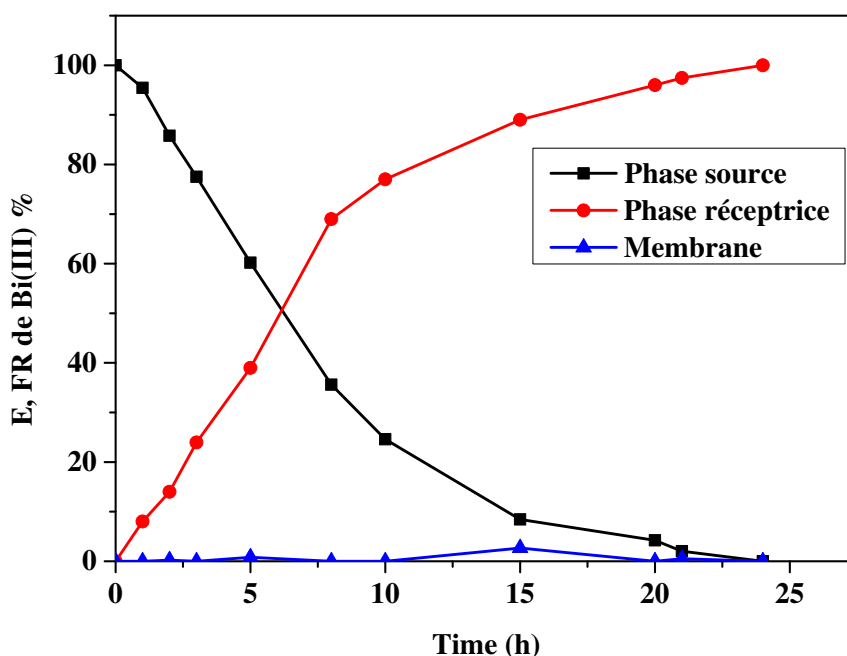


Figure V.13 : Profil de concentration de Bi(III) dans les trois phases. Phase source: 20 mg/L Bi(III) / HCl 1M. MPI: 200 mg TAC, 2.66 mg.cm⁻² THTDPCI, 0.3 ml NPOE. Phase réceptrice : 0.5M HNO₃. T=24h.

V.2.3.2. Effet de la concentration du métal

Pour étudier l'influence de la concentration du bismuth dans la phase aqueuse source, des expériences de transport ont été effectuées à partir de solutions de concentrations initiales en bismuth allant de 5 jusqu'à 20 mg/L.

Les résultats sont présentés dans le tableau V.8. On remarque que la quantité de Bi(III) transportée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du bismuth dans la phase aqueuse. Le bismuth est fortement extrait et transporté à partir de la phase source vers la membrane et de la membrane vers la phase réceptrice, respectivement. Une valeur maximale de 100% de Bi(III) est récupérée dans la phase réceptrice pour une concentration initiale en Bi(III) dans la phase source égale à 20 mg/L.

Concentration de Métal (mg/L)	% d'extraction de Bi(III)	% de transport de Bi(III)
5	100	60
10	100	81
15	100	90
20	100	100

Tableau V.8 : Influence de la concentration initiale de Bi(III) dans la phase source. Phase source: Bi(III)/ HCl 1M. MPI: 200 mg TAC, 2.66 mg.cm⁻² THTDPCI, NPOE 0.3 ml. Phase réceptrice: 0.5M HNO₃. T=24h.

V.2.3.3. Effet de la nature de l'acide dans la phase source

L'influence des acides minéraux HCl, H₂SO₄ et HNO₃ sur le transport de Bi(III) a été étudié dans les mêmes conditions expérimentales et optimales des phases aqueuses et de la membrane déjà déterminées précédemment avec l'Aliquat 336.

La figure V.14 montre l'évolution de la concentration en Bi(III) dans la phase réceptrice en fonction du temps. Le meilleur taux de transport est obtenu à partir de la phase source constituée de l'acide chlorhydrique. La séquence de transport à partir des trois milieux est la suivante :

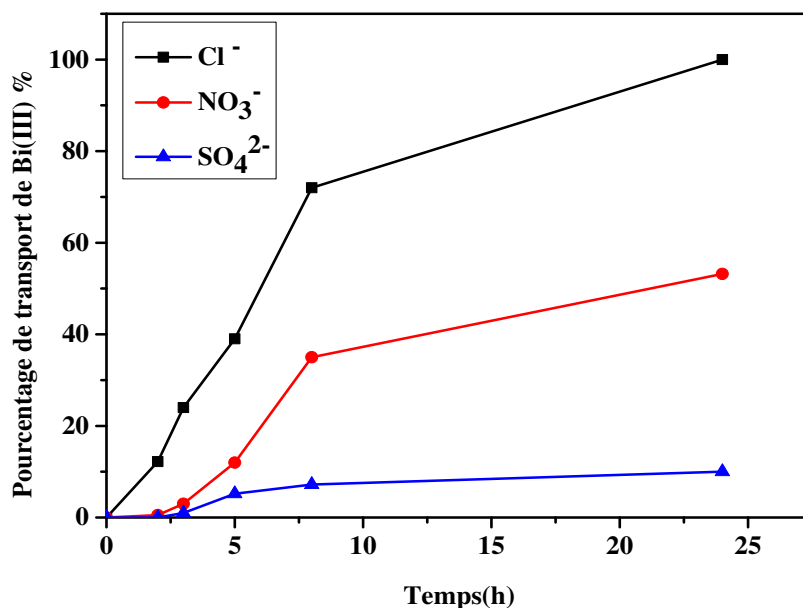


Figure V.14: Influence des espèces anionique dans la phase source sur le transport de Bi(III). Phase source: 20 mg/L Bi(III). MPI: 200mg TAC, 2.66 mg.cm⁻² THTDPCI, 0.3 ml NPOE. Phase réceptrice: 0.5M HNO₃. T=24h.

V.2.3.4. Effet de la composition de la phase réceptrice

Les histogrammes représentés sur la figure IV.15, montre l'effet des agents acides de réextraction HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, et de l'agent complexant EDTA sur le transport du bismuth.

Le taux HNO₃, de transport maximal de Bi(III) est obtenu dans la phase réceptrice constituée de à 0.5 M. En présence des autres agents acides de réextraction H₂SO₄ et HClO₄, de l'EDTA dans la phase réceptrice, le taux de transport de Bi(III) est plus faible.

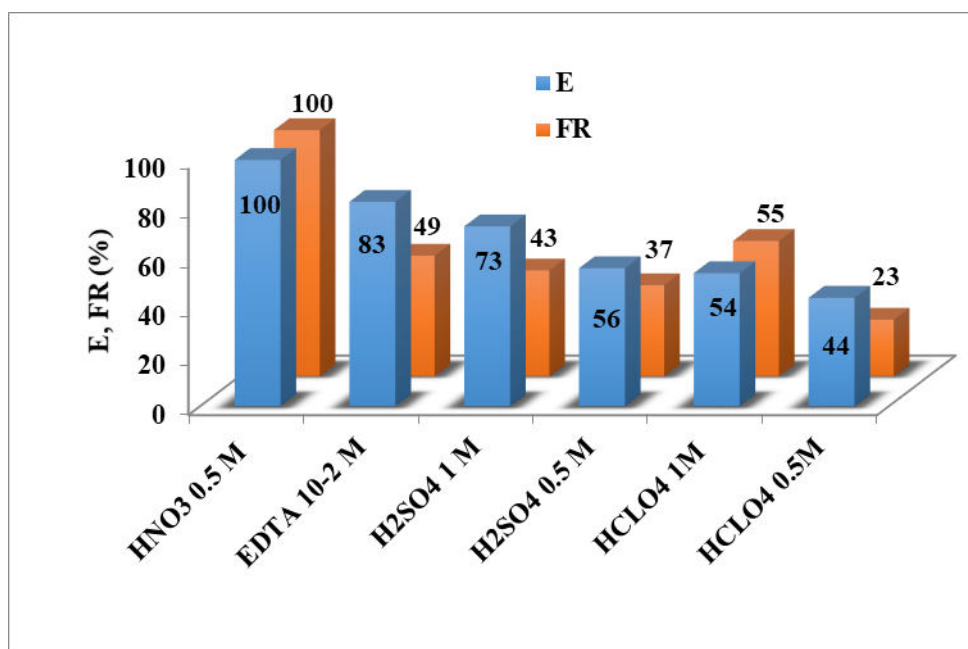


Figure V.15 : Effet de la composition de la phase réceptrice. Phase source : 20 mg/L Bi(III) dans HCl 1M. MPI : 200mg TAC, 2.66 mg.cm⁻² THTDPCI, 0.3 ml NPOE. T=24h.

V.2.3.5. Effet de la composition de la membrane

V.2.3.5.1. Effet de la concentration de l'extractant (THTDPCI)

Le transport du bismuth par des membranes MPI constituées de quantités de 200 mg de TAC et de 0.3 ml du plastifiant NPOE fixées constantes et de variables concentrations en transporteur THTDPCI a été étudié. Les résultats sont montrés sur la Figure V.16. Avec la membrane constituée de TAC et de plastifiant NPOE sans le transporteur, le bismuth n'est pratiquement pas transporté.

La capacité de la membrane (MPI) à extraire le bismuth (III) de la phase source vers la phase réceptrice en fonction de la concentration en THTDPCI, augmente lorsque la concentration de ce dernier dans la membrane augmente. La quantité maximale du bismuth(III) transportée est de 100% avec la membrane ayant la composition de 30% TAC-25 THTDPCI- 45% NPOE. Pour des concentrations supérieures à 25 % (ou bien 2.66 mg/cm²) en THTDPCI, la quantité du bismuth (III) transportée diminue. Une concentration de THTDPCI élevée dans la membrane, accroît la viscosité de la membrane et, par conséquent, réduit la diffusion de la paire d'ions THTDP⁺BiCl₄⁻.

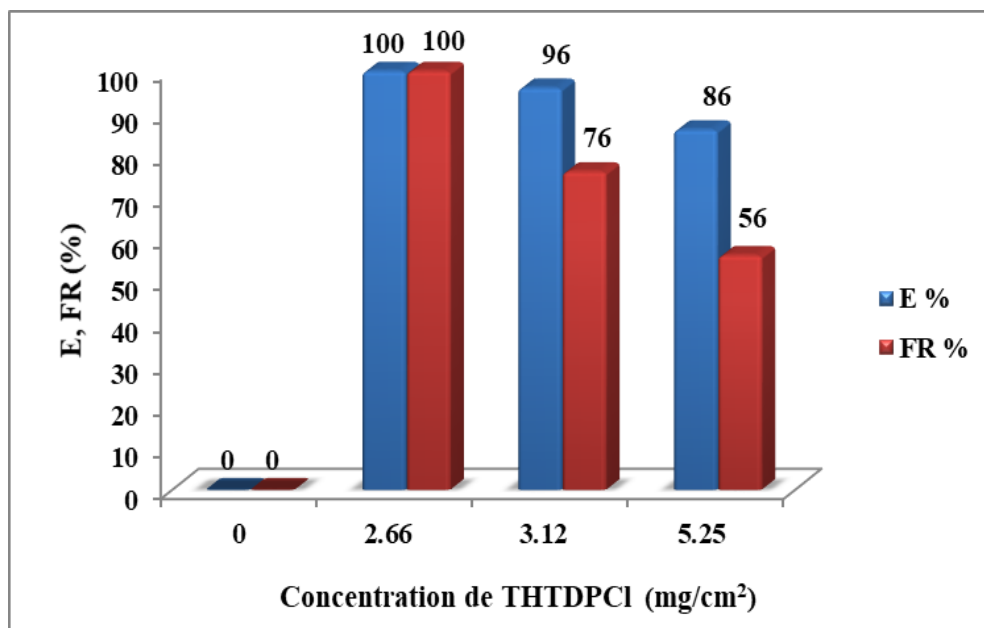


Figure V.16 : Effet de la concentration de THTDPCl sur le transport de Bi(III). Phase source : 20 mg/L de Bi(III)/HCl 1M. MPI : 200 mg de TAC, 0,3 ml de NPOE, THTDPCl. Phase réceptrice : 0,5M HNO₃. T=24h.

V.2.3.5.2. Effet de la quantité de plastifiant dans la membrane

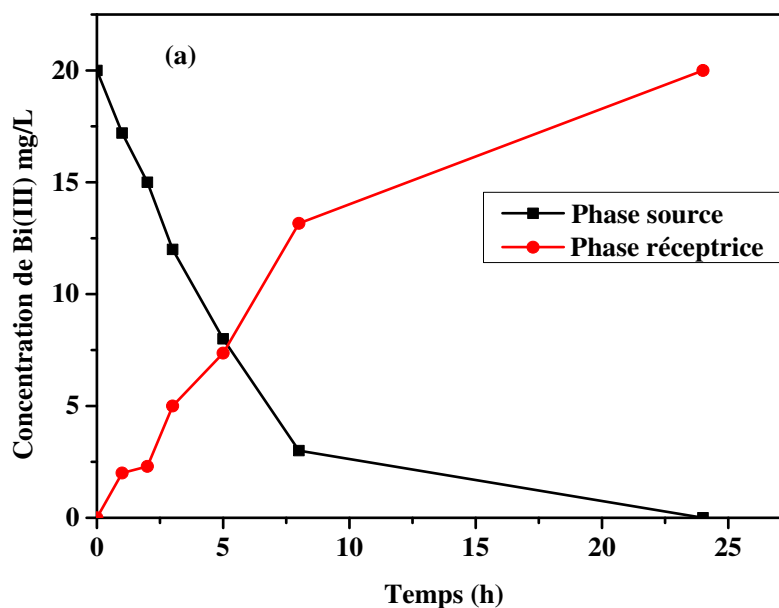
L'effet du plastifiant a été aussi examiné. Pour cela, deux membranes MPI ont été préparées, l'une avec plastifiant ayant la composition 200 mg TAC-2.66 mg/cm² THTDPCl-0.3 ml NPOE et l'autre sans plastifiant avec la composition de 200mgTAC-2.66 mg/cm² THTDPCl. Les résultats sont présentés dans le tableau V.19. Ils montrent les valeurs du flux initial et le pourcentage de métal transporté vers la phase réceptrice après 24 h d'expérience.

Avec la membrane à base de TAC et de THTDPCl, sans le plastifiant NPOE, les valeurs du flux et du taux de Bi(III) transporté de la phase source vers la phase réceptrice sont faibles et sont égales, respectivement : à 0,39 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ et 24 %.

Plastifiant	Volume (ml)	% de Bi(III) Phase source	% Bi(III) phase réceptrice	Flux ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
2-Nitrophenyl octylether (NPOE)	0	56	24	0.39
	0.3	100	100	2,36

Tableau V.9 : Effet de la quantité de plastifiant. Phase source : 20mg/L Bi(III)/ 1M HCl. MPI : 200mg TAC, 2.66 mg.cm^{-2} THTDPCI et NPOE. Phase réceptrice : 0.5M HNO_3 . T = 24h.

Pour mieux comprendre l'effet du plastifiant sur le transport du bismuth, nous avons représenté sur la figure V.17 le profil de concentration du transport de Bi(III) à travers les MPI de composition optimale contenant 2,66 mg / cm^2 THTDPCI en présence et en absence du plastifiant NPOE. On remarque qu'en présence de NPOE, le transfert des ions du bismuth vers la membrane et la phase réceptrice est de 100% et aucune accumulation du métal n'est détectée au niveau de la MPI (figure V.17(a)). Par contre, en absence de NPOE, une accumulation importante du métal dans la membrane a été observée (32% d'accumulation) (figure V.17 (b)), ce qui produit un effet limitant sur le transport du bismuth



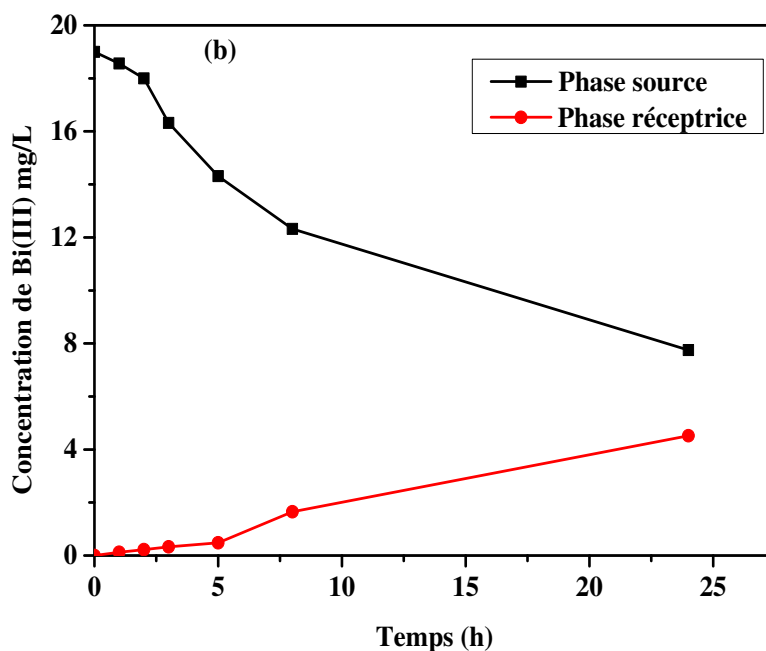


Figure V.17: Effet de la quantité de NPOE sur le transport de Bi(III) par MPI. Phase source : 20mg/L Bi(III)/ 1M HCl. MPI : 200 mg TAC, 2.66 mg.cm⁻² THTDPCI, 0.3 ml NPOE (a) : avec NPOE, (b) : sans NPOE. Phase réceptrice : 0.5M HNO₃. T=24h.

V.2.3.5.4. Nature du plastifiant

L'efficacité de transport dépend également de la nature chimique du plastifiant, ce qui assure la flexibilité de la membrane. La polarité et la viscosité semblent être les principales caractéristiques du plastifiant à membrane qui affectent le transport, comme mentionné précédemment. En particulier, le paramètre de constante diélectrique (ϵ) influence sur l'équilibre entre l'efficacité d'extraction et la réextraction pour l'absorption de l'ion métallique par le transporteur et sa libération du complexe à l'interface de la phase réceptrice.

Le tableau V.10 résume les valeurs des rendements du transport de Bi(III) par des membranes à base de la même quantité de TAC, de transporteur et des plastifiants NPOE, DNPE et NPHE de valeurs de viscosité voisines et de constantes diélectriques différentes.

Le meilleur rendement de transport est obtenu avec la membrane constituée du plastifiant NPOE possédant une constante diélectrique modérée. En général, le plastifiant est choisi pour sa grande affinité avec le polymère de base, sa constante diélectrique

élevée, sa faible volatilité et sa faible viscosité pour favoriser la diffusion de l'espèce à transporter [246, 247]. Dans notre cas, la paire d'ions $Q^+BiCl_4^-$ se forme et se dissocie aux deux interfaces phase source-membrane et membrane-phase réceptrice et diffuse facilement dans la membrane.

Plastifiants	Viscosité	Constante diélectrique	Extraction	Transport
			%	
2-Nitrophenyl octyl ether (NPOE)	11.1	23.1	100	100
NPHE(Nitro-phenylhexyl ether)	8.9	25.7	100	81
(DNPE)Dodocyl 2-nitrophenyl ether	9.8	15.4	91	75

Tableau V.10 : Effet de la nature du plastifiant. Phase source: 20 mg/L Bi(III) /HCl 1M. MPI: 200 mg TAC, 2. 66mg.cm⁻² THTDPCl, 0.3ml plastifiant. Phase réceptrice : 0.5M HNO₃, T=24h.

