

N° d'ordre : .....

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

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE  
FILIERE : CHIMIE

## MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

### *THEME*

**Application des liquides ioniques à la récupération  
du bismuth (III) par membranes d'affinité**

*Présenté par :*

NOM: **DJOUDI**

PRENOM: **NASSIMA**

NOM: **HADJ ALI**

PRENOM: **MALIK**

*Soutenu publiquement, le 13 / 10 / 2021, devant le Jury composé de :*

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<i>Mme AMEUR Nadia</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Présidente</i>
<i>Mme KLALECHE/ MITICHE Lynda</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>rapporteuse</i>
<i>Mr SAHMOUNE Amar</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Co-rapporteur</i>
<i>Mme KHEDACHE Nadia</i>	<i>MAA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>

# REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au département de chimie de la faculté des Sciences de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

On tient à remercier d'abord Dieu le tout puissant de nous avoir accordé la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire. Nos remerciements aux merveilleuses personnes qui nous ont entourées et soutenues.

On souhaite adresser notre profonde reconnaissance à notre encadrante **Mme KLALECHE/MITICHE Lynda**, Maître de Conférences Classe A à l'UMMTO, pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour nous avoir accordée sa confiance, pour la réalisation de ce travail, ses conseils judicieux, sa grande professionnalité, ses encouragements et surtout pour sa disponibilité malgré ses nombreuses charges.

On exprime notre profonde et respectueuse gratitude à **Mr SAHMOUNE Amar**, Professeur à l'université de Tizi-Ouzou pour sa pédagogie, sa générosité, son soutien, sa grande expérience et pour tous les conseils fructueux qu'il n'a jamais cessé de nous prodiguer et qui a contribué pleinement à alimenter notre savoir. On lui souhaite une longue vie.

On remercie vivement aussi **Mme AMEUR Nadia**, MCA à l'Université de Tizi-Ouzou et **Mme KHEDACHE Nadia**, MAA à l'Université de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'elles nous ont fait en acceptant d'évaluer ce travail.

Un grand merci à tous les membres de notre équipe de recherche pour leur aide et pour leur disponibilité en particulier **Mr MALKI Mohammed**, doctorant à l'UMMTO et **Mr AIT KHALDOUN Ibrahim**, Maître Assistant Classe A à l'UMMTO.

On tient à remercier également tous les enseignants du département de chimie, pour leur aide pendant les années de nos études.

Enfin, on remercie notre famille, nos chers parents pour leurs soutiens, leurs compétences, leurs encouragements et surtout leurs prières. On ne trouve pas les mots pour exprimer notre gratitude envers vous.

# DEDICACE

*Je dédie ce travail :*

*A la lumière de mes jours, ma vie et mon bonheur, à toi ma chère  
mère « NADIA »*

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, celui qui s'est toujours  
sacrifié pour me voir réussir, mon cher père « DJOUDI ESSAID »*

*Quoi que je dise ou que je fasse, je ne saurai point vous remercier  
comme il se doit, votre affection et votre soutien ont été ma source  
de force pour affronter les différentes obstacles, que dieu vous prête  
longue vie et santé.*

*A ma sœur « SONIA » et mon frère « HAFIDH »*

*A mes anges « MARIA » et « MOHAMMED »*

*A toute ma famille et mes amis*

*A la mémoire de mes grands-pères qui nous ont quittés durant cette  
période difficile par ce maudit virus, que dieu les accueille dans son  
vaste paradis*

*A la mémoire de mes grands-mères*

*DJOUDI NASSIMA*

*Je dédie ce modeste travail :*

*Aux plus chers personnes à mon cœur, mes parents*

*En témoignage de leur amour et soutien*

*Que dieu les préserve en bonne santé*

*Et leur accorde longue vie.*

*À mes grands-parents, mes tantes, mes oncles*

*Que dieu les bénisses.*

*À mes chers frères et sœurs*

*Puisse dieu leur donnent santé, Bonheur et surtout réussite.*

*À tous mes amis qui m'ont encouragé et à qui je souhaite*

*Plus de succès.*

*À tous ceux que j'aime.*

*HADJ-ALI MALIK*

# **ANNEXES**

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1 :</b> Cristal de bismuth.....	03
<b>Figure I.2:</b> Les principaux secteurs d'utilisation de bismuth.....	06
<b>Figure I.3:</b> Les cations les plus utilisés pour les liquides ioniques.....	07
<b>Figure I.4:</b> Les anions les plus utilisés dans les liquides ioniques.....	08
<b>Figure I.5:</b> Diverses applications des liquides ioniques.....	09
<b>Figure II.1 :</b> Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide.....	11
<b>Figure II.2 :</b> Schéma sur quelque application industrielle de l'extraction liquide-liquide.....	16
<b>Figure II.3:</b> Schéma d'une membrane sélective.....	17
<b>Figure II.4 :</b> Schéma d'une membrane liquide.....	18
<b>Figure II. 5:</b> Evolution des articles publiés sur les membranes polymères à inclusion (y compris revues) du 1967 jusqu'à 2018 selon ISI WEB of Knowledge.....	19
<b>Figure II.6:</b> Structure chimique des différents polymères de base pour l'élaboration des MPP: (a) CTA, (b) PVC, (c) PVDF.....	20
<b>Figure II.7:</b> Structure chimique des différents dérivés de cellulose.....	20
<b>Figure II.8:</b> Transport couplé : Co-transport.....	24
<b>Figure II.9 :</b> Transport couplé : Contre-transport (pompe à pH).....	24
<b>Figure II.10 :</b> Mécanisme de transport à travers une MPP (à sites fixes).....	25
<b>Figure III.1 :</b> La structure chimique du trioctylméthyl ammonium salicylate (TOMA <sup>+</sup> S <sup>-</sup> )...	29
<b>Figure III.2 :</b> Formule Moléculaire d'Aliquat 336.....	30
<b>Figure III.3:</b> Formule générale du tri acétate de cellulose.....	31
<b>Figure III.4 :</b> Formation du trioctylméthylammonium salicylate.....	34
<b>Figure III.5:</b> Schéma de la cellule de transport conventionnelle.....	35
<b>Figure III.6 :</b> Schéma de la cellule de transport utilisée.....	35
<b>Figure III.7:</b> Procédé d'extraction liquide-liquide des métaux.....	36
<b>Figure IV.1:</b> Spectre infrarouge du TOMAS.....	42
<b>Figure IV.2:</b> Spectre RMN de <sup>13</sup> C du trioctylméthyl ammonium salicylate (TOMAS).....	44
<b>Figure IV.3:</b> Spectre RMN du <sup>1</sup> H pour le trioctylméthyl ammonium salicylate.....	45
<b>Figure IV.4 :</b> Effet de l'acidité de la phase aqueuse sur l'extraction du bismuth.....	46
<b>Figure IV.5:</b> Effet du diluant sur l'extraction du bismuth, [Bi <sup>3+</sup> ]= 10 <sup>-3</sup> M, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M, [Aliquat 336] =10 <sup>-2</sup> M.....	47