V.2.3.6. Sélectivité de la membrane polymère sur le transport du bismuth

La sélectivité du système membranaire pour le transport du bismuth à partir de mélanges équimolaires binaires et ternaire contenant les métaux Pb(II), Sb(III) et Mn(II) par la membrane MPI élaborée avec le THTDPCl en tant que transporteur a été examinée. Sur les figures V.18, (a), b), c) et d) la variation de la quantité de Bi(III) transportée à partir de la phase source constituée des mélanges cités précédemment vers la phase réceptrice par la membrane de composition optimale déterminée dans les expériences de transport de Bi(III) à partir de solution simple. Les résultats du transport ont montré que le THTDPCl extrait et transporte sélectivement le bismuth à partir des différents mélanges de façon similaire que l'Aliquat 336.

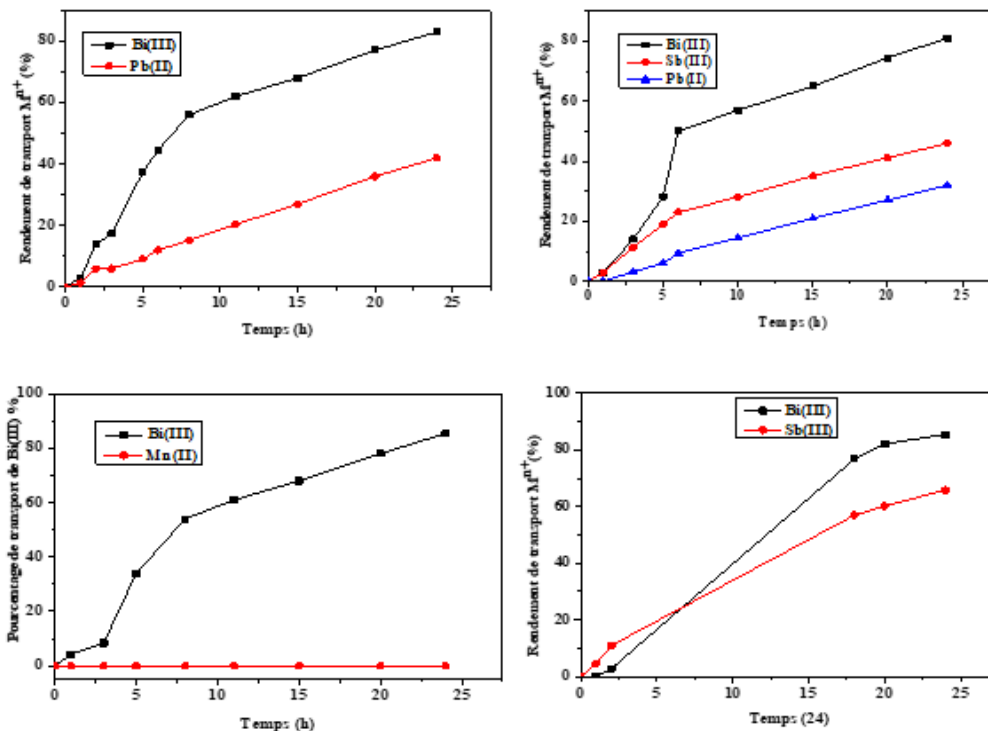


Figure V.18 : Variation de la concentration du métal dans la phase réceptrice en fonction du temps, phase source : $[M^{n+}]$ 20mg/L/HCl 1M. MPI: 200 mg TAC, 2,66mg.cm⁻² THTDPCI, 0.3ml NPOE. Phase réceptrice : HNO₃ 0.5 M.T=24h.

D'autre part, la meilleure valeur du flux de diffusion des trois métaux est obtenue pour le bismuth et ce, quel que ce soit le mélange des trois métaux à partir duquel le transport compétitif est effectué (tableau V.11).

Ions métalliques	Liquide ionique	Extraction	Transport	Flux J (μmol. m ⁻² .s ⁻¹)
		%		
Bi ³⁺	THTDPCI	100	85,44	1.84
Sb ³⁺		62	65,85	0.063
Bi ³⁺		100	81	2.04
Sb ³⁺		46	46,06	0.22
Pb ²⁺		33,01	32	0.07
Bi ³⁺		99	85	0.72
Mn ²⁺		0	0	0.0016
Bi ³⁺	THTDPCI	99	83	0.91
Pb ²⁺		40	40	0.12

Tableau V.11 : Effet des cations transportés à partir de divers mélanges à travers la membrane. Phase source: Bi(III) 20mg/L/ HCl 1M. MPI: 200mgTAC, 2.66mg.cm⁻² THTDPCI , 0.3ml NPOE. Phase réceptrice : 0.5 M HNO₃ .T=24h.

V.2.3.7. Stabilité des membranes

La possibilité de réutiliser les membranes polymères à inclusion à plusieurs reprises, est un facteur important pour leur application ultérieure.

La stabilité de la membrane MPI la plus efficace à transporter Bi(III) de composition 30 % TAC- 25 % Aliquat 336 ou THTDPCI - 45 % NPOE a été évaluée en l'associant à sept cycles de transport de Bi(III) à partir d'une solution contenant le Bi(III) à la concentration initiale de 20 mg/L répétés toutes les 24 heures.

Comme le montre la Figure V.19, la MPI conserve 100 % de son efficacité d'extraction de Bi(III) de la phase source vers la membrane après 7 jours de transport, tandis que la quantité de Bi(III) récupérée dans la phase réceptrice est de 94 %, avec la même MPI après une utilisation de 7 cycles. La membrane MPI présente une stabilité satisfaisante et durable.

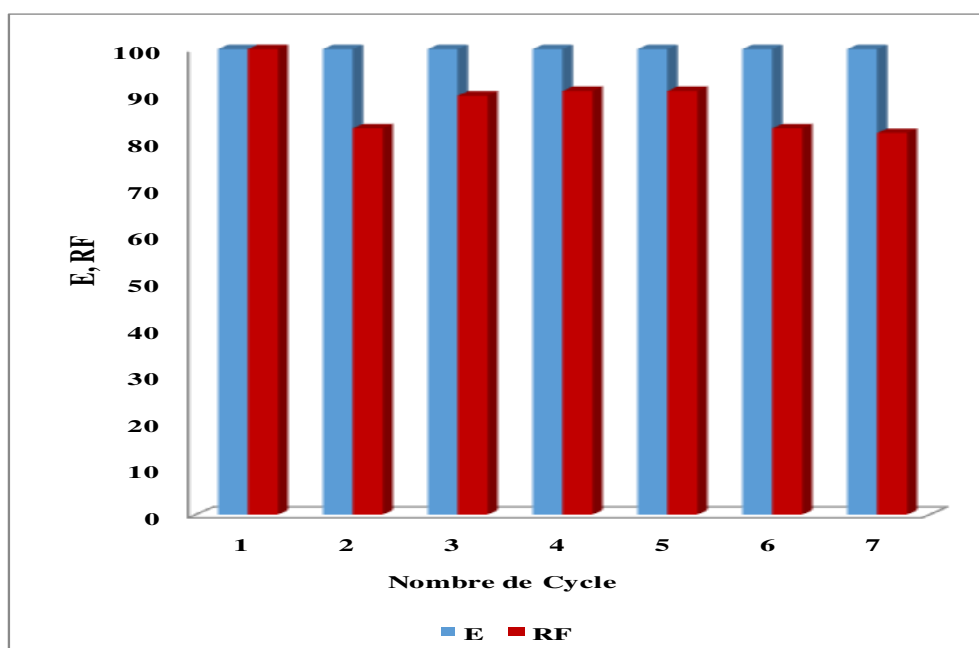


Figure V.19: Efficacité d'extraction et le facteur de récupération de Bi(III) avec les MPI en fonction du temps après 7 cycles de transport répétés toutes les 24h. Phase source : 20 mg/L Bi(III)/HCl 1 M. MPI : 200 mg de TAC, 2.66 mg. cm⁻² THTDPCI, 0.3 ml de NPOE. Phase réceptrice : 0.5 M HNO₃, T=24h.

V.2.3.8. Caractérisations des membranes

V.2.3.8.1. Caractérisation des membranes par le MEB

La morphologie de la membrane contenant le liquide ionique THTDPCI a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB) avant et après le transport de Bi(III). Les images MEB sont représentées sur la figure V.20. Contrairement aux images MEB de la membrane élaborée avec l'Aliquat 336 en tant que transporteur, la section transversale de la membrane MPI avant et après transport de Bi(III) est uniforme, la surface est dense et sans porosité apparente.

Figure V.20 : Images MEB de la section de la MPI, transport du bismuth(III) par le THTDPCI, Phase source : 20 mg/L Bi(III) dans HCl 1 M. MPI : 200 mg de TAC, 0.3 ml de NPOE, 2.66 mg.cm⁻² THTDPCI. Phase réceptrice : 0.5 M HNO₃.

V.2.3.8.2. Spectre infrarouge

Les spectres infrarouges des constituants purs et de la membrane MPI résultant pour une composition 30 % TAC- 25%THTDPCI - 45% NPOE sont représentés sur la figureV.21. Plusieurs bandes caractéristiques des constituants apparaissent sur les spectres et sont interprétées comme suit : La large bande observée dans le spectre à 2927 cm⁻¹ correspond au C-H du groupe alkyle CH₃, et la seconde bande à 1254-1040 cm⁻¹ la gamme correspond à la vibration de C-O dans le polymère TAC. Le pic à 1743 cm⁻¹ correspond au groupe carbonyle C=O. Le pic situé à 1465 cm⁻¹ correspond à la vibration P-C dans THTDPCI. La bande située aux alentours de 2850 cm⁻¹ correspond au spectre de la membrane TAC-THTDPCI.

Les spectres IR montrent que les bandes significatives qui apparaissent dans les MPI sont restées inchangées comme observé dans les constituants purs. Ce fait indique l'absence d'interactions entre les différents constituants des MPI, comme rapportés dans la littérature [246, 247].

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

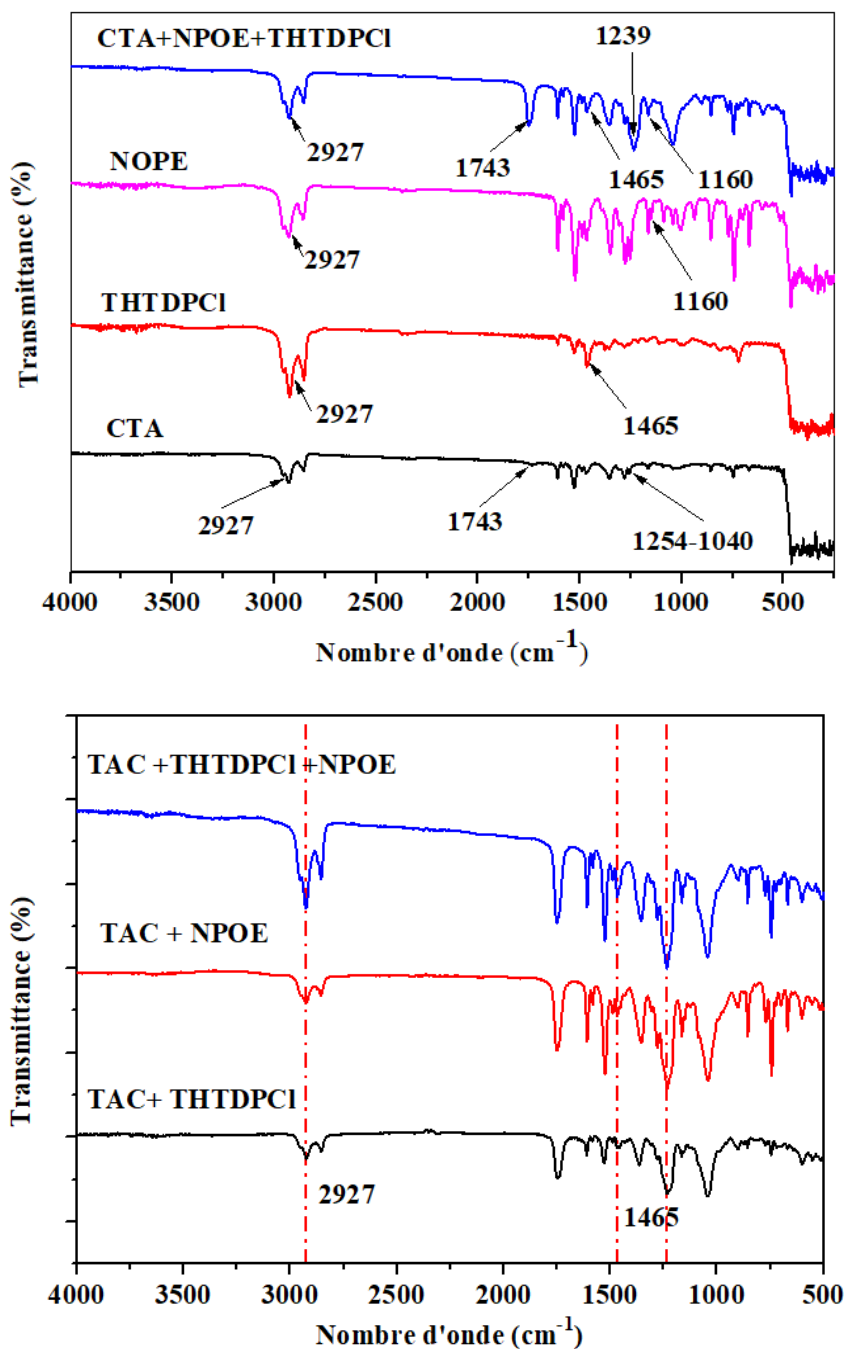


Figure V.21: Spectres FTIR des différents constituants de la membrane MPI : TAC, TAC + 2-NPOE, THTDPCI pur et TAC + 2-NPOE+THTDPCI.

V.2.4. Transport compétitif de Bi(III) par l'Aliquat 336 et le THTDPCI

Une étude de transport compétitif de Bi(III) à partir de solutions de mélanges binaires et ternaires équimolaires des ions métalliques Mn(II), Sb(III) et Pb(II) à travers la membrane MPI par les deux liquides ioniques l'Aliquat 336 et le THTDPCI a été faite dans les mêmes conditions expérimentales optimales déterminées précédemment.

Les résultats sont présentés dans le tableau V.12.

Ion mixtes	Metal	FR (%)		FS	
		Aliquat 336	THTDPCI	Aliquat 336	THTDPCI
Bi(III)- Mn(II)	Bi(III) Mn(II)	83 0	85 0	Quantitative	Quantitative
Bi(III)- Pb(II)	Bi(III) Pb(II)	85 22	83 40	29.13	7.58
Bi(III)- Sb(III)	Bi(III) Sb(III)	82 81	85 66	2.9	4.7
Bi(III)- Sb(III) Pb(II)	Bi(III) Sb(III) Pb(II)	85 75 30	81 46 32	4.12 ^a 19.88 ^b	10.9 ^a 34.28 ^b
Facteur de séparation (FS): ^a(Bi(III)/Sb(III)), ^b(Bi(III)/Pb(II))					

Tableau V.12 : Transport compétitif de Bi(III) à travers les membranes à partir de mélanges d'ions métalliques binaires et ternaires. Phase source : 20 mg/L d'ions métalliques/HCl 1 M. MPI : 30 % TAC-25 % Aliquat 336 ou THTDPCI -45 % NPOE Phase réceptrice 0.5 M HNO₃. T = 24h.

Ces résultats montrent que la membrane MPI élaborée avec les deux liquides ioniques l'Aliquat 336 ou le THTDPCI extrait sélectivement le Bi(III) du Mn(II) de même façon avec un facteur de séparation $FS = \infty$. Avec les autres métaux, la MPI avec l'Aliquat 336 présente une sélectivité légèrement plus élevée dans les mélanges contenant plutôt le Pb(II) que le Sb(III). Par contre, la MPI avec le THTDPCI présente une meilleure sélectivité de transport de Bi(III) à partir de solutions Bi(III)/Sb(III).

Dans le mélange ternaire, on observe une inversion de la sélectivité de transport de Bi(III) par le THTDPCI par rapport au Pb(II), cette dernière est meilleure que celle obtenue avec l'Aliquat 336.

V.2.5. Stabilité des membranes

Une étude comparative de la stabilité des deux membranes MPI préparées avec les deux liquides ioniques a été également menée.

Sur la Figure V.22 (a) et (b), sont, respectivement, représentées l'efficacité d'extraction le facteur de séparation après plusieurs cycles d'utilisations des membranes avec Aliquat 336 ou THTDPCI. La stabilité la plus élevée est observée pour la MPI avec THTDPCI, moins de 6% de perte après 7 jours de transport comparativement à 15% de perte avec le MPI contenant de l'Aliquat 336. Ce résultat est similaire à celui obtenu pour une MPI contenant de l'Aliquat 336 dans le transport du fluorure [248]. Cependant, dans notre cas, la récupération de Bi(III) dans la phase d'extraction a légèrement diminué après chaque cycle de transport (Figure V.22 (b)), et il est légèrement plus prononcée dans le cas d'Aliquat 336 (FR moyenne (%) = 85 % pour l'Aliquat 336 et 94 % pour le THTDPCI).

La caractérisation de ces membranes par le microscope électronique à balayage MEB est réalisée pour mieux comprendre ce comportement de stabilité.

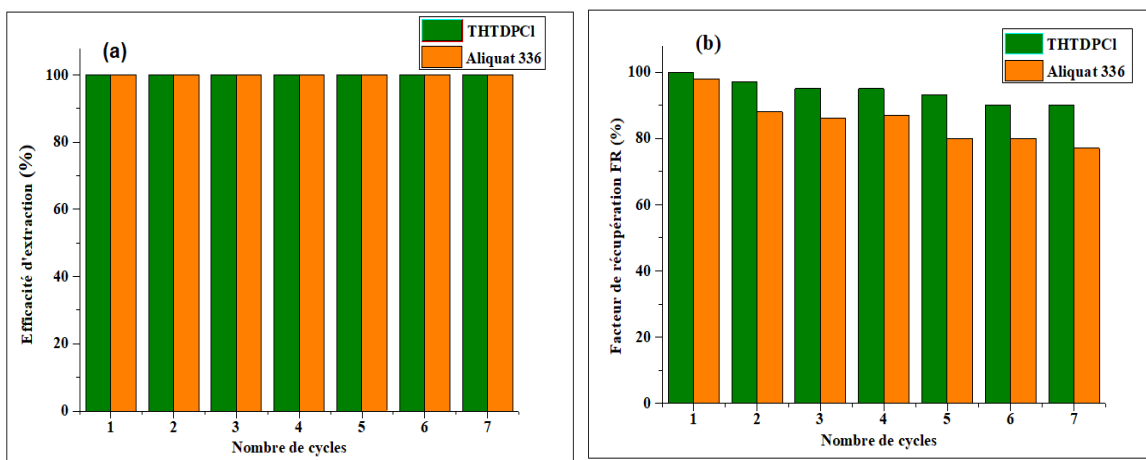


Figure V.22: (a) Efficacité d'extraction et (b) facteur de récupération pour les études de réutilisation des membranes. Phase source : 20 mg/L Bi(III)/1M HCl. MPI : 30 % TAC-25 % LI -45 % NPOE. Phase réceptrice : 0,5 M HNO₃. T=24h.

Nous avons confirmé l'étude de la stabilité de la membrane par des observations au microscope électronique à balayage (MEB) de la surface et la section de la MPI après le septième cycle de transport du bismuth pour chaque extractants.

La micrographie représentée sur la figure V.23 (C) montre clairement une dégradation de la membrane préparée par l'Aliquat 336, après 7 cycle de transport, qui se manifeste par une présence d'agglomérats du complexe de bismuth sur sa surface, cette altération du support serait, en partie, responsable de la difficulté de la réextraction de Bi(III) dans la phase réceptrice.

L'image de la membrane utilisée sept fois suggère que certains composants du MPI ont été éliminés de la surface de la membrane. Par contre les images de la MPI préparé avec le liquide ionique THTDPCI après 7 cycle de transport cycle (figureV.23 A), dans laquelle de petits nodules sont visibles sur la surface de la MPI, et l'image de la section et très efficace, denses et relativement similaires sans porosité (figureV.23 B). Cependant, pour la membrane contenant l'Aliquat 336 comme support, l'image de la coupe transversale après transport présente un léger changement avec la présence de petites gouttelettes (figureV.23 D).

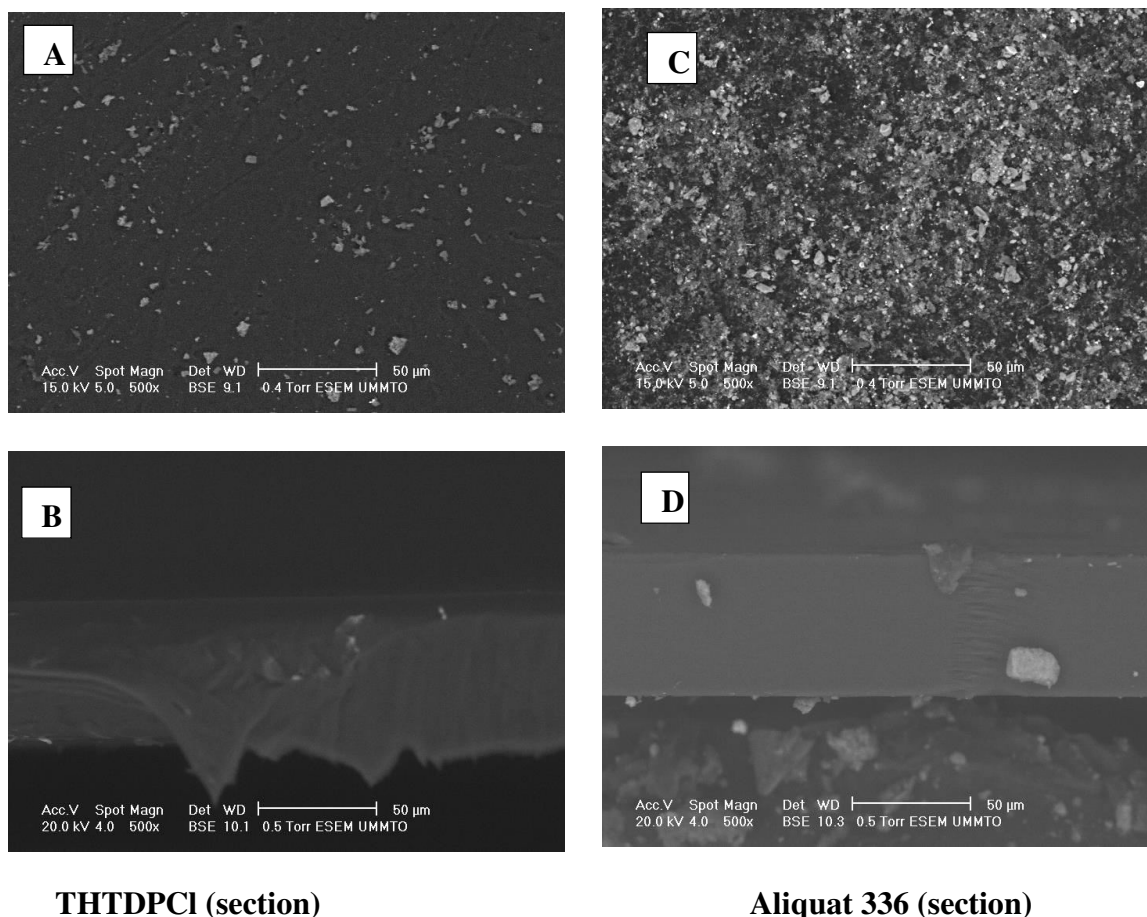


Figure V.23: Images MEB de la MPI élaborées à partir de la surface et la section : (A, B) THTDPCI, (C, D) Aliquat 336 respectivement après 7 cycles de transport.

L'image de la membrane utilisée sept fois suggère que certains composants de la MPI ont été éliminés de la surface de la membrane. De plus, des changements dans la composition chimique de la membrane, résultant par une perte du support LI et du plastifiant sont apparents sur la surface de la membrane.

Cependant, la perte de certains composants après sept cycles n'est pas significative car la membrane est toujours efficace dans le transport de Bi(III).

Partie B : Extraction de Bi(III) par membranes liquides supportées

V.3. Transport du bismuth par l'Aliquat 336 et le THTDPCI à travers les MLS

Une étude ponctuelle du transport des ions de Bi(III) à travers les trois membranes liquides supportées (MLS) commerciales à base de polypropylène, Celgard 2500, Celgard 2400 et Accurel, ayant des porosités différentes a été entreprise.

Les performances de ces membranes MLS ont été étudiées et optimisées en fonction des paramètres des deux phases aqueuses, source et réceptrice et de la composition de la membrane.

V.3.1. Transport passif

Le transport passif est le mouvement fondamental des ions et d'autres substances moléculaires à travers une surface, sans aucune énergie externe. Le transport est régi par le gradient de concentration du métal entre les deux phases. La surface des membranes liquides supportées exploitées dans ce travail sont constituées de pores à travers lesquels le transfert d'une espèce métallique, d'une phase aqueuse I vers une phase aqueuse II, peut se faire par diffusion simple sans extractant.

La figure V.24 montre les résultats du transport du bismuth(III) obtenus en utilisant une membrane de type Celgard 2500 imprégnée dans le chloroforme en absence de liquide ionique. La concentration initiale du bismuth dans la phase source est fixée à 20 mg/L dans HCl 1 M et la phase réceptrice est une solution de HNO₃ à 0.5 M.

Les résultats du transport passif montrent que le transfert des ions de bismuth par simple diffusion à travers la membrane en absence du transporteur est quasiment nul. Donc la présence d'un transporteur dans la membrane est nécessaire pour assurer le transport de Bi(III).

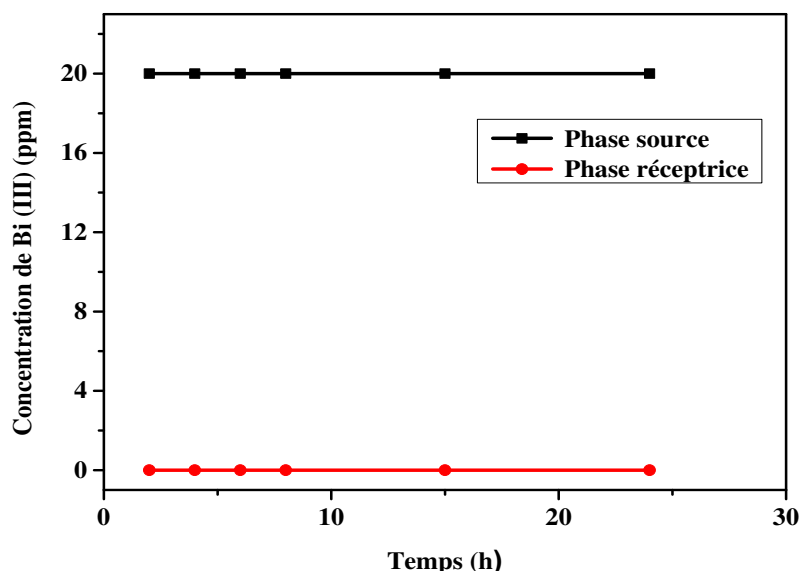


Figure V.24: Variation de la concentration du bismuth (III) dans les deux phases en fonction du temps. Phase source : Bi(III) 20mg/L/ HCl 1M. Membrane : Celgard 2500/CHCl₃.Phase réceptrice : HNO₃ à 0.5 M.T=24h

V.3.2. Transport actif du bismuth par l'Aliquat 336 à travers les MLS

Le transport actif d'une espèce métallique se fait en présence d'un transporteur dans la membrane et met en jeu plusieurs espèces chimiques dans les phases aqueuses.

Le transport de Bi(III) d'une phase aqueuse I (source) vers une phase aqueuse(II) (réceptrice), à travers les trois membranes liquides supportées a été réalisé par imprégnation de ces dernières par l'Aliquat 336 dissous dans le chloroforme.

V.3.2.1. Effet des propriétés physiques des membranes MLS

L'épaisseur et la porosité du polymère sont des paramètres fondamentaux qui agissent sur les flux de transfert des espèces métalliques, la stabilité et la perméabilité des membranes liquides supportées. Afin d'examiner l'effet de ces paramètres sur le transport de Bi(III) d'une phase aqueuse I constituée de 20 mg/l de bismuth dans HCl 1M vers une phase réceptrice de HNO₃ 0.5 M, des expériences de transport ont été effectuées par trois

membranes MLS : Celgard 2500, Celgard 2400 et Accurel imprégnées par l'Aliquat 336 dissous dans le chloroforme ont été utilisées.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau V.13, ils montrent que le rendement d'extraction dans les membranes et de transport de Bi(III) dans la phase aqueuse II est obtenu avec la membrane Celgard 2500 ayant une épaisseur et un diamètre des pores moyens et il diminue quand l'épaisseur du support augmente. Les rendements de transport de Bi(III) dans la phase aqueuse II suit l'ordre :

Celgard 2500 (68%) > Celgard 2400 (54%) >>> Accurel (6%)

Support	Porosité (%)	Dimension pores (µm)	Epaisseur (µm)	D'extraction (%)	Transport (%)
Celgard 2500	45	0.075	25	88	68
Celgard 2400	38	0.02	25	54	25
Accurel	-	10 ⁻¹	75-110	42	15

Tableau V.13 : Effet du type de support sur le transport du bismuth à travers les MLS. Phase source : Bi(III) 20mg/L/ HCl 1M. Membrane : MLS/ Aliquat 336 10⁻²M/ CHCl₃. Phase réceptrice : HNO₃ à 0.5 M. T=24h.

Ces résultats montrent que le transport de Bi(III) à travers les MLS dépend fortement des trois paramètres que d'autres auteurs ont déjà mentionnés [249, 69].

V.3.2.2. Influence de la concentration de l'extractant sur le transport de Bi(III)

L'influence de la concentration du transporteur Aliquat 336 sur la variation de la quantité de Bi(III) transportée dans la phase réceptrice en fonction du temps a été étudiée.

La figure V.25 montre que, lorsque la concentration de l'Aliquat augmente, le rendement du transport du bismuth dans la phase aqueuse II augmente et un maximum de 68% est atteint à une concentration en Aliquat 336 égale à 10⁻² M. Cependant, pour des concentrations en transporteur supérieure à 10⁻² M, le pourcentage de transport diminue. En général, lorsque la concentration d'un extractant augmente, la viscosité de la membrane liquide augmente aussi, contribuant ainsi à une augmentation de la résistance au transfert de l'espèce présente dans la membrane [250,251].

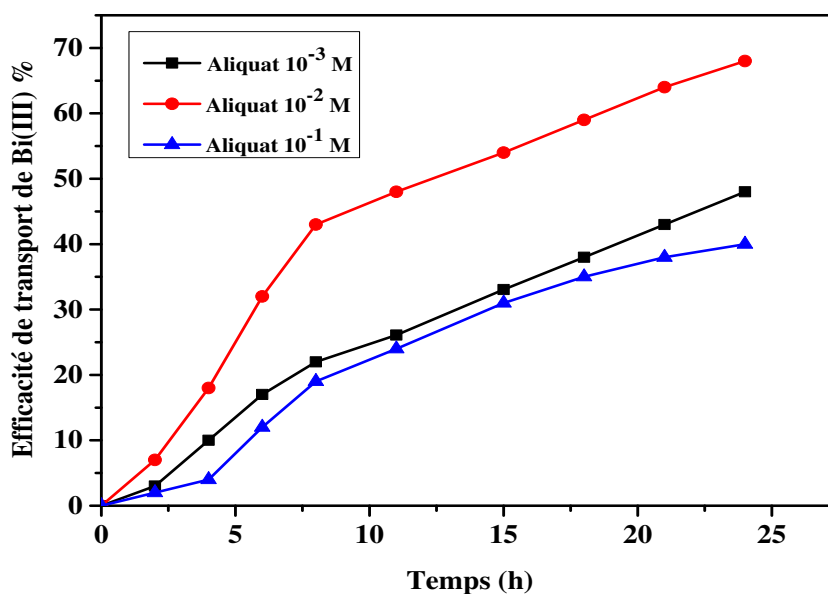


Figure V.25: Influence de la concentration de l'extractant en fonction du temps.
 Phase source : $[\text{Bi(III)}] = 20\text{mg/L}$ / $\text{HCl } 1\text{M}$. Membrane Celgard 2500, Aliquat 336/ CHCl_3 . Phase réceptrice : HNO_3 à 0.5M . $T=24\text{h}$.

V.3.2.3. Profils des concentrations en fonction du temps

La figure V.26 illustre la variation de la concentration du bismuth(III) pour chacune des deux phases aqueuses source et réceptrice en fonction du temps. Nous observons deux courbes correspondantes, l'une à l'augmentation de la quantité d'ions Bi(III) dans la phase réceptrice et l'autre, à la diminution de la quantité d'ions Bi(III) dans la phase source. Il apparaît qu'après 6 heures de transport, la quantité de Bi(III) extraite de la phase source est de 39 % alors que celle récupérée dans la phase réceptrice n'est que de 22%, et une quantité correspondant à environ de 17 % de Bi(III) est accumulée dans la membrane. Un taux de 68 % de Bi(III) a été extrait après 24 heures de transport avec une quantité d'environ de 20 % d'accumulation au niveau de la membrane.

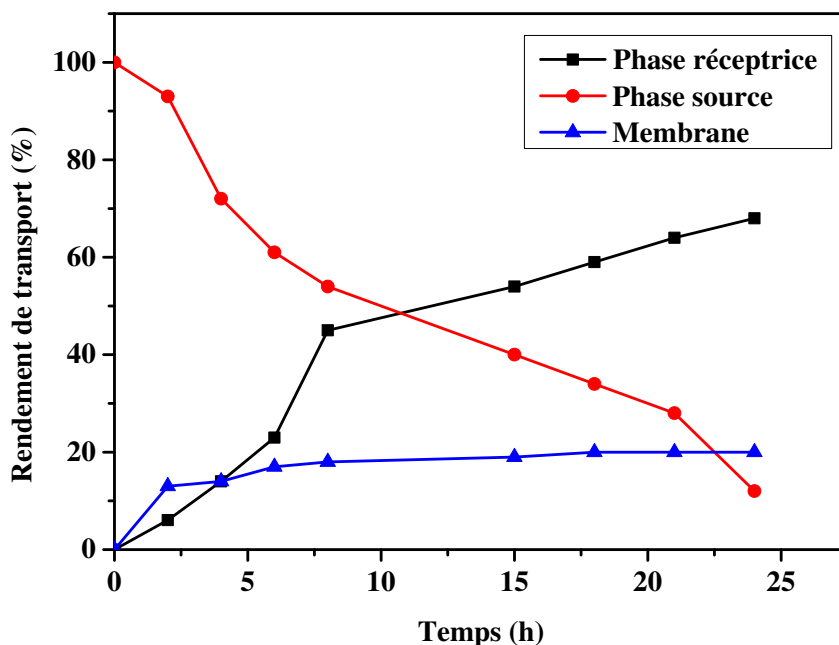


Figure V.26 : Variation de la concentration du bismuth(III) dans les trois phases en fonction du temps. Phase source : $[\text{Bi(III)}] = 20\text{mg/L}/\text{HCl } 1\text{M}$. Membrane : Celgard 2500, Aliquat 336 = $10^{-2}\text{ M}/\text{CHCl}_3$. Phase réceptrice : HNO_3 à 0.5M . $T=24\text{h}$.

V.3.2.4. Influence de la concentration de Bi(III)

La capacité de la MLS à extraire le bismuth à de très faibles concentrations a été étudiée dans une gamme de concentrations en Bi(III) allant de 5 à 20 mg/L. Les résultats sont illustrés sous forme d'histogrammes sur la figure V.27. On observe que la quantité maximale de Bi(III) transporté (68%) par la MLS dans la phase réceptrice, après un temps de transport de 24h, est obtenue lorsque la concentration initiale en Bi(III) dans la phase source est de 20 mg/L

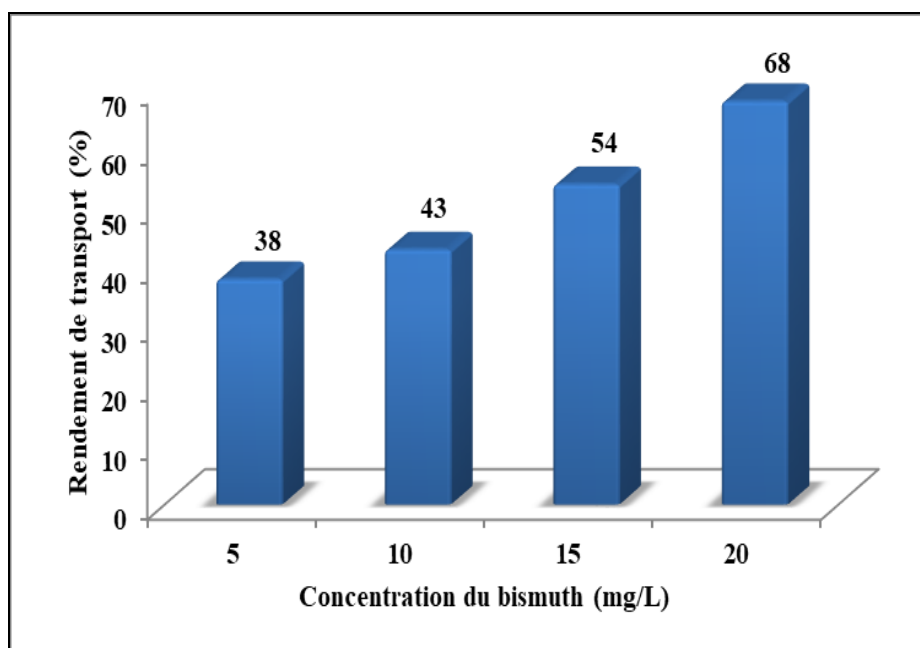


Figure V.27: L'influence de la concentration initiale du bismuth dans la phase source.
Phase source : Bi(III)/ HCl 1M. Membrane Celgard 2500, Aliquat 336 = 10^{-2} M/ CHCl_3 , phase réceptrice : HNO_3 à 0.5M. T=24h.

V.3.3. Transport du Bismuth par le THTDPCI à travers les MLS

Des expériences de transport de Bi(III) à travers la MLS Celgard 2500 imprégnée par le liquide ionique THTDPCI ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales optimales des phases aqueuses source et réceptrice déterminées avec l'Aliquat 336.

V.3.3.1. Transport de Bi(III) en fonction du temps

La figure V.28 représente la variation de la concentration de Bi(III) en fonction du temps dans les deux phases aqueuses, source et réceptrice ainsi que dans la membrane. Il est à noter que la concentration du bismuth dans la phase source diminue pendant les premières heures du processus de transport. Après 24 heures de transport, tout le Bi(III) présent dans la phase source (100 %) est extrait dans la membrane alors que la quantité maximale transportée dans la phase réceptrice n'est que de 80 %.