<b>Figure IV.6:</b> Effet du diluant sur l'extraction du bismuth, $[\text{Bi}^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}$ , HNO <sub>3</sub> 1M, [Aliquat 336] = $10^{-2} \text{ M}$ .....	47
<b>Figure IV.7:</b> Influence de la concentration en Aliquat 336 sur l'extraction de Bi (III) en milieu (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) 1 M, [Aliquat 336] variable, $[\text{Bi(III)}] = 10^{-3} \text{ M}$ .....	48
<b>Figure IV.8 :</b> Taux d'extraction de bismuth en fonction de la concentration de TOMAS % Bi = f(TOMAS):Phase aqueuse : Bi(III) 20 ppm, HCl 1M.....	49
<b>Figure IV.9:</b> Effet de la concentration de $\text{Bi}^{3+}$ sur l'extraction par le TOMAS Bi(III) 20 ppm, 15 ppm, phase organique: TOMAS 0,1M/CHCl <sub>3</sub> .....	49
<b>Figure IV.10:</b> Diagramme d'existence des espèces de Bi(III) en milieu chlorure.....	50
<b>Figure IV.11:</b> Mécanisme de transport du bismuth (III) à travers une membrane par l'extractant-transporteur TOMAS.....	51
<b>Figure IV.13 :</b> Spectre infrarouge de MPP après transport.....	52
<b>Figure IV.14:</b> Spectres FTIR des différents constituants CTA, CTA + NPOE, Aliquat 336 pur et de la MPP (CTA + NPOE+Aliquat 336).....	53
<b>Figure IV.15:</b> Variations de la concentration de métal dans la phase réceptrice en fonction du temps à travers les MLS.....	55
<b>Figure IV.16:</b> Variation de la concentration de Bi(III) dans le dans la phase réceptrice en fonction du temps, phase I : $[\text{Bi}^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}$ , [Aliquat 336] = $10^{-2} \text{ M} / \text{CHCl}_3$ .....	55
<b>Figure IV.17:</b> Influence de la concentration de Bi(III) sur le transport en fonction du temps à travers les MPP, $[\text{Bi}^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}$ .....	56
<b>Figure IV.18:</b> Influence de la concentration de l'extractant sur le transport de Bi(III) en fonction du temps à travers les MPP.....	56
<b>Figure..IV.19:</b> Profil des courbes de transport de Bi(III) dans les phases I et II. Phase I : 20 ppm de Bismuth, 1M HCl, phase II : 0.5M HNO <sub>3</sub> .....	57
<b>Figure IV.20:</b> Profil des courbes de transport par le TOMAS de Bi(III) en fonction du temps, phase I : $[\text{Bi(III)}] = 20 \text{ ppm}$ , [TOMAS] = 0,1M.....	58
<b>Figure IV.21:</b> Variation de la concentration de Bi(III) dans la phase(II) en fonction du temps à travers les deux types de membrane. $[\text{Bi}^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}$ .....	58

---

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1:</b> Classification périodique des éléments.....	03
<b>Tableau I.2 :</b> Propriétés physico-chimiques du bismuth.....	04
<b>Tableau III.1 :</b> Liste des différents produits utilisés et leurs propriétés .....	29
<b>Tableau IV.1 :</b> Résultats de l'analyse élémentaire.....	43
<b>Tableau IV.2:</b> Bandes d'absorption des groupements fonctionnels constituant le TAC, 2-NPOE et l'Aliquat 336.....	54

# **LISTE DES ABRÉVIATIONS**

## **LISTE DES ABRÉVIATIONS**

**Aliquat 336:** Tri-octyl méthyl ammonium chloride ( $R_4N^+Cl^-$ )

**IR:** spectroscopie infrarouge

**IRTF:** spectromètre à transformée de Fourier

**LI:** Liquide ionique

**MLE:** Membrane liquide à émulsion

**MLS:** Membrane liquide supportée

**MLV:** Membrane liquide épaisse ou volumique

**MPP:** Membrane polymère plastifiée

**NPOE :** 2-nitro phényl octyl éther

**RMN:** spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

**SAA:** Spectrophotométrie d'Absorption Atomique

**TAC :** Triacétate de cellulose

**TOMAS:** Trioctylmethylammonium salicylate ( $R_4N^+S^-$ )

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b> .....	01
------------------------------------	----