Les 20 % de Bi(III) restant sont accumulés dans la membrane. On remarque également qu'un état d'équilibre s'est établi après 6 heures de transport.

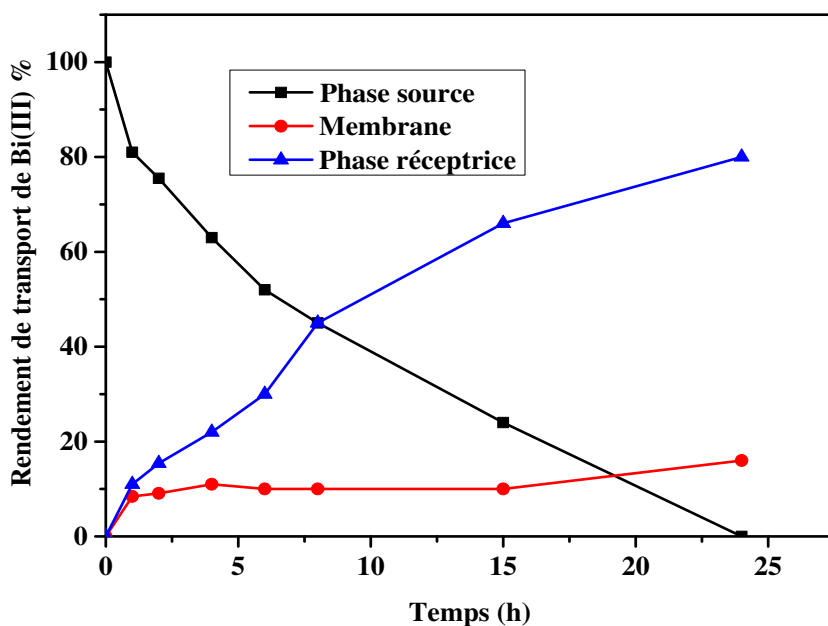


Figure V.28: Variation de la concentration du bismuth(III) dans les trois phases en fonction du temps. Phase source : Bi(III) 20mg/L/HCl 1M.

Membrane : Celgard 2500, THTDPCI= 10^{-1} M/ CHCl_3 . Phase réceptrice : HNO_3 0.5M. T=24h.

V.3.3.2. Influence de la concentration de THTDPCI

La variation de la quantité de Bi(III) transportés dans la phase réceptrice en fonction du temps par le THTDPCI à des concentrations initiales de 10^{-3} , 10^{-2} et 10^{-1} M a été étudiée. Les courbes sont représentées sur la figure V.29. Elles montrent que la quantité maximale du bismuth(III) transportée atteint 80 % lorsque la concentration en THTDPCI est de 0.1M après 24 heures de transport.

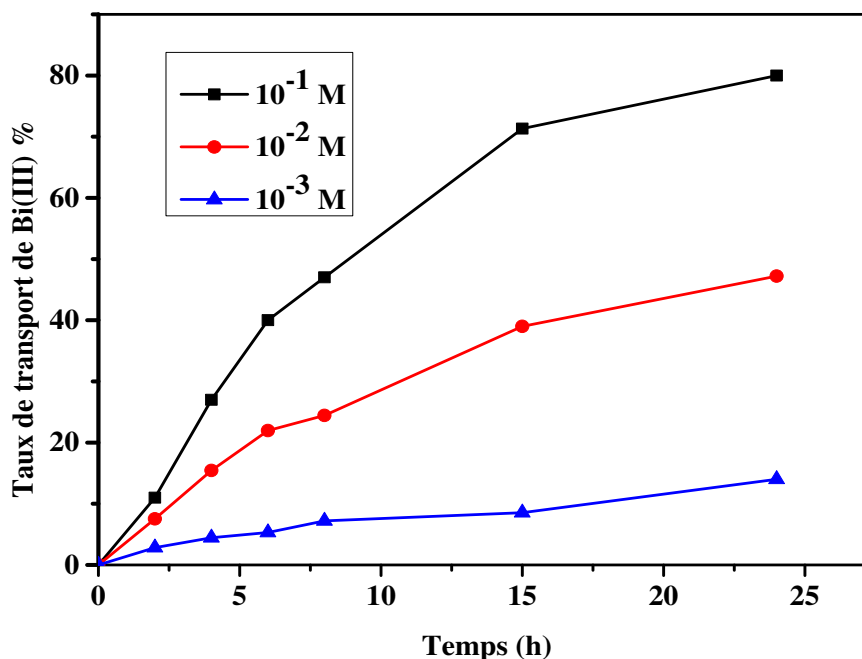


Figure V.29: Influence de la concentration de l'extractant sur le transport de Bi(III).
Phase source : Bi(III) 20mg/L/HCl 1M. Membrane Celgard 2500, [THTDPCI] /CHCl₃
.Phase réceptrice : HNO₃ à 0.5M .T=24h.

V.3.3.3. Influence de la concentration de Bi(III)

Après avoir optimisé les conditions de transport de Bi(III) par le THTDPCI à 0,1M à travers la membrane MLS, nous avons étudié l'effet de la concentration initiale en Bi(III) dans la phase source sur la variation de Bi(III) dans les phases aqueuse I et II et dans la membrane en fonction du temps. Les courbes sont représentées de la variation de Bi(III) sur la figure V.30.

On remarque, qu'après 24 de transport, l'extraction de Bi(III) de la phase source vers la membrane est 100 %, 80 % sont transportés vers la phase réceptrice et 20 % de Bi(III) sont été accumulés dans la membrane.

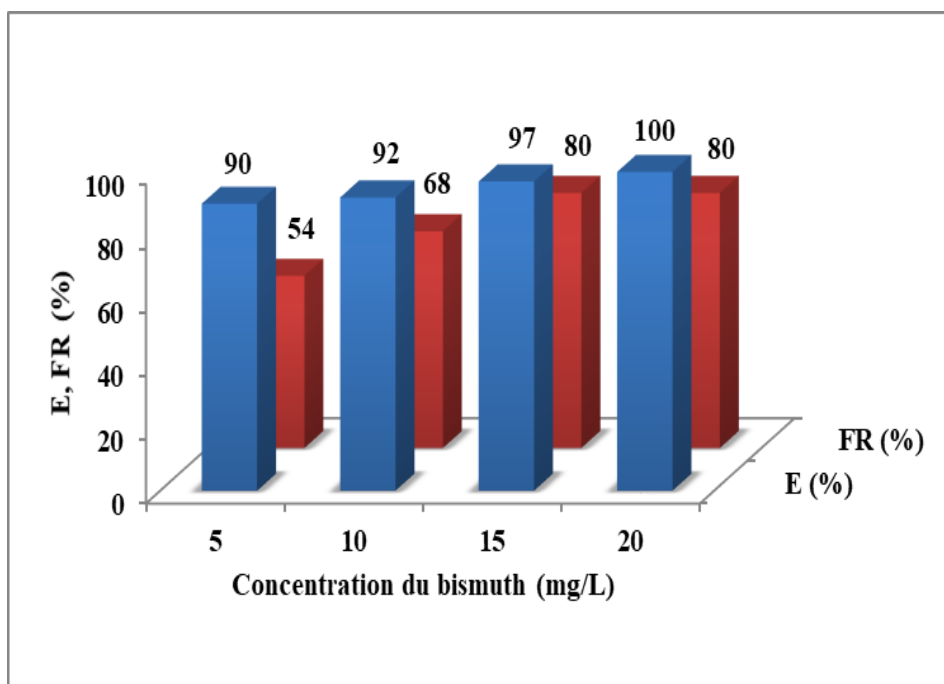


Figure V.30: L'influence de la concentration initiale du bismuth dans la phase source. Phase source : Bi(III)/ HCl 1M. Membrane Celgard 2500, THTDPCI = 10^{-1} M/CHCl₃. Phase réceptrice : HNO₃ à 0.5M. T=24h.

V.4. Mécanisme de transport de Bi(III) par les MPI et les MLS

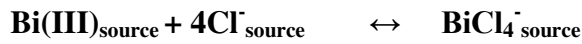
Le transport d'une espèce métallique d'une phase aqueuse I à travers une membrane dans une phase aqueuse II résulte de la combinaison de deux processus physico chimiques : un processus réactionnel et un processus diffusionnel. La performance de la membrane est fortement liée à son pouvoir extractant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

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

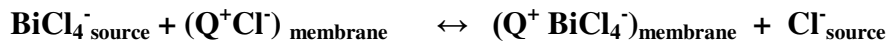
Nous avons rapporté dans le chapitre IV que le bismuth existe dans la phase aqueuse sous la forme BiCl_4^- et qu'il est extrait dans la phase organique par les liquides ioniques (Q^+Cl^-) sous forme de la paire d'ions ($\text{Q}^+\text{BiCl}_4^-$) sous les conditions expérimentales déterminées dans notre étude.

Dans les membranes, le mécanisme de transport de Bi(III) par les deux liquides ioniques Q^+Cl^- que nous suggérons est illustré par le schéma de la figure V.31 et se fait selon les réactions suivantes :

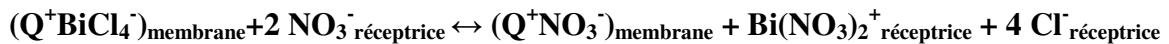
- Formation du chloro complexe anionique BiCl_4^- dans la phase source :



- Echange de BiCl_4^- avec l'anion Cl^- de l'extractant (Q^+Cl^-) à l'interface phase source-membrane.



- Diffusion de la paire d'ions ($\text{Q}^+\text{BiCl}_4^-$) à travers la membrane.
- Dissociation de la paire d'ions ($\text{Q}^+\text{BiCl}_4^-$) à l'interface membrane-phase II, formation du complexe Bi(III)-nitrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_2^+$) et rediffusion de l'extractant (Q^+NO_3^-) à travers la membrane vers la phase source selon l'équation [239] :



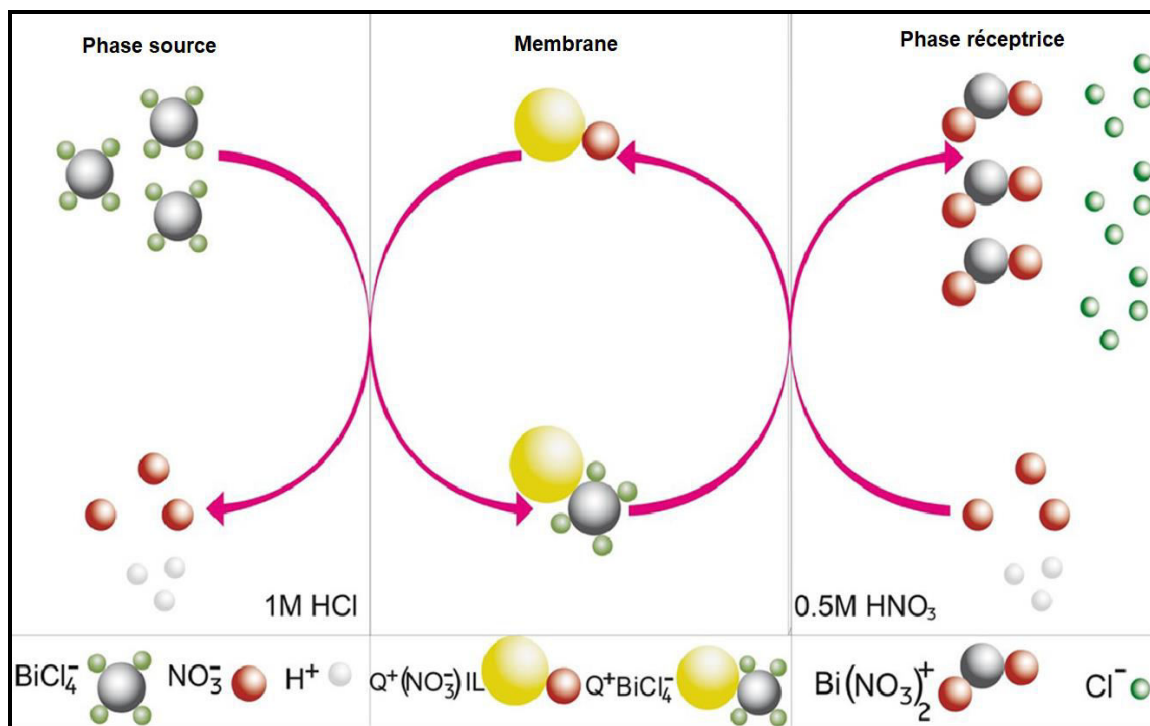


Figure V.31: Schéma du transport du bismuth (III) par les liquides ioniques.

V.5. Conclusion

Les résultats des expériences de transport membranaire par la MPI et la MLS ont montré que la membrane composée de THTDPCI ou bien de l'Aliquat 336 permet d'extraire et de récupérer le bismuth quantitativement. Cependant, la MPI est plus efficace en termes de rendement d'extraction et de stabilité que les membranes MLS. Un rendement de transport des ions de Bi(III) de 98 % avec l'Aliquat 336 et de 100% avec le THTDPCI dans la phase réceptrice est obtenu avec la MPI de composition suivante : 30 % de TAC comme polymère, de 25 % de liquide ionique comme extractant et 45 % de NPOE comme plastifiant, 20 mg/L de Bi(III) dans HCl 1M de phase source et 0,5 M HNO₃ comme phase réceptrice.

Le transport compétitif du bismuth à partir de solutions mixtes d'ions métalliques de Bi-P-Sb-Mn a montré qu'une bonne séparation entre Bi(III) et Mn(II) à partir d'une solution mixte Bi/Mn est possible avec les deux liquides ioniques. Dans le cas de Sb(III) et de Pb(II), ces deux métaux sont également co-transportés. Cependant, il est important de souligner que le facteur de récupération pour le Bi(III) n'est pas affecté.

La réutilisation de la MPI contenant l'Aliquat 336 ou le THTDPCI durant plusieurs cycles de transport de bismuth a été testée. Les résultats obtenus montrent que la membrane MPI avec le THTDPCI garde toutes ses performances pendant sept cycles de réutilisation.

Les membranes MPI ont été caractérisées par la microscopie électronique à balayage et par la spectroscopie infra rouge, les observations des images MEB et des spectres IR sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Un mécanisme de transport des ions de bismuth (III) à travers la MPI est également proposé. Le bismuth est extrait de la phase source sous forme de l'espèce anionique BiCl_4^- par les deux liquides ioniques puis transporté à travers la membrane MPI sous forme d'une paire d'ions $\text{Q}^+ \text{BiCl}_4^-$. A la phase réceptrice, la paire d'ions est dissociée et les ions de Bi(III) se combinent avec les ions NO_3^- pour former l'espèce cationique $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2^+$.

/

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques de liquides ioniques et à leur application dans les procédés d'extraction liquide-liquide et par membranes d'affinité des ions métalliques du bismuth(III) à partir de solutions d'acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique usuellement utilisés comme agent de lixiviation dans le traitement métallurgique de ce métal. Les liquides ioniques étudiés sont le chlorure de trioctylmethylammonium (Aliquat 336) et le chlorure de trihexyl (tetradecyl)phosphonium (THTDPCI) notés (Q^+Cl^-).

Dans la première partie sur l'extraction liquide liquide, nous avons montré que le bismuth est fortement extrait ($\approx 100\%$) par les deux liquides ioniques lorsque le chloroforme est le diluant et lorsque l'acide chlorhydrique est l'agent de lixiviation. L'espèce majoritaire du bismuth déterminée en milieu chlorhydrique est l'anion $BiCl_4^-$ extractible par les deux liquides ioniques sous forme d'une paire d'ions ($Q^+BiCl_4^-$). La diffusion de la paire d'ions dans la phase organique est ralentie lorsque la viscosité de l'extractant augmente. Le transfert du bismuth par le THTDPCI s'avère 4 fois plus lent (80 minutes) que celui par l'Aliquat 336 mais reste adapté pour un procédé d'extraction à l'échelle industrielle.

Dans la partie extraction du bismuth par les membranes polymères à inclusion (MPI) et liquides supportées (MLS), les résultats des expériences de transport ont montré que la membrane composée de THTDPCI ou bien de l'Aliquat 336 permet d'extraire et de récupérer le bismuth quantitativement par les deux types de membranes. Cependant, la membrane MPI est plus efficace en termes de rendement d'extraction et de stabilité que les membranes MLS.

Dans le cas de la membrane MPI, la composition de la membrane joue un rôle important sur l'extraction et la récupération du bismuth. Un rendement de récupération égal à 100% et 98% dans la phase réceptrice ont été, respectivement, obtenus avec le THTDPCI et l'Aliquat 336 avec la MPI de composition suivante : 30 % de CTA comme polymère, de 25 % de liquide ionique comme extractant et 45 % de NPOE comme plastifiant et lorsque la composition des phases source et réceptrice est, respectivement, une solution de 20 mg/L de Bi dans HCl 1M et de HNO₃ à 0,5 M. Le transport compétitif du bismuth à partir de solutions mixtes d'ions métalliques de Bi-P-Sb-Mn a montré qu'à

partir d'une solution binaire Bi/Mn, une séparation quantitative entre les ions Bi(III) et de Mn(II) est possible avec les deux liquides ioniques ($\alpha = \infty$). Dans le cas des ions de Sb(III) et de Pb(II), ces deux métaux sont également co-transportés. Cependant, il est important de souligner que, dans tous les cas, le facteur de récupération de Bi(III) n'est pas affecté. La réutilisation de la MPI contenant l'Aliquat 336 ou le THTDPCl durant plusieurs cycles de transport de bismuth a été testée. Les résultats ont montré que la membrane MPI constituée du liquide ionique THTDPCl garde toutes ses performances pendant sept cycles de réutilisation. Les membranes MPI ont été caractérisées par la microscopie électronique à balayage et par la spectroscopie infra rouge, avant et après leur utilisation. Les observations des images MEB et des spectres IR obtenues sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

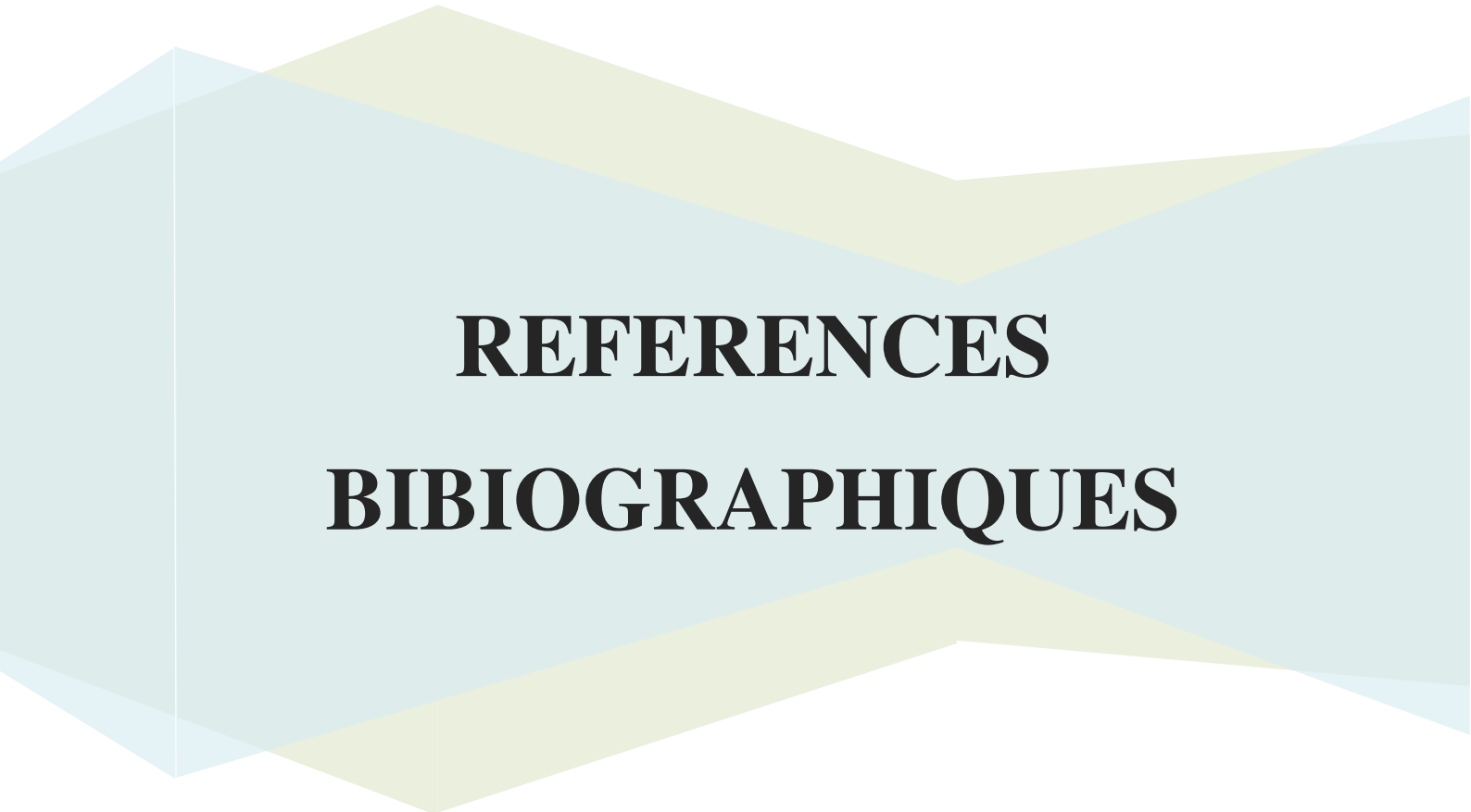
En comparaison avec les membranes MPI, les résultats des rendements d'extractions obtenus avec les membranes liquides supportées MLS de type : Celgard 2500, Celgard 2400 et Accurel imprégnées par le THTDPCl ou bien par l'Aliquat 336 dissous dans le chloroforme sont relativement peu élevés à cause de la faible stabilité de ces dernières. Les rendements du transport du bismuth varient comme suit :

Celgard2500 (68%) > Celgard 2400 (54%) >>> Accurel (6%).

Un mécanisme de transport des ions du bismuth(III) à travers les deux types de membranes est également proposé. Le bismuth est extrait de la phase source par les deux membranes sous forme de l'espèce anionique BiCl_4^- par les deux liquides ioniques et le transfert à travers les membranes se fait sous forme d'une paire d'ions $\text{Q}^+\text{BiCl}_4^-$. Dans la phase réceptrice HNO_3 , la paire d'ions est dissociée en ions Bi^{3+} et 4Cl^- et les ions Bi^{3+} se combinent avec les ions NO_3^- pour former l'espèce cationique $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2^+$.

Ces résultats confèrent aux liquides ioniques en tant « qu'extractants verts » un intérêt particulier dans les systèmes d'extraction liquide-liquide et membranaires pour la concentration et la récupération de traces de bismuth à partir de minerais ou bien d'équipements usés.

/



REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] T. Henckens, Critical raw materials, *Gov. World's Miner. Resour*, (2021), 61–70.
- [2] D.H. Dang, M. Filella, D. Omanović, Technology-critical elements: an emerging and vital resource that requires more in-depth investigation, *Arch. Environ. Contam. Toxicol*, 81 (2021), 517–520.
- [3] R. Mohan, Green bismuth, *Nat. Chem*. 2 (2010), 336.
- [4] X. Meng, Z. Zhang, Bismuth-based photocatalytic semiconductors: introduction, challenges and possible approaches, *J. Mol. Catal. A Chem*, 423 (2016), 533–549.
- [5] J. Amneklev, A. Augustsson, L. Sorme, B. Bergback, Bismuth and silver in cosmetic products: a source of environmental and resource concern, *J. Ind. Ecol*, 16 (2020), 99–106.
- [6] Pierre Blazy, Virginie Hermant, *Métallurgie extractive du bismuth. Technique de l'ingénieur*, Sept. 2013.
- [7] P. J. Sadler, H. Li, H. Su, coordination chemistry of metals in medicine, target sites for bismuth, *Coordination Chemistry Review*, 185 (2009), 689-709.
- [8] N. Yan, H. Sun, biocoordination chemistry of bismuth, recent advances, *Coordination Chemistry Review*, 251 (2007), 2354-2366.
- [9] P. Blazy, V. Hermant, *métallurgie extractive du bismuth, technique de l'ingénieur*, M 2316, (2013).
- [10] K. Behnia, L. Balicas, Y. Kopelevich, Signatures of Electron Fractionalization in Ultraquantum Bismuth, *journal of science*, 317 (2007), 1729-1731
- [11] *Geology. Economic Minerals, A Review of their Characteristics and Occurrence - Pierfranco Lattanzidz.*
- [12] FK. Ojebuoboh, bismuth production, properties, and applications, *Review of Extractive Metallurgy*, 44 (1992), 46-49.
- [13] AV. Naumov, world market of bismuth, a review, *russian Journal of Non Ferrous Metals*, 48 (2007), 10-16.
- [14] N. Yang, H. Sun, bismuth environmental pollution and health effects, *University of Hong Kong, China*, (2011), 414-420.
- [15] FA. Cotton, *Advanced Organic Chemistry*, New York John Wiley and Sons, Inc (1999).

- [16] AI. Busev, Handbook of the Analytical Chemistry of Rare elements, Ann Arbor - Hunphrey Science Publishers, Ann Arbor (1970).
- [17] S. Ulvenlund, univalent bismuth a subvalent main group metal ion stable in aqueous solution, Acta Chemica Scandinavica 48 (1994), 635-639.
- [18] P. Marcillac, N. Coron, G. Dambier, Experimental detection of α -particles from the radioactive decay of natural bismuth, J. Leblanc et Jean-Pierre Moalic, 422 (2003) ,876-878.
- [19] KS. Bhatki, Radiochemistry of bismuth, Springfield Press: USA (1997).
- [20] J. Kim, W. Shim, W. Lee, bismuth nanowire thermoelectrics , J. Mater. Chem,3 (2015) 11999.
- [21] M. Mechel, chaleur spécifique électronique d'un alliage plomb-bismuth, j. phys.radium, (1962), 591-592.
- [22] M. Hellot, Mémoires de l'Académie, (1737), 231.
- [23] P. Sirovich, alliages quaternaires de plomb, cadmium, étain, bismuth, Gazette de Chimie, Italie, 42 (1912), 630
- [24] R. Wang, H. Li, H. Sun, bismuth environmental pollution and health effects, University of Hong Kong, China, (2019) p414-423.
- [25] S. Gabriel, J. Weiner, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 21(1888), 2669-2679.
- [26] TL. Greaves, CJ. Drummond, Chemical Reviews, 108 (2008), 206-237.
- [27] DR. farlane, JM. Pringle, KM. Johansson, SA. Forsyth, M. Forsyth, Chemical Communications (2006), 1905-1917.
- [28] P. Walden, Bull. Acad. Imp. Sci, (1914), 1800.
- [29] TP. Wier, F. Hurley, the electrodeposition of aluminium from nonaqueous solutions at room temperature, J. Electrochem. Soc, (1951), 98.
- [30] HL. Chum, VR. Koch, LL. Miller, R A. Osteryoung, Journal of the American Chemical Society, 9 (1975), 3264-3265.
- [31] J S. Wilkes, M J. Zaworotko, air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications,13 (1992), 965-967.
- [32] T. Welton, Chemical Reviews, 99, (1999), 2071-2083.
- [33] A E. Visser, R P. Swatloski, W M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J. H. Davis, R D. Rogers, Chemical Communications, (2001), 135-136.

- [34] J H. Davis, C M. Gordon, C. Hilgers, Synthesis and Purification of ionic liquids, *Wasserscheid*, 2 (2003), 7-40.
- [35] Z. Yang, L.Zhang, Y.Zhou, H. Wang, L. Wen, E. Kianfar, investigation of effective parameters on SAPO-34 nanocatalyst in the methanol-to-olefin conversion process: a review, *Reviews in Inorganic Chemistry*, 40 (2020), 91–105.
- [36] A. Messadi, Thèse de doctorat, coordination du Cu(II) et Ni(II) avec un ligand polydenté azoté et Synthèse de liquides ioniques dérivés de la bétaine, application à l'extraction liquide-liquide de métaux, Université de Reims champagne-ardenne, France, (2013).
- [37] S. Dai, YH. Ju, C.E. Barnes, Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, 8 (1999), 1201-1202.
- [38] S. Chun, SV. Dzyuba, R.A. Bartsch, influence of structural variations in room-temperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether, *Anal. Chem*, 73 (2001), 3737-3741.
- [39] GT. Wei, Z. Yang, CJ. Chen, Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid-liquid extraction of metal ion, *Anal. Chim. Acta*, 488 (2003), 183-192.
- [40] H. Mehdi, K. Binnemans, K. Van Hecke, L.Van Meervelt, P. Nockemann, Hydrophobic Ionic Liquids with strongly coordinating anions, *Chem. Commun*, 46 (2010), 234-236.
- [41] AV. Vergara, IV. Lijanova, NV. Likhanova, D J. Viguera, O. Xometl, The removal of heavy metal cations from an aqueous solution using ionic liquids, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 92 (2014), 1875-1881.
- [42] W. Wei, C. Woong Cho, S. Kim, M. Hee Song, J. Kwane Bediako, Y. Sang Yun, Selective recovery of Au(III), Pt (IV) and Pd(II) from aqueous solutions by liquid-liquid extraction using ionic liquid Aliquat 336, *Journal of Molecular Liquids*, 216 (2016), 18-24.
- [43] GA. Baker, SN. Baker, S. Pandey, FV. Bright, An analytical view of ionic liquids, *Analyst*, 130(2005), 800- 808.
- [44] JF. Liu, JA. Jonsson, GB. Jiang, application of ionic liquids in analytical chemistry, *Trends en Analytical Chemistry*, 24 (2005), 20-27.
- [45] S. Pandley, analytical applications of room-temperature ionic liquids: a review of recent efforts, *Anal. Chim. Acta*, 556 (2006), 38-45.

- [46] SA. Shamsi, ND. Danielson, utility of ionic liquids in analytical separations, *J. Sep. Sci.*, 30 (2007), 1729-1750.
- [47] A. Berthod, M.J. Ruiz-Angel, S. Carda-Broch, ionic liquids in separation techniques, *J. Chromagr*, 1184 (2008), 6-18.
- [48] M. Atanassova, I.L. Dukov, Synergistic solvent extraction and separation of trivalent lanthanide metals with mixtures of 4-benzoyl-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one and Aliquat 336, *Sep. Purif. Technol*, 40 (2004), 171-176.
- [49] A.M.I. Ali, Y.A. El-Nadi, J.A. Daoud, H.F. Aly, Recovery of thorium (IV) from leached monazite solutions using counter-current extraction, *Inter. J. Miner. Process*, 81 (2007), 217-223.
- [50] F.G. Seeley, D.J. Crouse, Extraction of metals from chloride solutions with amines, *J. Chem. Eng. Data*, 11 (1966), 424.
- [51] A.A. Nayl, (2010) Extraction and separation of Co(II) and Ni(II) from acidic sulfate solutions using Aliquat 336, *J. Hazard. Mater*, 173 (2010), 223.
- [52] R. Germani, M.V. Mancini, G. Savelli, N.Spreti, (2007) Mercury extraction by ionic liquids: Temperature and chain length effect, *Tetrahedron Letters*, 48 (2007), 1767-1769.
- [53] A.P. Rios, F.J. Hernández-Fernández, L.J. Lozano, S. Sanchez, J.I. Moreno, C. Godinez, Removal of metal ions from aqueous solutions by extraction with ionic liquids. *J. Chem. Eng. Data*, 55 (2010), 605-608
- [54] G.-T.Wei, Z. Yang, C.-J. Chen, Room temperature ionic liquid as novel medium for liquid-liquid extraction of metal ions, *Anal. Chim. Acta*, 488 (2003), 183-192.
- [55] U. Domanska, A. Rekawek, Extraction of metal ions from aqueous solutions using imidazolium based ionic liquids, *J. Solution Chem*, 38 (2009), 739-751.
- [56] R. Lertlapwasin, N. Bhawawet, A.Imyim, S. Fuangwasdi, Ionic liquid extraction of heavy metal ions by 2-aminothiophenol in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and their association constants, *Sep. Purif. Technol.*, 72 (2010), 70-76.
- [57] M. Regel-Rosocka, Extractive removal of zinc(II) from chloride liquors with phosphonium ionic liquids=toluene mixtures as novel extractants. *Sep. Purif. Technol*, 66 (2009), 19-24.

- [58] A. Cieszynska, M. Regel-Rosocka, M. Wisniewski, Extraction of palladium(II) ions from chloride solutions with phosphonium ionic liquid Cyphos1 IL 101, *Pol. J. Chem. Technol*, 9 (2007), 99-101.
- [59] F.J. Alguacil, M. Alonso, F.A. Lopez, A. Lopez-Delgado, Pseudo-emulsion membrane strip dispersion (PEMSD) pertraction of chromium(VI) using Cyphos IL 101 ionic liquid as carrier, *Environ. Sci. Technol*, 44 (2010), 7504–7508.
- [60] D. Kogelnig, A. Stojanovic, F. Jirsa, W. Korner, R. Krachler, B.K. Keppler, Transport and separation of iron(III) from nickel(II) with the ionic liquid trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride, *Sep. Purif. Technol*, 72 (2010), 56-60.
- [61] M.L. Dietz, D.C. Stepinski, Anion concentration dependent partitioning mechanism in the extraction of uranium into room temperature ionic liquids, *Talanta*, 75 (2008), 598-603.
- [62] M.L. Dietz, J.A. Dzielawa, Ion-exchange as a mode of cation transfer into room-temperature ionic liquids containing crown ethers: Implications for the “greenness” of ionic liquids as diluents in liquid-liquid extraction, *Chem. Commun*, (2010), 2124-2125.
- [63] A.M. El-Wakil, A.B. Farag, A.K. Ez-Eldin, (1982) Liquid-liquid extraction of iron(III), cobalt(II), nickel(II) and cadmium(II) from aqueous halide media with Aliquat 336, *Fresen. Z. Anal. Chem.*, 311 (1982), 522 [64] J. Masllorens, A. Roglans, E. Anticó, C. Fontàs, new applications of azamacrocyclic ligands in ion recognition, transport and preconcentration of palladium, *Anal. Chim. Acta*, 560 (2006), 77-83.
- [65] C. Fontàs, V. Salvadó, M. Hidalgo, Solvent extraction of Pt(IV) by Aliquat 336 and its application to a solid supported liquid membrane system, *Solvent Extr. Ion Exch.* 17 (1999), 149-162.
- [66] E. Antico, M. Hidalgo, A. Masana, V. Salvado, Role of SCN in the liquid-liquid extraction of Pd(II) by Kelex 100 in toluene from aqueous chloride solutions. The equilibrium approach, *Anal. Chim. Acta* 278 (1993), 91-97.
- [67] C. Fontàs, E. Anticó, V. Salvadó, M. Valiente, M. Hidalgo, Chemical pumping of rhodium by a supported liquid membrane containing Aliquat 336 as carrier, *Anal. Chim. Acta* 346 (1997), 199-206.
- [68] E. Antico, M. Masana, M. Hidalgo, V. Salvadó, M. Iglesias, M. Valiente, solvent extraction of yttrium from chloride media by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid in

- kerosene, Speciation studies and gel formation, *Anal. Chim. Acta* 327 (1996), 267-276.
- [69] C. Fontàs, M. Hidalgo, V. Salvadó, E. Anticó, Selective recovery and preconcentration of mercury with a benzoylthiourea-solid supported liquid membrane system, *Anal. Chim. Acta*, 547 (2005), 255-261.
- [70] G. Charlot, *chimie analytique quantitative*, Tome I, Ed. Masson, (1974).
- [71] Yu. Matveichuk, Rakhmanko, E., Akayeu, Ya, D. Stanishevskii, Ion-selective electrodes based on long-chain quaternary ammonium salts with enhanced steric accessibility, and their application for determination of hydrophilic double-charged inorganic anion, *Chem. Pap*, 72 (2018), 731-739.
- [72] E.M. Rakhman'ko, N.A. Sloboda, I. Lagunovich, S.A. Zh. Neorg. Khim, Anion-Exchange Extraction of Sulfate-Ions by Quaternary and Bis-Quaternary Ammonium-Salts, *Journal Inorganic Chemistry*, 35 (1990), 2409.
- [73] V.V. Egorov., E.M. Rakhman'ko, E.V. Pomelenok, E.B. Okaev, Effect of the steric accessibility of the exchange site in long-chain quaternary ammonium salts on the anion-exchange extraction of divalent ions, *Russ. J. Phys. Chem*, 80 (2006), 969-973.
- [74] J. Coca, C. Pazos, (Solvent extraction of copper and nickel with LIX 64N in packed tubes filled with Raschig rings as static mixers), *Chem. Eng. Comm.*, 57(1-6), (1987), 329- 334.
- [75] A. M. Sastre, J.F. Alguacil, (Co-extraction and selective stripping of copper(II) and molybdenum(VI) using LIX 622), *J. Chem. Eng.*, 81(1-3), (2001), 109-112.
- [76] M. Mulder, *basic principles of membranes technology*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, (1991).
- [77] J.A. Jönsson, L. Mathiasson, *liquid membrane extraction in analytical sample preparation*, Elsevier 18 (1999), 325-334.
- [78] F. J. Alguacil, A. G. Coedo, M. T. Dorado, I. Padilla, Phosphine oxide mediated transport modelling of mass transfer in supported liquid membrane transport of gold(III) using cyanex 923, *Chem. Eng. Sci.*, 56 (2001), 3115-3122.
- [79] W. C. Babcock, R. W. Baker, E. D. Lachapelle, K.L. Smith, coupled transport membranes (III) The rate-limiting step in uranium transport with a tertiary amine, *J. Mem. Sci*, 7 (1980), 89-100.
- [80] R. W. Baker, M. E. Tuttle, D. J. Kelly, H. K. Lonsdale, Coupled transport membranes I. Copper separations, *J. Mem. Sci*, 2 (1977), 213-233.