## **Chapitre I: Généralités sur le bismuth et les liquides ioniques**

I.1.Généralités sur le bismuth.....	03
I.1.1.Propriétés du Bismuth.....	04
I.1.1.1. Propriétés physiques.....	04
I.1.1.2. Propriétés chimiques.....	04
I.1.2.Présence du bismuth dans l'environnement.....	05
I.1.2.1.Dans l'air.....	05
I.1.2.2. Dans les sols.....	05
I.1.2.3. Dans les eaux.....	05
I.1.2.4. Dans les végétaux.....	05
I.1.3.Domaine d'utilisation.....	05
I.1.4.Impact du bismuth sur la santé humain et l'environnement.....	06
I.2.Généralités sur les liquides ioniques.....	07
I.2.1. Définition.....	07
I.2.2. Propriétés physico-chimiques.....	08
I.2.3. Application des liquides ioniques.....	09

## **Chapitre II: Aperçu sur le procédé d'extraction liquide-liquide et le transport membranaire**

II.1. Extraction liquide-liquide d'ions métalliques.....	11
II.1.1.Définition.....	11
II.1.2. Principe de l'extraction liquide-liquide.....	12
II.1.3. Paramètres d'extraction.....	12
II.1.4. Coefficient de partition.....	12
II.1.5. Coefficient de distribution.....	13
II.1.6. Efficacité de l'extraction ( $E_M$ ) ou rendement.....	14
II.1.7. Facteur de séparation ( $\alpha_{MN}$ ).....	14
II.1.8. Mécanismes de l'extraction liquide-liquide.....	14
II.1.8.1.Extraction par solvatation.....	14
II.1.8.2. Extraction par échange d'anions.....	15
II.1.8.3. Extraction par échange de cations.....	16
II.1.8.4. Extraction par chélation.....	16
II.1.9. Application industrielle de l'extraction liquide-liquide.....	16
II.2.Généralités sur le transport membranaire.....	17
II.2.1.Définition.....	17
II.2.2. Les membranes liquides.....	18
II.2.3. les Membranes polymères plastifiées (MPP).....	18
II.2.3.1. Définition.....	19
II.2.3.2. Composition d'une membrane polymère plastifiée.....	19

II.2.3.2.1. Polymère de base .....	19
II.2.3.2.2. Plastifiant.....	21
II.2.3.2.3. Transporteur.....	21
II.2.3.2.4. Le choix du solvant.....	21
II.2.4. Types de transports.....	21
II.2.4.1. Transport simple (passif).....	22
II.2.4.2. Transport facilité simple.....	23
II.2.4.3. Transport facilité couplé.....	23
II.2.4.3.1. Co-transport.....	23
II.2.4.3.2. Contre-transport.....	24
II.2.5. Mécanismes de transport à travers les MPP.....	25
II.2.6. Les paramètres fondamentaux influençant le transport.....	25
II.3. Rappels bibliographiques sur le transport du bismuth.....	26

### Chapitre III: Matériels et Méthodes

III.1. Introduction.....	29
III.2. Produits chimiques.....	29
III.3. Transporteur.....	29
III.4. Solvants organiques.....	31
III.5. Support polymère.....	31
III.6. plastifiant.....	32
III.7. Elaboration d'une membrane polymère plastifiée.....	32
III.8. Supports polymères des MLS... ..	32
III.9. Synthèse et purification de liquide ionique (TOMAS).....	33
III.10. Dispositif de transport.....	35
III.11. Procédure d'extraction liquide-liquide.....	36
III.12. Méthode d'analyse et caractérisation.....	37
III.12.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA).....	37
III.12.2. Spectroscopie infrarouge (IR).....	37
III.12.3. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN).....	38

### Chapitre IV: Résultats et discussions

IV.1. Introduction.....	40
IV.2. Synthèse et Purification du liquide ionique (LIs) TOMAS.....	40
IV.2.1. Préparation de la de la molécule du TOMAS.....	40
IV.2.2. Caractérisation du TOMAS.....	41
IV.2.2.1. Mesure de densité.....	41
IV.2.2.2. Analyse infrarouge du TOMAS.....	42
IV.2.2.3. Analyse élémentaire.....	43
IV.2.2.4. Analyse par RMN du TOMAS.....	43
IV.2.2.5. Conclusion.....	45
IV.3. Extraction liquide-liquide de Bi par l'Aliquat 336 et le TOMAS.....	46
IV.3.1. Extraction du Bismuth (III) par l'Aliquat 336 dans le chloroforme.....	46

IV.3.1.1. Effet de l'acidité sur l'extraction du bismuth.....	46
IV.3.1.2. Effet du diluant sur l'extraction de Bi (III) par Aliquat 336.....	47
IV.3.1.3. Influence de la concentration de l'extractant.....	48
IV.3.2. Extraction liquide-liquide des ions Bi(III) par le TOMAS.....	48
IV.3.2. 1. Effet de la concentration de TOMAS sur l'extraction de Bi (III).....	48
IV.3.2.2. Effet de la concentration de $Bi^{3+}$ sur l'extraction par le TOMAS.....	49
IV.4. Diagramme de spéciation de Bi (III) en solution acide et mécanisme d'extraction et de transport.....	50
IV.5. Spectres Infrarouge de la membrane avant et après transport par le TOMAS.....	51
IV.6. Spectres Infrarouge de la membrane avec Aliquat .....	53
IV.7. Transport du bismuth à travers la MLS et la MPP.....	55
IV.7.1. Transport du bismuth à travers la MLS.....	55
IV.7.1.1. Transport du bismuth par l'Aliquat à travers la MLS.....	55
IV.7.1.2. Variation de la concentration de l'EDTA dans la phase réceptrice sur le transport du bismuth.....	55
IV.7.2. Transport des ions du bismuth à travers la MPP.....	56
IV.7.2.1. Influence de la concentration du métal .....	56
IV.7.2.2. Effet de la concentration du transporteur (extractant).....	56
IV.7.2.3. Variation de la concentration de Bi(III) dans les deux phases en fonction du temps.....	57
IV.7.3. Transport de Bi(III) à travers la MPP par le TOMAS.....	58
IV.8. Comparaison du transport du bismuth à travers la MLS et la MPP.....	58
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>60</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>62</b>