- [81] P. R. Danesi, R. Chiarizia, A. Catstagnola, transfer rate and separation of Cd(II) and Zn(II) chloride species by a trilaurylammonium chloride-triethyl-benzene supported liquid membran, *J. Mem. Sci.*, 14 (1983), 161-174.
- [82] B. Swain, K. Sarangi, R. Prasad Das, Separation of cadmium and zinc by supported liquid membrane using TOPS-99 as mobile carrier, *Separation science and technology*, 39 (2005), 2171-2188.
- [83] R. S. Juang, H. C. Kao, W. H. Wu, Analysis of liquid membrane extraction of binary Zn (II) and Cd (II) from chloride media with Aliquat 336 based on thermodynamic equilibrium models, *Journal of Membrane Science*, 228 (2004), 169-177.
- [84] W. S. W. Ho, K. K. Sirkar (Eds), *membrane handbook*, Van Nostr and Reinhold, New York, (1992).
- [85] S. A. El-Reefy, E. A. El-Sherif, H. F. Aly, Recovery of ^{234}Th from natural uranium using liquid emulsion membrane based on HDEHP-HCl system, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 207 (1996), 129-136.
- [86] D. Mishra, S. Deepa, U. Sharma, Carrier-mediated transport of some main group metal ions across various organic liquid membranes, *Separ. Sci. Technol.*, 34 (1999), 3113-3124.
- [87] Q. Li, Q. Lin, K. Li, S. Tong, Separation study of cadmium through an emulsion liquid membrane, *Talanta*, 44 (1997), 657.
- [88] V. Mikulaj, L. Vasekova, Emulsion membrane extraction of strontium and calcium using 18-crown-6, picric acid and halogenated hydrocarbon membrane, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 150 (1991), 281-285.
- [89] S. N. Ashrafizadeh, G. P. Demopoulos, M. Rovira, M. Saster, Permeation of iridium (IV) and metal impurity chlorocomplexes through a supported liquid membrane designed for rhodium separation, *Separ. Sci. Technol.* 33 (1998), 1145-1162.
- [90] M. Shamsipur, G. Azimi, S. S. Madaeni, Selective transport of zinc as $\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}$ ion through a supported liquid membrane using K^+ -dicyclohexyl-18-crown-6 as carrier, *J. Membr. Sci.* 165 (2000), 217-223.
- [91] A. A. Elhassadi, D. D. Do, Modeling of the mass transfer rates of metal ions across supported liquid membranes. I. Theory, *Separ. Sci. Technol.*, 34 (1999), 305-329.
- [92] A. Zouhri, B. Ernst, M. Burgard, Bulk liquid membrane for the recovery of chromium (VI) from a hydrochloric acid medium using dicyclohexano-18-crown-6 as extractant-carrier, *Separ. Sci. Technol.*, 34 (1999), 1891-1905.

- [93] G. Khayatian, M. Shamsipur, highly selective and efficient membrane transport of palladium as PdCl_4^{2-} ion using NH_4^+ dibenzylidiazacrown-6 as carrier, *Separ. Purif. Technol*, 16 (1999), 235-241.
- [94] J. Ramkumar, B. Maiti, S.K. Nayak, P.K. Mathur, facilitated transport of alkali metal ions across bulk liquid membrane containing phenoxy compounds as carrier, *Separ. Sci. Technol*, 34 (1999), 2069-2077.
- [95] X.J. Yang, A.G. Fane, facilitated transport of copper in bulk liquid membranes containing LIX 984N, *Separ. Sci. Technol*, 34 (1999), 1873-1890.
- [96] T.B. Stolwijk, P.D.J. Grootenhuis, P.D. Wal, Crown ether mediated transport of guanidinium thiocyanate through a bulk liquid membrane and the correlation with the complex stability constants, *J. Org. Chem*, 51 (1986), 4891-4898.
- [97] A.R. Fakhari, A.R. Khorrami, M. Shamsipur, Selective uphill Zn^{2+} transport via a bulk liquid membrane using an azacrown ether carrier, *Sep. Purif. Technol.* 50 (2006), 77-81.
- [98] R.M. Izatt, G.A. Clark, J.S. Bradshaw, J.D. Lamb, J.J. Christensen, macrocycle-facilitated transport of ions in liquid membrane systems, *Sep. Purif. Methods* 15 (1986), 21-76.
- [99] Y. Yamini, M. Chaloosi, H. Ebrahimzadeh, Highly selective and efficient transport of bismuth in bulk liquid membranes containing Cyanex 301, *Sep. Purif. Technol.* 28 (2002), 43-51.
- [100] S. Deminl, S. Palmas, A.M. Poicaro, extraction and transport of Na^+ and K^+ in a Liquid membrane containing crown ethers: effect of the mixed solvent, *J. Chem. Eng. Data.* 37 (1992), 281-284.
- [101] J.D. Lamb, J.J. Christensen, S.R. Izatt, K. Bedke, M.S. Atin, R.M. Izatt, Effect of salt concentration and anion on the rate of carrier-facilitated transport of metal cations through a bulk liquid membrane containing crown ethers, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980), 3399-3403.
- [102] S.S. Madaeni, Z. Jamali, N. Islami, Highly efficient and selective transport of methylene blue through a bulk liquid membrane containing Cyanex 301 as carrier, *separation and purification technology*, 81 (2011), 116-123.
- [103] A. Sahmoune, L. Mitiche, extraction and transport of chromium (VI) through a bulk liquid membrane containing triphenylphosphine, *Annali. Chimica*, 94(2004), 929-938.

- [104] L. Mitiche, A. Sahmoune, M. Lounaci, Extraction de l'acide chromique par des extractants organophosphorés, effet des diluants chlorés, *J. Soc. Alger. Chim*, 14 (2004), 171-179.
- [105] N. N. Li, R. P. Cahn, D. Naden, R. W. M. Lai, liquid membrane process for copper extraction, *Hydrometallurgy*, 9 (1982), 277-305.
- [106] M. Teresa, A. Reis, M. R. Carvalho, Recovery of zinc from an industrial effluent by emulsion liquid membranes, *J. Mem. Sci*, 84 (1993), 201-211.
- [107] M. Chiha, O. Hamdaoui, F. Ahmedchekkat, C. Pétrier, Study on ultrasonically assisted emulsification and recovery of copper(II) from waste water using an emulsion liquid membrane process, *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010), 318–325.
- [108] R.K. Goyal, N.S. Jayakumar, M.A. Hashim, Chromium removal by emulsion liquid membrane using [BMIM]⁺ [NTf₂] as stabilizer and TOMAC as extractant, *Desalination* 278 (2011), 50–56.
- [109] M. Chakraborty, C. Bhattacharya, S. Datta, Emulsion liquid membranes: definitions and classification, theories, module design, applications new directions and perspectives, in: V.S. Kislik, *Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment*, Elsevier, California, (2010),141-199.
- [110] P.S. Kulkarni, S. Mukhopadhyay, M.P. Bellary, S.K. Ghosh, Studies on membrane stability and recovery of uranium(VI) from aqueous solutions using a liquid emulsion membrane process, *Hydrometallurgy*, 64 (2002), 49-58.
- [111] R.A. Kumbasar, Selective transport of cobalt (II) from ammoniacal solutions containing cobalt (II) and nickel (II) by emulsion liquid membranes using 8-hydroxyquinoline, *J. Ind. Eng. Chem.*, 18 (2012), 145–151.
- [112] A.L. Ahmad, A. Kusumastuti, C.J.C. Derek, B.S. Ooi, Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: an overview on emulsion stabilization and destabilization, *J. Chem. Eng.*, 171 (2011), 870–882.
- [113] S. Saravanan, K.M. Meera Sheriffa Begum, N. Anantharaman, Removal of hexavalent chromium by emulsion liquid membrane technique, *J. Univ. Chem. Technol. Metallurgy*, 41 (2006), 333–342.
- [114] M. Gameiro, P. Bento, M. Ismael, M. Reis, J. Carvalho, Extraction of copper from ammoniacal medium by emulsion liquid membranes using LIX 54, *J. Membr. Sci.*, 293 (2007), 151–160.

- [115] S. V. Kislik, *Liquid membranes: principles and applications in chemical separations and wastewater treatment*. First Ed, Elsevier, UK, (2010).
- [116] L. Mitiche, thèse Doctorat, *Extraction et transport des ions Cu(II), Zn(II) et Cd(II) par membrane liquide supportée (MLS) et par membrane polymère plastifiée (MPP) contenant la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI)*, Université M. Mammeri de TiziOuzou, (2010).
- [117] A.A. Elhassadi, D.D. Do, *Effects of a carrier and its diluent on the transport of metals across supported liquid membranes (SLM), viscosity effect*, *Sep. Sci. Technol.*, 21 (1986), 285-297.
- [118] P. R. Danesi, L. Reichley-Yinger, P.G. Rickert, *Life time of supported liquid membranes: the influence of interfacial properties, chemical composition and water transport on the longterm stability of the membranes*, *J. Membr. Sci.* 31 (1987), 117-145.
- [119] S. Shailesh, P.N. Pathak, P.K. Mohapatra, V.K. Manchanda, *Role of diluents in uranium transport across a supported liquid membrane using di(2-ethylhexyl) isobutyramide as the carrier*, *Desalination* 232 (2008) ,281-290.
- [120] C. Fontàs, V. Salvadó, M. Hidalgo, *Selective enrichment of palladium from spent automotive catalysts by using a liquid membrane system*, *J. Membr. Sci.* 223 (2003), 39-48.
- [121] H. Takeuchi, K. Takahashi, W. Goto, *Some observations on the stability of supported liquid membranes*, *J. Memb. Sci.* 34 (1987), 19-31.
- [122] R. Molinari. E. Drioli, G. Pantano, *Stability and effect of diluents in supported liquid membranes for Cr(III), Cr(VI), and Cd(II) recovery*, *Sep. Sci. Technol.* 24 (1989), 1015-1032.
- [123] P.R. Danesi, *Separation of metal species by supported liquid membranes*, *Sep. Sci. Technol.* 19 (1984) ,857-894.
- [124] M.C. Wijers, M. Jin, M. Wessling, H. Strathmann, *Supported liquid membranes modification with sulphonated poly (ether ether ketone), permeability, selectivity and stability*, *J. Membr. Sci.* 147 (1998), 117-130.
- [125] A.J.B. Kemperman, H.H.M. Rolevink, D. Bargeman, Th. Van Den Boomgaard, H. Strathmann, *Stabilization of supported liquid membranes by interfacial polymerization top layers*, *J. Membr. Sci.* 138 (1998), 43-55.
- [126] A. Kemperman, *Stabilization of supported liquid membranes*, PhD thesis, University of Twente, (1995).

- [127] A.M. Neplenbroek, D. Bargeman, C.A. Smolders, Supported liquid membranes: Stabilization by gelation, *J. Membr. Sci.* 67 (1992), 149-165.
- [128] L. Bromberg, G. Levin, O. Kedem, Transport of metals through gelled supported liquid membranes containing carrier, *J. Membr. Sci.* 71 (1992), 41-50.
- [129] J. Gyves, E. Rodríguez de San Miguel, Metal ion Separations by supported liquid membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999), 2182-2202.
- [130] J.A. López-López, C. Mendiguchía, J.J. Pinto, C. Moreno, Liquid membranes for quantification and speciation of trace metals in natural waters, *Trends Anal. Chem.*, 29 (2010), 645-663.
- [131] M. A. Chaudry, N. Bukhari, M. Mazhar, W. Abbasi, coupled transport of chromium(III) ions across triethanolamine, cyclohexanone based supported liquid membranes for tannery waste treatment, *Sep. Purif. Technol.*, 55 (2007), 292-299.
- [132] R. Tayeb, A. Zaghbani, S. Tingry, P. Seta, M. Dhahbi, Carrier-mediated transport of Cr(III) across lasalocid, A-NPOE supported liquid membrane, *Desalination*, 204 (2007), 234- 240.
- [133] L. Irigoyen, C. Moreno, C. Mendiguchía, M. García-Vargas, Application of liquid membranes to sample preconcentration for the spectrometric determination of cadmium in seawater, *J. Membr. Sci.*, 274 (2006), 169-172.
- [134] P.K. Parhi, K. Sarangi, Separation of copper, zinc, cobalt and nickel ions by supported liquid membrane technique using LIX 84I, TOPS-99 and Cyanex 272, *Sep. Purif. Technol.*, 59 (2008) ,169-174.
- [135] B. Swain, J. Jeong, J. Lee, G-H. Lee, Separation of Co(II) and Li(I) by supported liquid membrane using Cyanex 272 as mobile carrier, *J. Membr. Sci.*, 297 (2007), 253-261.
- [136] J. Lv, Q. Yang, J. Jiang, T.-S. Chung, Exploration of heavy metal ions transmembrane flux enhancement across a supported liquid membrane by appropriate carrier selection, *Chem. Eng. Sci.*, 62 (2007), 6032-6039.
- [137] R.-S. Juang, H.-C. Kao, W.-H. Wu, Analysis of liquid membrane extraction of binary Zn(II) and Cd(II) from chloride media with Aliquat 336 based on thermodynamic equilibrium models, *J. Membr. Sci.*, 228 (2004), 169-177.
- [138] C. Fontàs, N. Pont, M. Hidalgo, V. Salvadó, Separation and preconcentration of Cd(II) from chloride solutions using supported liquid membranes systems, *Desalination*, 200 (2006) ,114-116.

- [139] C. Fontàs, R. Tayeb, S. Tingry, M. Hidalgo, P. Seta, Transport of platinum (IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM), *J. Membr. Sci.*, 263 (2005), 96-102.
- [140] C. Fontàs, C. Palet, V. Salvadó, M. Hidalgo, a hollow fiber supported liquid membrane based on Aliquat 336 as a carrier rhodium(III) transport and preconcentration, *J. Membr. Sci.*, 178 (2000), 131-139.
- [141] C. Fontàs, V. Salvadó, M. Hidalgo, Separation and concentration of Pd, Pt and Rh from automotive catalytic converters by combining two hollow-fiber liquid membrane systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2002), 1616-1620.
- [142] C. Fontàs, E. Anticó, F. Vocanson, R. Lamartine, Patrick Seta, Efficient thiacalix [4] arenes for the extraction and separation of Au(III), Pd(II) and Pt(IV) metal ions from acidic media incorporated in membranes and solid phases, *Sep. Purif. Technol.*, 54 (2007), 322-328.
- [143] J. S. Gill, H. Singh, C. K. Gupta, (Studies on supported liquid membrane for simultaneous separation of Fe(III), Cu(II) and Ni(II) from dilute feed, *Hydrometallurgy.*, 55(1), (2000), 113-116.
- [144] C. Palet, M. Muñoz, M. Hidalgo, M. Valiente, Transport of vanadium (V) through a tricaprlyl methyl ammonium solid supported liquid membrane from aqueous acetic acid/acetate solutions, *J. Membr. Sci.*, 98 (1995), 241-248.
- [145] J.C. Lee, J. Jeong, B. S. Kim, M. S. Kim, M. Kobayashi, (Separation of copper and zinc ions by hollow fiber supported liquid membrane containing LIX 84 and PC-88A), *Mater. Trans.*, 45(6), (2004), 1915-1919.
- [146] J. Marchese, F. Valenzuela, C. Basualto, A. Acosta, Transport of molybdenum with Alamine 336 using supported liquid membrane, *Hydrometallurgy*, 72 (2004), 309-317.
- [147] L. Nghiem, P. Mornane, I. Potter, J. Perera, R. Cattrall, S. Kolev, Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs), *J. Memb. Sci.*, 281 (2006), 7-41.
- [148] M. Sugiura, M. Kikkawa, S. Urita, Effect of Plasticizer on carrier-mediated transport of zinc ion through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.*, 22 (1987), 2263-2268.
- [149] M.I.G.S, Almeida, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Polymer inclusion membranes (PIMs) in chemical analysis, A review, *Anal. Chim. Acta*, 987 (2017), 1-14.

- [150] A. H. Blitz-Raith, R. Paimin, R. W. Cattrall, S.D. Kolev, (Separation of cobalt (II) from nickel(II) by solid-phase extraction into Aliquat 336 chloride immobilized in poly(vinyl chloride), *Talanta*, 71, (2007), 419-423.
- [151] J.S. Gardner, J.O. Walker, J.D. Lamb, Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes, *J. Memb. Sci*, 229 (2004), 87–93.
- [152] A.L. Ocampo, J.C. Aguilar, E. Rodríguez, San Miguel, M. Monroy, P. Roquero, J. Gyves, Novel proton-conducting polymer inclusion membranes, *J. Memb. Sci*, 326 (2009), 382–387.
- [153] L. Guo, Y. Liu, C. Zhang, J. Chen, Preparation of PVDF-based polymer inclusion membrane using ionic liquid plasticizer and Cyphos IL 104 carrier for Cr(VI) transport, *J. Memb. Sci*, 372 (2011), 314–321.
- [154] L. Guo, J. Zhang, D. Zhang, Y. Liu, Y. Deng, J. Chen, Preparation of poly (vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene)-based polymer inclusion membrane using bifunctional ionic liquid extractant for Cr(VI) transport, *Ind. Eng. Chem. Res*, 51 (2012), 2714–2722.
- [155] Y.Y.N. Bonggotgetsakul, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Recovery of gold from aqua regia digested electronic scrap using a poly (vinylidene fluoride-cohexafluoropropene) (PVDF-HFP) based polymer inclusion membrane (PIM) containing Cyphos® IL 104, *J. Memb. Sci*, 514 (2016), 274–281.
- [156] Y. O.Bryan, R.W. Cattrall, Y.B. Truong, I.L. Kyratzis, S.D. Kolev, The use of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) for the preparation of polymer inclusion membranes, Application to the extraction of thiocyanate, *J. Memb. Sci*, 510 (2016), 481–488.
- [157] M.I.G.S. Almeida, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs), *J. Memb. Sci*, 415–416 (2012), 9–23.
- [158] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, E. Drioli, fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver(I), copper(II) and gold(III) ions transport, *J. Membr. Sci*, 228 (2004), 149-157.
- [159] M. Resina, Desenvolupament de noves membranes per a la millora de la seva estabilitat, Tesi Doctoral, Universitat autònoma de Barcelona, (2008).

- [160] C.A. Kozłowski, W. Walkowiak, Transport of Cr(VI), Zn(II) and Cd(II) ions across polymer inclusion membranes with tridecyl (pyridine) oxide and tri-n-octylamine, *Sep. Sci. Technol* , 39 (2004), 3127-3141.
- [161] M. Sugiura, Effect of polyoxyethylene n-alkyl ethers on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol*, 27 (1992), 269-276.
- [162] D. Chen, C. Huang, M. He, B. Hu, Separation and preconcentration of inorganic arsenic species in natural water samples with 3-(2-aminoethylamino) propyl trimethoxysilane modified ordered mesoporous silica micro-column and their determination by inductively coupled plasma optical emission, *J. Hazard. Mater*, 164 (2009) ,1146–1151.
- [163] S.Bahrami, M. R.Yaftian, P.Najvak , L.Dolatyari, H. Shayani-Jam, S.D. Kolev, PVDF-HFP based polymer inclusion membranes containing Cyphos® IL 101 and Aliquat® 336 for the removal of Cr (VI) from sulfate solutions, *Separation and Purification Technology*, 250, (2020) 117251.
- [164] D.Kazemi, M.R.Yaftian, S.D. Kolev, Selective extraction of Bi (III) from sulfate solutions by a poly (vinyl chloride) based polymer inclusion membrane incorporating bis (2-ethylhexyl) phosphoric acid as the extractant, *Reactive and Functional Polymers*, 164, (2021) 104935.
- [165] G.Elias , S.Díez, C. Fontàs, System for mercury preconcentration in natural waters based on a polymer inclusion membrane incorporating an ionic liquid, *Journal of hazardous materials*, 371, (2019) 316-322.
- [166] B.Pospiech, Facilitated transport of palladium (II) across polymer inclusion membrane with ammonium ionic liquid as effective carrier, *Chemical Papers*, 72, (2018) 301-308
- [167] W. Walkowiak, R. A. Bartsch, C. Kozłowski, J. Gega, W. A. Charewicz, B. A. Eliasi, Separation and removal of metal ionic species by polymer inclusion membranes, *J. Radio. Nucl. Chem*, 246 (2000), 643-650.
- [168] N.Ghaderi , L.Dolatyari , D. Kazemi, H.R. Sharafi, H. Shayani-Jam, & M.R. Yaftian, Application of a polymer inclusion membrane made of cellulose triacetate base polymer and trioctylamine for the selective extraction of bismuth (III) from chloride solutions, *Journal of Applied Polymer Science*, 139,(2022), 51480.