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

Le bismuth est un élément chimique rare et coûteux très utilisé dans plusieurs secteurs industriels tels que la fabrication de produits cosmétiques, pharmaceutiques et l'industrie de la production des alliages. Les réserves mondiales de bismuth proviennent principalement de son extraction à l'état de traces en tant que sous-produit des minerais de plomb, de cuivre, de tungstène et d'or. Actuellement, l'utilisation intensive du bismuth dans ces différentes applications est à l'origine de la rareté et de la demande de plus en plus croissante de ce métal considéré comme un élément « vert » non dangereux pour l'environnement. L'extraction et la récupération du bismuth à l'état de traces par des techniques adéquates et non polluantes constituent donc un défi majeur tant pour la communauté scientifique qu'industrielle. A cette fin, un grand nombre de techniques d'extraction ou de récupération des métaux à partir de minerais, de rejets industriels liquides et de matériaux usés sont utilisées. Elles diffèrent les unes des autres et incluent, par exemple, l'extraction liquide-liquide, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'adsorption, la solubilisation et la séparation membranaire...etc. Parmi ces techniques, l'extraction par solvant et par membrane incorporant un extractant dans sa matrice, sur lesquelles repose notre étude, sont des techniques très efficaces pour la récupération de traces de métaux stratégiques et/ou polluants à partir de milieux aqueux.

L'objectif de ce travail de master est donc double: appliquer les techniques d'extraction par solvant et par membrane d'affinité à la récupération de traces de bismuth à partir d'un milieu aqueux fortement acide et aussi étudier les propriétés extractantes de deux liquides ioniques, le chlorure de trioctylméthyl ammonium (Aliquat 336) et le salicylate de trioctylméthyl ammonium (TOMAS), vis-à-vis de ce métal. Le présent mémoire est divisé en trois grandes parties :

- Partie théorique englobant deux chapitres: des généralités sur le bismuth et les liquides ioniques et un aperçu sur les procédés d'extraction liquide-liquide et de transport membranaire
- Partie expérimentale renferme deux chapitres, nous décrivons les molécules extractantes (TOMAS et Aliquat 336) utilisées, les différents solvants et produits chimiques, la méthode de préparation des membranes, la cellule de transport et la méthode spectroscopique d'absorption atomique utilisée pour le dosage. Nous présenterons également les résultats des travaux expérimentaux de la synthèse et de la caractérisation du TOMAS, d'extraction ainsi que quelques résultats de transport des ions de bismuth (III) à travers les membranes d'affinité. Nous terminerons notre étude par une conclusion où sont récapitulés les principaux résultats obtenus.

# CHAPITRE I

## **Généralités sur le bismuth et les liquides ioniques**

## I. Généralités sur le bismuth et les liquides ioniques

### I.1. Généralités sur le bismuth

Le bismuth est un élément chimique de la famille despnictogènes, de symbole Bi et de numéro atomique 83. Il est connu depuis l'Antiquité, mais il était souvent confondu avec le plomb et l'étain. En 1753, le Français Claude François Geoffroy a démontré que le bismuth est distinct de ces deux éléments [1].

C'est le plus lourd métal du groupe V<sub>A</sub> de la classification périodique, il présente deux valences principales (+ III ou de + V), son état d'oxydation le plus stable est + III.

Tableau I.1: Classification périodique des éléments. Le tableau périodique des éléments est présenté avec les groupes IA à VIIA indiqués en haut. Le bismuth (Bi, numéro atomique 83) est souligné en rouge dans la cellule correspondante.

Tableau I.1: Classification périodique des éléments.

Il est réputé être le moins toxique des métaux lourds dont les effets sont les plus rapidement réversibles. Il ne réagit ni avec l'oxygène, ni avec l'eau. Cet élément est connu pour ses bonnes propriétés thermoélectriques et de transport [2] en raison de sa surface fortement anisotrope.

Le bismuth se trouve principalement dans les minerais bismuthinite (sulfure de bismuth) et bismite (oxyde de bismuth), mais on le trouve également à l'état élémentaire sous forme de cristaux avec une couche d'oxyde plus ou moins large qui reflète des couleurs iridescentes (figure I.1). Il est couramment obtenu comme sous-produit de l'extraction du cuivre, du plomb et de l'étain, il est donc relativement bon marché pour un métal rare.



Figure I.1 : Cristal de bismuth.

## I.1.1. Propriétés du Bismuth

### I.1.1.1. Propriétés physiques

Le bismuth est un solide cristallisé, dur, cassant, facilement pulvérisable, fragile et assez lourd (densité=9,780), il donne des vapeurs d'un bleu verdâtre et présente, comme l'antimoine, le gallium et l'eau, la particularité d'être moins dense à l'état solide qu'à l'état liquide. Il est le second métal le plus mauvais conducteur de la chaleur après le mercure, par contre il est le plus diamagnétique de tous les métaux. Il a une résistance électrique (inversement corrélée à la conduction thermique) très élevée pour un métal. De plus, il augmente fortement avec un champ magnétique, il a le plus important effet Hall de tous les métaux.

### I.1.1.2. propriétés chimiques

La couche externe du bismuth comporte 5 électrons dont la perte fournit les ions  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Bi}^{5+}$ . Seul  $\text{Bi}^{3+}$  existe en solution. Le bismuth est stable à l'air humide, il s'oxyde cependant à froid de façon superficielle en gardant son aspect métallique. Chauffé au rouge, il brûle et conduit à l'oxyde  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  de caractère amphotère. L'hydrure  $\text{H}_3\text{Bi}$  est très instable contrairement à  $\text{H}_3\text{As}$  et  $\text{H}_3\text{Sb}$ . Le bismuth décompose à chaud la vapeur d'eau et se combine aux halogènes, chlore, brome et iode pour donner des dérivés du bismuth III. Le  $\text{BiF}_3$  s'obtient surtout par action de l'acide fluorhydrique HF sur l'oxyde ou l'hydroxyde, le  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  s'obtient par réaction du soufre sur le métal en fusion. Les acides non oxydants ne réagissent pas sur le bismuth. D'autres propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau I.2.

Nom, Symbole	Bismuth, Bi
Numéro atomique	83
Groupe, période, bloc	5, 6, p
Masse atomique	208,9804 g.mol <sup>-1</sup>
Masse volumique	9.79 g.cm <sup>-3</sup>
Rayon atomique (Van der Waals)	0.152 nm
Rayon ionique	0,074 nm (+5) ; 0,120 nm (+3)
Electronégativité de Pauling	1.9
Température de Fusion	271 °C
Température d'ébullition	1420 °C
Conductivité électrique	0.867.10 <sup>6</sup> S. m <sup>-1</sup>
Energie de première ionisation	703 kJ.mol <sup>-1</sup>
Potentiel standard	0,32 V ( $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}$ )

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques du bismuth.

## I.1.2. Présence du bismuth dans l'environnement

Le bismuth est un composant rare de la croûte terrestre, il est souvent présent en très petite quantité.

### I.1.2.1. Dans l'air

On le trouve à moins d' $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  dans l'air rural, il provient principalement des panaches et émanations de volcans et de l'érosion des sols, s'y ajoutent depuis quelques décennies des sources anthropiques croissantes (industrie, combustion...).

### I.1.2.2. Dans les sols

On le trouve en moyenne à raison de  $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  dans des sols naturels non-contaminés [3] et avec des concentrations très élevées dans les sols contaminés par diverses activités humaines telles que l'exploitation des gisements miniers, la chasse et les activités d'entraînement militaires.

### I.1.2.3. Dans les eaux

La concentration du bismuth en solution est extrêmement faible dans les cours d'eau. Elle est de l'ordre de  $0,004$  à  $0,02 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  en dehors de toute contamination [4, 5] et elle est supérieure d'environ deux ordres de grandeur en cas de contamination ( $< 8,4 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) [6].

### I.1.2.4. Dans les végétaux

La teneur des végétaux terrestres en bismuth est très faible, souvent proche de la limite de détection; pour les plantes poussant sur un terrain contaminé, elle est de l'ordre de ( $< 0,06 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) Au voisinage des mines [6], toutefois, la teneur des végétaux est plus importante, au maximum comprise entre  $0,01$  et  $0,18 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  [7]. La concentration en bismuth des feuilles est supérieure à celle des fruits ou des graines, les facteurs de transfert racinaires étant très faibles, compris entre  $10^{-5}$  et  $10^{-4}$ .

## I.1.3. Domaine d'utilisation

Le bismuth est utilisé dans :

- La fabrication des extincteurs d'incendie,
- Les «plombs de chasse », alliage de plomb, bismuth et antimoine,
- L'industrie du verre et de la céramique ou en tant que colorant de peintures comme pigment blanc,
- En électricité dans la fabrication des fils de fusibles,

- En pharmacie comme pansement pour brûlure, pansement gastrique antiulcéreux, pansement contre la diarrhée et les désordres gastro-intestinaux,
- En cosmétique, dans les rouges à lèvres, pour son pouvoir de brillance nacré,
- La synthèse organique en mettant en jeu de nouveaux sels de bismuth (III) qui ont montré un caractère d'acide de Lewis permettant leur utilisation dans des réactions de couplage, de protection/déprotection et dans des processus d'oxydation [8].

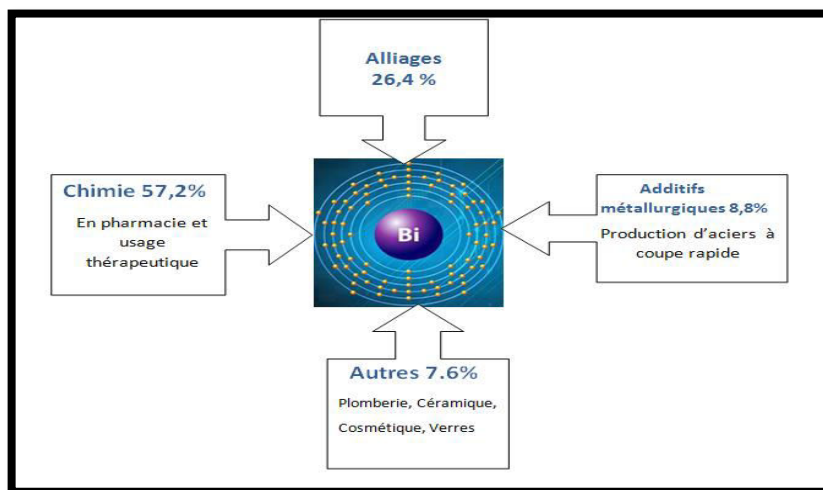


Figure I.2: Les principaux secteurs d'utilisation de bismuth.

#### I.1.4. Impact du bismuth sur la santé humaine et l'environnement

Le bismuth est un métal dont tous les sels et les vapeurs sont toxiques.