- [169] E. Radzaminska-Lenarcik, I. Pyszka, W. Urbaniak, Cadmium (II) and lead (II) extraction and transport through polymer inclusion membranes with 1-alkylimidazole, *Desalin. Water Treat*, 214, (2021) 56-63.
- [170] E. Radzaminska-Lenarcik, K. Maslowska, W. Urbaniak, Removal of copper (II), zinc (II), cobalt (II), and nickel (II) ions by PIMs doped 2-Alkylimidazoles, *Membranes*, 12, (2021) 16.
- [171] I. Zawierucha, A. Nowik-Zajac, J. Lagiewka, G. Malina, Separation of mercury (II) from industrial wastewater through polymer inclusion membranes with calix [4] pyrrole derivative, *Membranes*, 12, (2022) 492.
- [172] N.Othman, N. F. M. Noah, R. N. R. Sulaiman, N. Jusoh, W.T. Tan, Emulsion liquid membrane modeling for chromium removal from electroplating wastewater using TOMAC as a carrier, *Water Environment Research*, 93, (2021) 1669-1679.
- [173] M. Gunasegaran, N.F. Shoparwe, M. Mohamad, A.L.Ahmad, A.Z. Abdullah, N.I. Zainuddin, Effect of aliquat 336 in PVDF-Co-HFP polymer inclusion membrane for silver ion removal, in *AIP Conference Proceedings*, 2454, (2022, June) 030020, AIP Publishing LLC.
- [174] S. Bahrami, L. Dolatyari, H. Shayani-Jam, M.R. Yaftian, S.D. Kolev, On the potential of a poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) polymer inclusion membrane containing Aliquat® 336 and dibutyl phthalate for V (V) extraction from sulfate solutions, *Membranes*, 12, (2022) 90.
- [175] M. Rzelewska, M. Wisniewski, M. Regel-Rosocka, Effect of Composition and Ageing of Chloride Solutions on Extraction of Rh(III) and Ru(III) with Phosphonium Ionic Liquids Cyphos IL 101 and IL 104, *Sep. Sci. Technol*, 53, (2018) 1249–1260.
- [176] J.S. Kim, S.K. Kim, J.W. Ko, E.T. Kim, S.H. Yu, M.H. Cho, S.G. Kwon, E.H. Lee, Selective transport of cesium ion in polymeric CTA membrane containing calixcrown ethers, *Talanta*, 52 (2000), 1143-1148.
- [177] R. Tayeb, C. Fontàs, M. Dhahbi, S. Tingry, P. Seta, Cd(II) transport across supported liquid membranes (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM) mediated by Lasalocid A, *Sep. Purif. Technol*, 42 (2005), 189-193.

- [178] A.Y. Nazarenko, J.D. Lamb, Selective transport of lead(II) and strontium(II) through a crown ether-based polymer inclusion membrane containing dialkyl-naphthalenesulfonic acid, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem*, 29, (1997), 247-258.
- [179] A.J. Schow, R.T. Peterson, J.D. Lamb, Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers for use in cation separations, *J. Membr. Sci*, 111 (1996), 291-295.
- [180] N. Benosmane, S.M. Hamdi, M. Hamdi, B. Boutemour, Selective transport of metal ions across polymer inclusion membranes (PIMs) containing calix [4] resorcinarenes, *Sep. Purif. Technol*, 65 (2009), 211-219.
- [181] A. Tor, G. Arslan, H. Muslu, A. Celiktas, Y. Cengeloglu, M. Ersoz, Facilitated transport of Cr(III) through polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA), *J. Memb. Sci*, 329 (2009), 169-174.
- [182] 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. Memb. Sci*, 138 (1998), 279-285.
- [183] M. Matsumoto, T. Takagi, K. Kondo, Separation of lactic acid using polymer membranes containing a mobile carrier, *J. Ferment. Bioeng*, 85 (1998), 483-487.
- [184] K.M. White, B.D. Smith, P.J. Duggan, S.L. Sheahan, E.M. Tyndall, Mechanism of facilitated saccharide transport through plasticized cellulose triacetate membranes, *J. Memb. Sci*, 194 (2001), 165-175.
- [185] M. O'Rourke, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, I.D. Potter, the extraction and transport of organic molecules using polymer inclusion membranes, *Solvent Extr. Res. Dev.* 16, (2009), 112.
- [186] J.S. Gardner, Q.P. Peterson, J.O. Walker, B.D. Jensen, B. Adhikary, R.G. Harrison, J.D. Lamb, Anion transport through polymer inclusion membranes facilitated by transition metal containing carriers, *J. Memb. Sci*, 277 (2006), 165-176.
- [187] B. Póspiech, W. Walkowiak, Separation of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) from chloride solutions by polymer inclusion membranes, *Sep. Purif. Technol*, 57 (2007) 461-465.
- [188] C. Fontàs, 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. Membr. Sci*, 290 (2007), 62-72.

- [189] R. B. Thorat, A. S. Burangale, N. K. Patil, Throat, R. B., Burungale, A. S., & Patil, N. K. (2009). Liquid-liquid extraction and separation of bismuth (III) with N-n-hexylaniline, *Rasayan, J. Chem*, 2 (2009), 1-8.
- [190] S. G. Sarkar, P. M. Dhadke, Solvent extraction separation of antimony (III) and bismuth (III) with bis (2, 4, 4-trimethylpentyl) monothiophosphinic acid (Cyanex 302), *Sep. Purif. Tech*, 15 (1999),131-138.
- [191] R. G. Vibhute, S. M. Khopkar, Solvent extraction separation of bismuth with 18 Crown 6 From Iodide Solution, *Bull. Bi. Inst*, 55 (1988), 5-8.
- [192] J. N. Iyer, P. M. Dhadke, Solvent extraction and separation studies of antimony (III) and bismuth (III) by using Cyanex-925, *Indian. J. Chem. Tech*, 10 (2003), 665-669.
- [193] W. Zhi-jian, D. Feng-hua, Z. Jing, Z. Chuan-fu, Solvent extraction mechanism and precipitation stripping of bismuth (III) in hydrochloric acid medium by tributylphosphate, *J. Cent. South Univ*, 23 (2016), 3085–3091.
- [194] Y. Jian-guang, Y. Jian-ying, T. Mo-tang, T. Chao-bo, L. Wei, The solvent extraction separation of bismuth and molybdenum from a low-grade bismuth glance flotation concentrate, *J. Hydrometallurgy* , 96 (2009), 342–348.
- [195] J N. Tyer, P M, Dhadke, Solvent extraction and separation studies of antimony (III) and bismuth (III) by using Cyanex-925, *J. Ind. Chem. Technol*, 10(2003), 665–669.
- [196] A K. Abdar, A K. Vanjara. Solvent extraction and separation of Bi(III) and Sb(III) from HCl and HBr media using tri-n-octyl phosphine oxide (TOPO), *Ind J Chem. Technol*, 8 (2001), 239–243.
- [197] S J. Kokate, Y S. Shelar, H R. Aher, S R. Kuchekar, Liquid-liquid extraction and recovery of bismuth (III) from hydrochloric acid media using noctylaniline in chloroform, *J. Bulg. Chem. Commun*, 42(2010), 107–112.
- [198] Y. Moriya, M. Sugai, S. Nakata, N. Ogawa, Extraction of bismuth (III) with 2-bromoalkanoic acid in nondonating solvent from highly acidic aqueous solution, *J. Anal .Sci*, 17 (2001), 297–300.
- [199] S G. Sarkar, P. M. Dhadke, Solvent extraction separation of antimony (III) and bismuth (III) with bis (2, 4, 4-trimethylpentyl) monothiophosphinic acid (Cyanex 302), *J. Sep. Pur Tech*, 15 (1999), 131–138.
- [200] S. Nai-zhong, L. Wan-jun, J. Qiong, Solvent extraction of bismuth with 2-ethylhexylphosphonic acid mono-(2-ethylhexyl) ester and 2,2'-bipyridyl, *J. Sep. Puri. Tech*, 104 (2013), 64–67.

- [201] J. White, W. J. Ross, Separations by solvent extraction with tri-n-octyl-phosphine oxide, US at Energy Comm Rept, 56 (1961), 3102.
- [202] Kimura K, Bull Chem. Soc Jpn, 34 (1961), 63.
- [203] K. Sawada, Y. Kikuchi, S. Tsuyoshi, Extraction mechanism of bismuth (III) with trioctylmethylammonium nitrate, Anal. Sci, 2 (1995), 711-713.
- [204] G.S. Desai, V.M. Shinde, Extraction mechanism of bismuth (III) with trioctyl methylammonium promid, Bull.Chem. Soc, 64 (1991), 1951.
- [205] D.D. Malkhede, P.M Dhadke, S.M. Khopkar, Indian. Chern. Techno, 7 (2000)
- [206] J. Szymanowski, Removal of toxic elements from copper electrolyte by solvent extraction, miner, Processing Extractive Metallurgy, 18 (1998), 389-418.
- [207] J. Szymanowski, Industrial processes for copper extraction. Part II Removal of arsenic, antimony and bismuth from technological sulfuric acid solutions, Pol. J. Appl. Chem. 40 (1996), 3-15.
- [208] D.K. Kim, T.A. Leese, M.N. Neild, B.R. Saito, S.K. Young, C.J. Weidner, Use of solvent extraction to remove bismuth and antimony from copper electrolyte at the San Manuel refinery, EPD Congress 1998, in Proceedings of Sessions and Symposia held at the TMS Annual Meeting, San Antonio, (1998), 301-315.
- [209] D.B. Dreinsiger, B.J.Y. Leong, B.R. Saito, P.J. West-Sells, in: J.B. Hiskey, G.W. Warren, Hydrometallurgy Fundamentals, Technology and innovation, SME, litleton, Colorado, (1993),801-815.
- [210] D.B. Dreinsiger, B.J.Y. Leong, B.J. Bailint, M.H. Beyad, the solvent extraction of As, Sb and Bi from copper refining electrolytes using organophosphorus reagents, Proceedings of international solvent extraction conference, (1993), 1271-1278.
- [211] C.Wang, K. Jiang, D. Liu, H.Wang, Purification of copper electrolyte with Cyanex 923, international solvent extraction conference, Cape Town, (2002), 1039-1044.
- [212] M. Cox, D.S. Flett, T. Velea, C. Vasiliu, impurity removal from copper tankhouse liquors by solvent extraction, international solvent extraction conference, Cape Town, (2002),995-1000.
- [213] Y. Moriya, M. Sugai, S. Nakata, N. Ogawa, Extraction of bismuth (III) with 2-bromoalkanoic acid non-donating solvent from highly acidic aqueous solution, Anal. Sci, 17 (2001), 297-300.
- [214] S.G. Sarkar, P.M. Dhadke, Solvent extraction separation of antimony (III) and bismuth (III) with bis (2,4,4 trimethylpentyl) monothiophosphinic acid (Cyanex 302), Sep. Purif. Technol, 15 (1999), 131-138.

- [215] S.R. Kuchekar, H.R. Aher, M.B. Chavan, Solvent extraction of zinc (II), cadmium (II), mercury (II) and bismuth (III) using n-octylaniline and their separations, *Ind. J. Chem*, 42 (2003), 1674–1676.
- [216] L.Q. Quanmin, L. Zhang, W.Xue, *Fenxi Huaxue*, (2000),28-43.
- [217] L. A. Santiago-Santiago, J. A. Reyes-Aguilera, M. P. Gonzalez, D. Cholico-Gonzalez, M. Rodríguez, Separation of Bi(III) and Sb(III) from Cu(II) HCl/H₂SO₄ Mixed Media by supported liquid membranes using Cyanex 921 as Carrier, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51(2012), 15184–15192.
- [218] J.A. Reyes-Aguilera, M.P. Gonzalez, R. Navarro, T.I. Saucedo, M. Avila-Rodriguez, Supported liquid membranes (SLM) for recovery of bismuth from aqueous solutions, *J. Memb.Scie*, 310 (2008), 13–19.
- [219] R.S. Kunter, W.E. Bedal, Chloride process treatment of smelter flue dusts *J. JOM*, 44(1992), 35–38.
- [220] W. Cheng-yan, Q Ding-fan, J. Pei-hai, Bismuth hydrometallurgy technology in China *J. Nonferrous Metals*, 53(2001), 15–18.
- [221] C.M. Flynn, T.G. Garnahan, R.E .Lindstrom, Recovery of bismuth from chloride process solutions, US, 4285912 (1981), 08–25.
- [222] L. Miersch, M. Schlesinger, R.W. Troff, C.A. Schalley, T. Ruffer, H.Lang, D. Zahn, M. Mehring, Hydrolysis of a basic bismuth nitrate–formation and stability of novel bismuth oxido clusters, *J. Chem. Eur*, 17 (2011), 6985–6990.
- [223] E. Högfeldt, Stability constants of metal-ion complexes. Part A: Inorganic ligands., 1st Edition, reprinted, Pergamon Press, Great Britain, (1983).
- [224] J.M. Carpentier, Electrophoretic study of uranium(VI), tin(II) and bismuth(III) complexing, *Bull. Soc. Chim. France*, 11 (1969), 3851–385.
- [225] Z. Wang, F. Ding, J. Zhan, C. Zhang, 2016. Solvent extraction mechanism and precipitation stripping of bismuth (III) in hydrochloric acid medium by tributyl phosphate. *Journal of Central South University*, 23 (2016), 3085–3091.
- [226] S. J. Kokate, Y. S. Shelar, H. R. Aher, S. R. Kuchekar, Liquid-liquid extraction and recovery of bismuth(III) from hydrochloric acid media using n-octylaniline in chloroform, *Bulgarian Chemical Communications*, 42 (2010), 107-112.
- [227] H. Karimi, M. Gheadi, Solvent Extraction of Iron from Aluminium Sulphate Leach Solution Using Acetylacetone-Chloroform, *Asian Journal of Chemistry*, 19 (2007), 4173.

- [228] K. Campos, R. Domingo, T. Vincent, M. Ruiz, A.M. Sastre, E. Guibal, Bismuth recovery from acidic solutions using Cyphos IL-101 immobilized in a composite biopolymer matrix, *water research*, 42 (2008), 4019-4031.
- [229] R. Navarro, P. Ruiz, I. Saucedo, E. Guibal, Bismuth(III) recovery from hydrochloric acid Solutions using Amberlite XAD-7 Impregnated with a Tetraalkyl Phosphonium ionic liquid, *Separation and Purification Technology*, (2014).
- [230] V.V. Belova, S.A. Kulichenkov, A.A. Voshkin, A.I. Khol'kin, Z.I. Kuvaeva, V.S. Soldatov, Extraction of mineral acids with methyl trioctyl ammonium dinonyl naphthalenesulfonate, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 52(2007), 460–4.
- [231] A. Rout, K.A. Venkatesan, Synergic extraction of europium(III) in hydrophobic ammonium ionic liquid containing neutral and acidic extractants *J. Mol. Liq.*, 312 (2020), 113377.
- [232] K. Rama Swami, T. Prathibha, K.A. Venkatesan, M.P. Antony, Separation of Am(III) from Eu(III) present in 3 M nitric acid medium using completely incinerable binary extractants *J. Mol. Liq.*, 279 (2019), 427–33.
- [233] T.T. Tran, N. Azra, M. Iqbal, M.S. Lee, Synthesis of succinimide based ionic liquids and comparison of extraction behavior of Co(II) and Ni(II) with bi-functional ionic liquids synthesized by Aliquat336 and organophosphorus acids *Sep. Purif. Technol.*, 238 (2020), 116496.
- [234] V.V. Belova, A.A. Voshkin, A.I. Khol'kin, Liquid-liquid distribution of metals in systems with trioctyl methyl ammonium dinonyl naphthalenesulfonate *Theor. Found. Chem. Eng.*, 45 (2011), 764– 8.
- [235] L. Mitiche, S. Tingry, P. Seta, A. Sahmoune, (Facilitated transport of copper (II) across supported liquid membrane and polymeric plasticized membrane containing 3- phenyl-4-benzoylisoxazol-5-one as carrier), *J. Mem. Sci.*, 325 (2008), 605-611.
- [236] I.I. Nasser, F. I. E. H. Amor, L. Donato, C. Algeri, A. Garofalo, E. Drioli, C. Ahmed, Removal and recovery of Ag (CN) 2-from synthetic electroplating baths by polymer inclusion membrane containing Aliquat 336 as a carrier. *Chemical Engineering Journal*, 295 (2016), 207-217.
- [237] C.V.I. Gherasim, M. Cristea, C.V. Grigoras, G. Bourceanu, New polymer inclusion membrane. Preparation and characterization, *Dig. J. Nanomater. Biostruct.*, 6 (2011) ,1499-1508
- [238] S. Sodaye, G. Suresh, A.K. Pandey, A. Goswami, Determination and theoretical evaluation of selectivity coefficients of monovalent anions in anion-exchange

- polymer inclusion membrane, *J. Memb. Sci.*, 295 (2007), 108–113.
- [239] E.E. Tereshatov, J.D. Burns, A.L. Vonder Haar, S.J. Schultz, L.A. McIntosh, G.C. Tabacaru, L.A. McCann, G. Avila, A. Hannaman, K.N. Lofton, M.A. McCarthy, B. Zhang, M.B. Hall, S.J. Yennello, Separation, speciation, and mechanism of astatine and bismuth extraction from nitric acid into 1-octanol and methyl anthranilate, *Sep. Purif. Technol.*, 282 (2021), 120088.
- [240] M.S. Lee, M. Filiz, Solvent extraction of Mn(II) from strong hydrochloric acid solutions by Alamine336, *Mater. Trans.*, 49 (2008), 2642–2647.
- [241] B.M. Sargar, M.M. Rajmane, M.A. Anuse, Selective liquid liquid extraction of antimony (III) from hydrochloric acid media by N-n-octylaniline in xylene, *J. Serb. Chem. Soc.*, 69 (2004), 283-298.
- [242] K.K. Bhatluri, M.S. Manna, P. Saha, A.K. Ghoshal, supported liquid membrane-based simultaneous separation of cadmium and lead from wastewater. *J. Membr. Sci.*, 459 (2014), 256-263.
- [243] A.A. Nayl, *Journal of Hazardous Materials*, 173 (2010), 223.
- [244] H. Cui, J. Chen, H. Yang, W. Wang, Y. Liu, D. Zou, W. Liu, G. Men, *Chemical Engineering Journal*, 232 (2013), 372.
- [245] B. Pospiech, Application of phosphonium ionic liquids as ion carriers in polymer inclusion membranes (PIMs) for separation of cadmium (II) and copper (II) from aqueous solutions, *Journal of Solution Chemistry*, 44(2015), 2431-2447.
- [246] C. Caia, F. Yang, Z. Zhao, Q. Liaoa, R. Baia, W. Guoa, P. Chena, Y. Zhanga, C. Key, Promising transport and high-selective separation of Li(I) from Na(I) and K(I) by a 34 fonctionnal polymer inclusion membrane (PIM) system, *J. Memb. Sci.*, 579 (2019), 1- 10.
- [247] B. Wang, Z. Li, Q. Lang, M. Tan, C. Ratanatamskul, M. Lee, Y. Liu, Y. Zhang, a comprehensive investigation on the components in ionic liquid-based polymer inclusion membrane for Cr(VI) transport during electro dialysis, *J. Memb. Sci.*, 604 (2020), 118016.
- [248] B. Alcalde, E. Anticó, C. Fontàs, Fluoride removal from natural waters by polymer inclusion membranes, *J. Memb. Sci.*, 644 (2022), 120161.
- [249] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, Removal of silver and copper ions from acidic thiourea solutions with a supported liquid membrane containing D2EHPA as carrier. *Separation and purification technology*, 28 (2002), 235-244.

- [250] M. S. Manna, P. Saha, A.K. Ghoshal, Studies on the stability of a supported liquid membrane and its cleaning protocol. *RSC Adv*, 5 (2015), 71999–72008.
- [251] A. Yadollahi, M. Torab-Mostaedi, K. Saberyan, A. Charkhi, F. Zahakifar, Intensification of zirconium and hafnium separation through the hollow fiber renewal liquid membrane technique using synergistic mixture of TBP and Cyanex-272 as extractant. *Chin. J. Chem. Eng*, 27 (2019), 1817–1827.

/



ANNEXES

ANNEXE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Estimation de la réserve mondiale de bismuth. Adapté avec la permission de l'annuaire des minéraux USGS 2019.	09
Figure I.2	Forme des espèces du bismuth en fonction du pH.	11
Figure I.3	Structure du bismuth.	14
Figure I.4	Les secteurs d'utilisation du bismuth.	16
Figure I.5	Exemple d'anions et de cations utilisés pour la formation des liquides ioniques.	22
Figure I.6	Principaux champs d'applications des liquides ioniques en chimie.	24
Figure II.1	Schéma d'une membrane sélective.	35
Figure. II.2	Schéma de la classification des membranes.	36
Figure. II.3	Les différents types de membranes liquides (ML).	37
Figure II.4	Schéma de la cellule de transport à travers une MLV.	38
Figure II.5	Schéma de la cellule de transport à travers une MLE.	39
Figure II.6	Membrane liquide supportée (MLS).	39
Figure II.7	Structures chimiques des polymères utilisés pour préparer les MPI.	45
Figure II.8	Différentes parties du système « solution-membrane-solution »	51
Figure III.1	Formule chimique du triacétate de cellulose (TAC).	60
Figure III.2	Formule chimique de l'Aliquat 336.	61
Figure III.3	Formule chimique de THTDPCI.	61
Figure III.4	Formule chimique du 2-nitrophényl octyl éther (2-NPOE).	62
Figure III.5	Formule chimique du dodecylnitro phényl éther (DNPE).	63
Figure III.6	Formule chimique du Nitro-phénylhexyléther NPHE.	63
Figure III.7	La cellule de transport des ions métalliques à travers une MLS ou une MPI.	66
Figure III.8	Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.	68
Figure III.9	Courbe d'étalonnage pour différentes concentrations en bismuth.	69
Figure III.10	Ensemble de radiations émises lors de l'interaction entre le faisceau et l'échantillon	70
Figure III.11	Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.	70

Figure III.12	Représentation schématique du spectromètre Infrarouge.	71
Figure IV.1	Diagramme de distribution des espèces de Bi(III) en fonction des concentrations de chlorure.	75
Figure IV.2	Effet du diluant sur le rendement d'extraction du bismuth. Phase aqueuse : [Bi (III)] = 20 mg/L/HCl 1M. Phase organique, [Aliquat 336] = 10^{-2} M/diluant.	77
Figure IV.3	Effet de la concentration en Aliquat 336 sur l'extraction de Bi(III). Phase aqueuse : [Bi(III)] =20 mg/L dans HCl 1M. Phase organique: Aliquat 336 variable/chloroforme.	78
Figure IV.4	Influence du temps de contact entre les phases aqueuse et organique. Phase aqueuse : [Bi(III)] =20mg/L dans HCl 1M. Phase organique : Aliquat 336 = 10^{-2} M/chloroforme.	79
Figure IV.5	Effet de la nature de l'acide dans la phase aqueuse. Phase aqueuse : [Bi(III)] = 20 mg/L/acide. Phase organique:[Aliquat336] = 10^{-2} M/ chloroforme.	80
Figure IV.6	Effet de la concentration du métal Bi(III) sur le rendement d'extraction. Phase aqueuse: Bi(III) dans HCl 1M. Phase organique: [Aliquat]= 10^{-2} M/chloroforme.	81
Figure IV.7	Effet de la concentration de THTDPCI sur l'extraction de Bi(III). Phase aqueuse: [Bi(III)]= 20 mg/L/ HCl 1M. Phase organique: [THTDPCI]/CHCl ₃ .	82
Figure IV.8	Influence du temps de contact sur le rendement d'extraction. Phase aqueuse: [Bi(III)] =20 mg/L/HCl 1M. Phase organique: THTDPCI] = 10^{-1} M/CHCl ₃ .	83
Figure IV.9	Effet de la nature de l'acide dans la phase source. Phase aqueuse: [Bi(III)] =20mg/L/acide. Phase organique: [THTDPCI]= 10^{-1} M/ chloroforme.	84
Figure IV.10	Effet de la concentration du métal sur le rendement d'extraction. Phase I: [Bi(III)]/ HCl 1M. Phase org: THTDPCI]= 1^{-1} M/CHCl ₃ .	85
Figure V. 1	Effet de la concentration de HCl de la phase source sur le flux d'entrée. Phase source : Bi(III) 20 mg/L dans [HCl] variables. MPI : 200 mg TAC, 2.66 mg/cm ² Aliquat 336, NPOE 0.3ml. Phase réceptrice : HNO ₃ 0.5M. T=24h.	90
Figure V.2	Profil de concentration de Bi(III) dans les trois phases. Phase source: Bi(III) 20 mg/L/ HCl 1M. MPI: 200 mg TAC, 2.66 mg.cm ⁻² Aliquat 336, NPOE 0.3 ml. Phase réceptrice: HNO ₃ 0.5M. T=24h.	91
Figure V.3	Effet de la nature d'acide dans la phase source. Phase source : Bi (III) 20 mg/L. MPI : 200 mg de TAC, 0.3 ml de NPOE, 2.66 mg.cm ⁻² Aliquat 336. Phase réceptrice : 0.5M HNO ₃ . Temps: 24h.	92

Figure V.4	Effet de la concentration initiale du bismuth. Phase source : Bi(III) dans HCl 1M. MPI : 200 mg TAC, 0.3ml NPOE, 2. 66 mg.cm ⁻² . Phase réceptrice : HNO ₃ à 0.5M. T=24h.	93
Figure V.5	Effet de la concentration de l'Aliquat 336 sur le rendement de transport. Phase source : 20 mg/L Bi(III) dans 1 M HCl. MPI : 30 % TAC-25 % Aliquat336-45 % NPOE. Phase réceptrice : 0.5 M HNO ₃ . Temps : 24h.	95
Figure V.6	Transport de Bi(III) par la MPI avec et sans plastifiant. Phase source : 20 mg/L Bi(III) / 1M HCl. MPI : 30 % TAC-25 % Aliquat 336 et NPOE, a) MPI : sans plastifiant, b) MPI : avec plastifiant. Phase réceptrice : 0.5 M HNO ₃ . T= 24h.	97
Figure V.7	Effet de la nature du plastifiant. Phase source : 20 mg/L Bi(III)/1 M HCl. MPI : 30 % TAC-25 % Aliquat336-45 % NPOE, (c) DNPE, (d) NHPE. Phase réceptrice : 0.5 M HNO ₃ . T=24h	99
Figure V.8	Effet de la concentration de HNO ₃ sur le transport du bismuth à travers la membrane. Phase source : 20 mg/L Bi(III) dans HCl 1M. MPI : 200 mg TAC, 2. 66mg.cm ⁻² Aliquat3 36, 0.3 ml NPOE. Phase réceptrice : HNO ₃ . T=24h	101
Figure V.9	Variation de la concentration du métal dans la phase réceptrice en fonction du temps, phase source : [M ⁿ⁺] = 20 mg/L dans HCl 1M. MPI : 200 mg TAC, 2,66mg/cm ² 0.3ml NPOE. phase réceptrice : HNO ₃ 0.5 M T=24h.	102
Figure V.10	Efficacité d'extraction et le facteur de récupération de Bi (III) avec les MPI en fonction du temps après 7 cycles. Phase source : 20 mg/L Bi (III)/ HCl 1 M. MPI : 200 mg de TAC, 0.3 ml de NPOE, 2.66 mg.cm ⁻² Aliquat 336. Phase réceptrice : 0.5 M HNO ₃ . T=24h.	104
Figure V.11	Images MEB de différentes membranes élaborées à partir de la surface (a,b,c) et la section (d,e,f) respectivement TAC, TAC + 2-NPOE et TAC + 2-NPOE+ Aliquat 336 avant le transport .	105
Figure V.12	Spectres FTIR des différents constituants de la membrane polymère à inclusion : TAC, TAC + 2-NPOE, (Aliquat 336 pur, TAC + 2-NPOE+Aliquat 336).	107
Figure V.13	Profil de concentration de Bi (III) dans les trois phases. Phase source : Bi (III) 20 mg/L / HCl 1M. MPI : TAC 200 mg, 2.66 mg.cm ⁻² THTDPCI, NPOE0.3 ml. Phase réceptrice : HNO ₃ 0.5M.	108
Figure V.14	Influence des espèces anionique dans la phase source sur le transport de Bi(III). Phase source: Bi (III) 20 mg/L. MPI: TAC 200mg, 2.66 mg.cm ⁻² THTDPCI, NPOE 0.3 ml. Phase réceptrice: HNO ₃ 0.5M. T=24h.	110

Figure V.15	Effet de la composition de la phase réceptrice. Phase source : Bi (III) 20 mg/L dans HCl 1M. MPI : 200 mg TAC, 2.66 mg.cm ⁻² THTDPCI, 0.3 ml NPOE. T=24h	111
Figure V.16	Effet de la concentration de THTDPCI sur le transport de Bi(III). Phase source : 20 mg/L Bi(III)/HCl 1M. Phase réceptrice : 0,5M HNO ₃ . MPI : 200 mg de TAC, 0.3 ml de NPOE, THTDPCI. T=24h.	112
Figure V.17	Effet de la quantité de NPOE sur le transport de Bi par MPI. Phase source : 20 mg/L Bi(III) dans 1M HCl. MPI : 200 mg TAC, 2.66 mg / cm ² Aliquat 336, 0.3 ml NPOE (a) : avec NPOE, (b) : sans NPOE. Phase réceptrice : 0.5M HNO ₃ .T=24h.	114
Figure V.18	Variation de la concentration du métal dans la phase réceptrice en fonction du temps, phase source : [M ⁿ⁺] = 20 mg/L/HCl 1M. MPI : 200 mg TAC, 2,66mg/cm ² , 0.3ml NPOE. Phase réceptrice : HNO ₃ 0.5 M. T=24h.	116
Figure V.19	Efficacité d'extraction et le facteur de récupération de Bi(III) avec les MPI en fonction du temps après 7 cycles de transport répétés toutes les 24h. Phase source : 20 mg/L Bi(III)/HCl 1 M. MPI : 200 mg de TAC, 0.3 ml de NPOE, 2.66 mg/ cm ² THTDPCI. Phase réceptrice : 0.5 M HNO ₃ .T=24h	117
Figure V.20	Images MEB d'une surface de la MPI, transport du bismuth(III) par le THTDPCI, Phase source : 20 mg/L Bi(III) dans HCl 1 M. MPI : 200 mg de TAC, 0.3 ml de NPOE, 2.66 mg.cm ⁻² THTDPCI. Phase réceptrice : 0.5 M HNO ₃ .	118
Figure V.21	Spectres FTIR des différents constituants de la membrane MPI : TAC, TAC + 2-NPOE, THTDPCI pur et TAC + 2-NPOE+THTDPCI.	119
Figure V.22	(a) Efficacité d'extraction et (b) facteur de récupération pour les études de réutilisation des membranes. Phase source : 20 mg/L Bi (III)/1M HCl. MPI : 30 % TAC-25 % LI -45 % NPOE. Phase réceptrice : 0,5 M HNO ₃ . T=24h.	121
Figure V.23	Images MEB de la PIM élaborées à partir de la surface et la section : (A, B) THTDPCI, (C, D) Aliquat 336 respectivement après 7 cycles de transport.	122
Figure V.24	Variation de la concentration du bismuth(III) dans les deux phases en fonction du temps. Phase source : [Bi(III)] = 20 mg/L/ HCl 1M. Phase réceptrice : HNO ₃ à 0.5 M. Membrane : Celgard 2500/CHCl ₃ .	124
Figure V.25	Influence de la concentration de l'extractant en fonction du temps. Phase source : [Bi(III)] = 20 mg/L/ HCl 1M. phase réceptrice : HNO ₃ à 0.5M. Membrane Celgard 2500, Aliquat 336/CHCl ₃ .	126

Figure V.26	Variation de la concentration du bismuth(III) dans les trois phases en fonction du temps. Phase source : [Bi(III)] = 20 mg/L/HCl 1M. Phase réceptrice : HNO ₃ à 0.5M. Membrane : Celgard 2500, Aliquat 336= 10 ⁻² M/CHCl ₃ .	127
Figure V.27	L'influence de la concentration initiale du bismuth dans la phase source. Phase source : Bi(III) dans HCl 1M, phase réceptrice : HNO ₃ à 0.5M. Membrane Celgard 2500, Aliquat 336 = 10 ⁻² M/CHCl ₃ . t=24h.	128
Figure V.28	Variation de la concentration du bismuth(III) dans les trois phases en fonction du temps. Phase source : [Bi(III)] = 20 mg/L/HCl 1M. Phase réceptrice : HNO ₃ 0.5M. Membrane : Celgard 2500, THTDPCI= 10 ⁻¹ M/CHCl ₃ .T=24h.	129
Figure V.29	Influence de la concentration de l'extractant sur le transport de Bi(III). Phase source : [Bi(III)] = 20 mg/L/HCl 1M. Phase réceptrice : HNO ₃ à 0.5M. Membrane Celgard 2500, [THTDPCI] /CHCl ₃ . t=24h	130
Figure V.30	L'influence de la concentration initiale du bismuth dans la phase source. Phase source : Bi(III) dans HCl 1M, phase réceptrice : HNO ₃ à 0.5M. Membrane Celgard 2500, THTDPCI = 10 ⁻¹ M/CHCl ₃ . T=24h.	131
Figure V.31	Schéma du transport du bismuth (III) par les liquides ioniques.	133

ANNEXE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Les propriétés physico-chimiques du bismuth.	10
Tableau I.2	Différents degrés d'oxydation du bismuth et les oxydes correspondants.	11
Tableau I.3	Réactions du bismuth avec divers réactifs.	13
Tableau I.4	Quelques exemples de liquides ioniques évalués comme agents d'extraction des métaux.	26
Tableau II.1	Quelques travaux d'extraction par membranes liquides supportées	43
Tableau II.2	Paramètres physico-chimiques de certains plastifiants MPI.	46
Tableau II.3	Quelques travaux d'extraction par membranes polymères à inclusion.	48
Tableau III.1	Liste des réactifs chimiques utilisés.	57
Tableau III.2	Propriétés des solvants organiques utilisés.	58
Tableau III.3	Propriétés physico-chimiques de THTDPCl et de l'Aliquat 336.	62
Tableau III.4	Caractéristiques des supports utilisées.	64
Tableau III.5	Conditions standards d'analyse des métaux en spectrophotométrie d'absorption atomique.	68
Tableau IV.1	Spéciation du bismuth en milieu chlorhydrique HCl [Bi(III)] = 20 mg/L par le logiciel de MINTEC.	76
Tableau IV. 2	Influence du diluant sur l'extraction de Bi(III) : Bi(III)=20mg/L/1M HCl, Aliquat 336= 10 ⁻² M/diluant.	76
Tableau V.1	Variation du flux de transport de Bi(III) à travers la MPI pour différentes concentrations en métal. Phase source : Bi(III) dans 1M HCl. MPI : 200 mg TAC, 0.3ml NPOE et 2.66 mg.cm ⁻² Aliquat 336.	94
Tableau V.2	Composition des membranes polymères à inclusion MPI préparées.	94
Tableau V.3	Effet de la concentration en Aliquat 336 sur la MPI en termes de la perméabilité. Phase source : 20 mg/L Bi(III)/ 1 M HCl. MPI: 30 % TAC-25 % Aliquat 336-45 % NPOE. Phase réceptrice : 0.5 M HNO ₃ . Temps : 24h.	96
Tableau V.4	Composés et caractéristiques des réactifs utilisés pour préparer les membranes fonctionnalisées.	98

Tableau V.5	L'effet de la composition de la phase réceptrice. Phase source : 20 mg/L Bi(III) dans 1M HCl. MPI : 30 % TAC-25 % Aliquat336-45 % NPOE. Temps = 24h	100
Tableau V.6	Effet des cations transportés à partir de divers mélanges à travers la membrane. Phase source : Bi(III) 20 mg/L/HCl 1M. MPI : 200 mg TAC, 2.66mg/cm ² Aliquat 336. 0.3ml NPOE. Phase réceptrice : 0.5 M HNO ₃ . T=24h.	103
Tableau V.7	Bandes d'absorption des groupements fonctionnels caractérisant le TAC, 2-NPOE TAC + 2-NPOE et Aliquat336.	106
Tableau V.8	Influence de la concentration initiale de Bi(III) dans la phase source. Phase source: Bi (III)/ HCl 1M, MPI: TAC 200 mg, 2.66 mg.cm ⁻² THTDPCI, NPOE 0.3 ml. Phase réceptrice: HNO ₃ 0.5M. T=24h.	109
Tableau V.9	Effet de la quantité de plastifiant. Phase source : 20 mg/L Bi(III)/1M de HCl, MPI : 200 mg TAC, 2.66 mg.cm ⁻² THTDPCI et NPOE. Phase réceptrice : 0.5M HNO ₃ . Temps = 24h.	113
Tableau V.10	Effet de la nature du plastifiant. Phase source: Bi(III) 20 mg/L/HCl 1M. MPI: 200 mg TAC, 2. 66mg/cm ² THTDPCI, 0.3ml plastifiant. Phase réceptrice : 0.5M HNO ₃ . T=24h.	115
Tableau V.11	Effet des cations transportés à partir de divers mélanges à travers la membrane. Phase source : Bi(III) 20 mg/L dans HCl 1M. MPI : 200 mg TAC, 2. 66 mg/cm ² , 0.3ml NPOE. Phase réceptrice : 0.5 M HNO ₃ .T=24h.	116
Tableau V.12	Transport compétitif de Bi(III) à travers les membranes à partir de mélanges d'ions métalliques binaires et ternaires. Phase source : 20 mg/L d'ions métalliques/HCl 1 M. MPI : 30 % TAC-25 % Aliquat 336 ou THTDPCI -45 % NPOE. Phase réceptrice 0.5 M HNO ₃ . T = 24h.	120
Tableau V.13	Effet du type de support sur le transport du bismuth à travers les MLS. Phase source : Bi(III) 20 mg/L/ HCl 1M. Membrane : MLS/ Aliquat 336 10 ⁻² M/ CHCl ₃ . Phase réceptrice : HNO ₃ à 0.5 M. T=24h.	125