Chez les humains, l'exposition à des doses élevées du bismuth pourrait provoquer des effets néfastes. Dans les années 1970, l'épidémie d'encéphalopathie qui a eu lieu en France a été associée à l'ingestion de médicaments à base de sels de Bi incluant, le sous nitrate de Bi, le subcarbonate de Bi et le subgallate de Bi [9,10]. Des problèmes de mémoire, de marche, de comportement, d'insomnie, de crampes musculaires et psychiatriques ont été développés chez les patients atteints [9]. Le traçage histochimique chez des patients souffrant d'intoxication au Bi a montré que le Bi s'était accumulé dans les neurones, le cervelet, le thalamus et l'hippocampe [11].

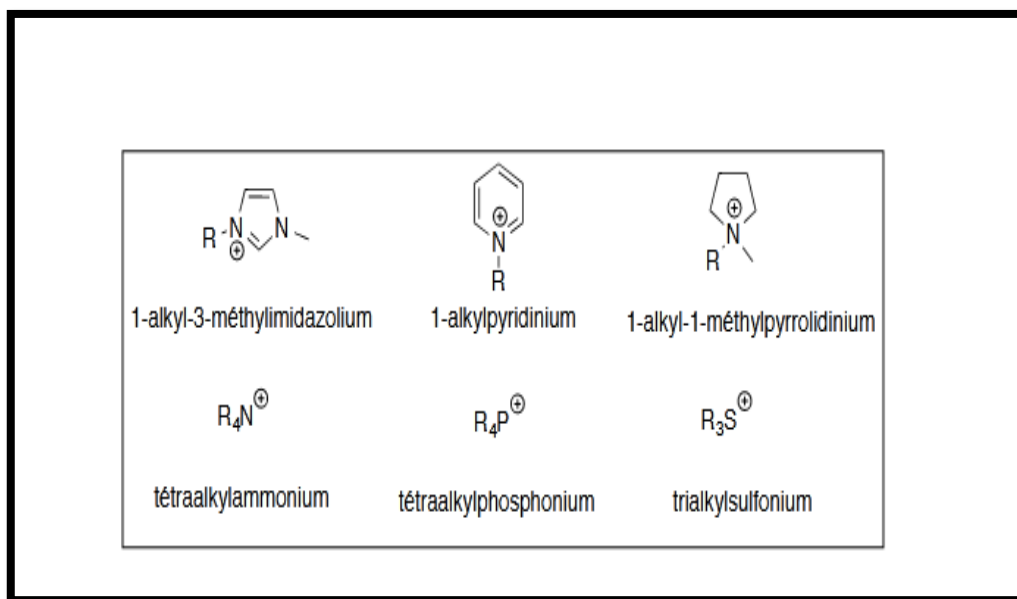
Chez l'animal, l'inhalation de composés insolubles tel que le tellure de bismuth provoque la réponse pulmonaire usuelle à une poussière inerte. Néanmoins, une plus longue exposition au tellure de bismuth «dopé» avec du sulfure de sélénium peut produire, chez diverses espèces, une faible réaction granulomateuse réversible des poumons.

## I.2. Généralités sur les liquides ioniques

### I.2.1. Définition

Les liquides ioniques (LI) sont des sels liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100°C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau) [12] mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante. Les LI 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 ( $>10^6$ ) et en constante évolution [13].

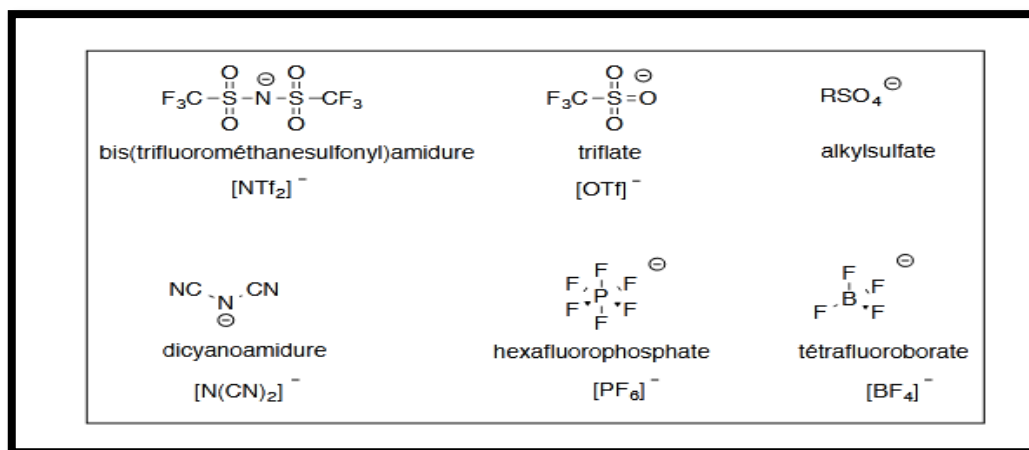
Les cations les plus couramment utilisés sont généralement volumineux et dissymétriques. Les plus classiques sont des ammoniums ou phosphoniums quaternaires mais de nombreux liquides ioniques sont à base de systèmes hétéroaromatiques comme les alkylpyridiniums, les triazoliums, les thiazoliums ou encore des alkylpyrrolidiniums. Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone (Figure I.3).



**Figure I.3: Les cations les plus utilisés pour les liquides ioniques.**

Récemment toute une série de cations fonctionnalisés a été développée notamment des cations portant des groupements amines[14], alcools ou éthers[15], acides carboxyliques ou esters[16], thiols[17], vinyle et allyle[18], alcynes[19] ou encore nitriles[20]. Des cations chiraux ont également été synthétisés [21].

Les anions mis en œuvre sont des anions inorganiques ou organiques. Pour les anions inorganiques tels que  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$  sont les plus couramment utilisés en chimie organique ou organométallique pour conférer une solubilité recherchée aux espèces ioniques. Pour ce qui est des anions organiques volumineux à charge délocalisée, les anions fluorocarboxylates ( $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ) et les dérivés sulfoniques ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ ) sont également très étudiés (Figure I.4).



**Figure I.4: Les anions les plus utilisés dans les liquides ioniques.**

Récemment d'autres anions ont été développés tels que des anions chiraux [22] ou des anions fonctionnalisés par des nitriles [23], hydroxyborates [24] ou des bases de Lewis [25]. Des systèmes anioniques à base d'hétéropoly anions ou des sels métalliques sont également étudiés [26].

### I.2.2. Propriétés physico-chimiques

Les liquides ioniques présentent de nombreuses propriétés physico-chimiques intéressantes et uniques qui font d'eux une classe de solvants très convoitée pour de nombreuses applications. En plus de leurs caractéristiques physico-chimiques, on note :

- peu coûteux et faciles à synthétiser,
- Non ionisants, excellente stabilité thermique,
- Faible combustibilité, non-inflammables,
- Volatilité négligeable due à la faible pression de vapeur,
- Grande gamme de température sous laquelle ils se trouvent à l'état liquide,
- Tolérances aux acides forts, bonne conductivité électrique,
- Viscosité raisonnable, densité ionique élevée.

Selon les propriétés désirées, il est possible de modifier les propriétés physiques et chimiques des LI [27,13], en jouant sur l'association anion/cation. Bien définir la combinaison anionique et cationique est primordial pour un résultat optimal.

### I.2.3. Application des liquides ioniques

Les applications des liquides ioniques sont nombreuses, on retrouve leur utilisation dans divers domaines, tels que : les applications analytiques [28], les processus de stockage d'énergie [29], l'électrochimie [30], sciences des polymères [31] et les processus photochimiques [32] ; ils sont également utilisés dans la synthèse organique [33], la catalyse [34], les matériaux [35], les techniques de séparation [36] et la biotechnologie [37].

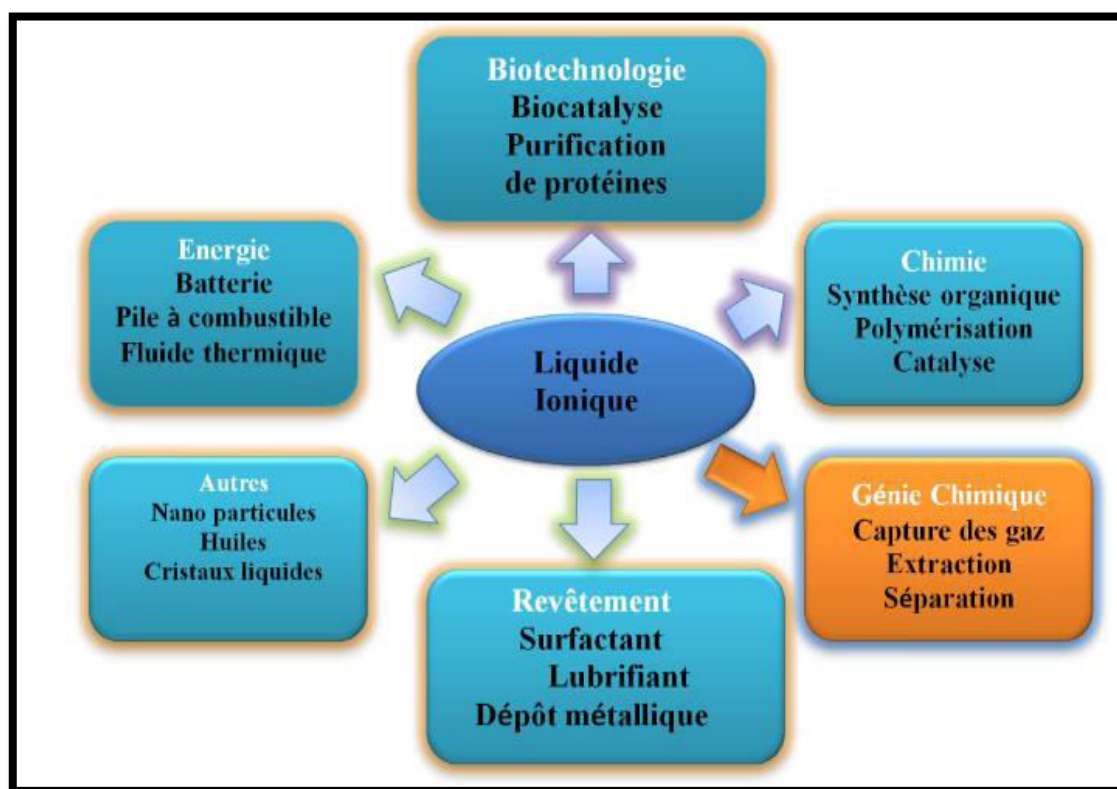


Figure I.5: Diverses applications des liquides ioniques.

# CHAPITRE II

**Aperçu sur les procédés  
d'extraction liquide-liquide  
et de transport membranaire**

## **II. Aperçu sur le procédé d'extraction liquide-liquide et le transport membranaire**

### **II.1. Extraction liquide-liquide d'ions métalliques**

#### **II.1.1. Définition**

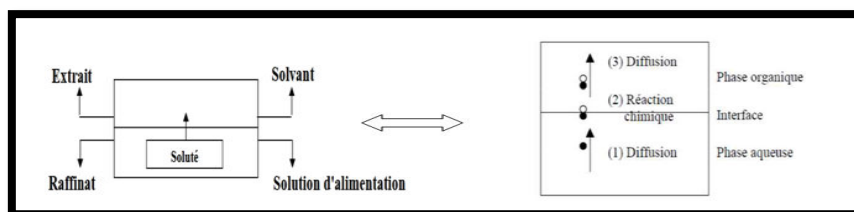
L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est un procédé de transfert d'une ou plusieurs espèces métalliques (soluté) entre deux phases liquides non miscibles. La première phase est généralement une solution aqueuse contenant les ions métalliques à extraire et la deuxième phase est un diluant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

Pour que l'opération soit réalisable il est nécessaire que :

- les deux phases ne soient pas complètement miscibles.
- leur masse volumique soit différente.
- il n'existe pas de réactions chimiques entre les divers constituants du mélange.

L'extraction par solvant s'effectue en deux étapes:

- La première consiste à mettre en équilibre les deux phases par agitation et à réaliser le transfert de soluté (M) d'une phase à une autre, ce transfert s'effectue en 3 étapes :
  - ✚ La diffusion en phase aqueuse qui amène l'extraction du soluté à la première interface (phase source/phase organique).
  - ✚ La réaction chimique à l'interface avec le transporteur en formant le complexe.
  - ✚ La diffusion en phase organique de l'espèce complexée.
- La deuxième étape consiste à séparer les deux phases par décantation sous l'effet de la gravité naturelle [38]. Après décantation, on obtient une phase riche en solvant appelée extrait et une phase riche en diluant désignée par raffinat (figure II.1).



**Figure II.1 : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide.**

Le passage du substrat de la phase aqueuse vers la phase organique est appelé extraction, l'opération inverse s'appelle dés extraction.

### **II.1.2. Principe de l'extraction liquide-liquide**

Le principe de l'extraction liquide-liquide est fondé sur le partage d'une ou plusieurs espèces chimiques à séparer entre deux phases liquides immiscibles. Durant ce transport, le potentiel chimique du soluté en phase organique augmente tandis que celui de la phase aqueuse diminue. À l'équilibre, les potentiels chimiques du soluté M sont égaux dans les deux phases ; on peut donc écrire [39]:

$$\mu_{aq} = \mu_{org} \quad \text{avec } \mu \text{ est le potentiel chimique}$$

org: désigne les espèces chimiques dans la phase organique.

aq: désigne les espèces chimiques dans la phase aqueuse.

### **II.1.3. Paramètres d'extraction**

L'extraction liquide-liquide est conditionnée par certains paramètres physico-chimiques [40] tels que : la température du milieu réactionnel, la vitesse, le temps d'agitation, la phase organique (nature du diluant, concentration de l'extractant) et la phase aqueuse (nature et concentration des ions métalliques).

- **Diluant**

C'est un composé organique qui a la propriété de dissoudre l'extractant, il ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire et a un grand avantage de former une phase organique continue non miscible avec une solution aqueuse. Le meilleur diluant est caractérisé par :

- ✚ Une faible viscosité, insolubilité dans l'eau, une stabilité chimique et toxicité relative,
- ✚ une masse volumique différente de celle de la phase aqueuse et une température d'ébullition élevée.

- **Extractant**

L'extractant appelé aussi complexant ou agent d'extraction possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique. Un bon extractant doit être relativement pas cher, inflammable, non volatil et non toxique. Il doit être également peu soluble dans les deux phases aqueuses d'extraction et de désextraction. Enfin il doit présenter une grande stabilité surtout lors d'un recyclage en continu et une grande sélectivité vis à vis du soluté à extraire et des vitesses d'extraction et de réextraction rapides.

### **II.1.4. Coefficient de partition**

Le coefficient de partition " P " est donné par la relation suivante (1):

$$P = \frac{a_i^{aq}}{a_i^{org}} = e^{(\Delta\mu_i/RT)} \quad (1)$$

$\Delta\mu_i$  : Représente l'énergie de transfert de soluté i d'une phase à l'autre.

$a_i$  : Activité de l'espèce i.

La relation entre l'activité et la concentration est donnée par l'équation 2 :

$$a_i = \gamma \cdot C_i \quad (2)$$

Avec :

$\gamma$  : Coefficient d'activité.

$C_i$  : Concentration de l'espèce i.

$$\text{D'où} \quad P = \frac{a_i^{aq}}{a_i^{org}} = \frac{(\gamma \cdot C_i)^{aq}}{(\gamma \cdot C_i)^{org}} \quad (3)$$

En solution très diluée, le coefficient d'activité ( $\gamma_i$ ) est proche de l'unité. Donc, le coefficient de partition peut être confondu avec le rapport des concentrations suivant l'équation 4 :

$$P = \frac{C_i^{aq}}{C_i^{org}} \quad (4)$$

Si l'élément métallique n'a pas la même forme chimique dans les deux phases, la loi de partition ne s'applique qu'à l'espèce chimique commune aux deux phases.

### **II.1.5. Coefficient de distribution**

Dans le domaine pratique, on utilise de préférence le coefficient de distribution " D " qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément métallique " M " dans les deux phases:

$$D = \frac{C_{M\ aq}}{C_{M\ org}} = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times \left( \frac{V_{aq}}{V_{org}} \right) \quad (5)$$

Avec :

$$C_M = \sum n_j C_j \quad (6)$$

$C_{Maq}$ ,  $C_{Morg}$  : la concentration globale de l'élément métallique M respectivement dans la phase aqueuse et organique.

$j$  : représente une des formes chimiques de M,  $C_j$  sa concentration,  $n_j$  le coefficient stœchiométrique,  $m_i$  et  $m_f$  étant les masses initiale et finale du métal.

### **II.1.6. Efficacité de l'extraction ( $E_M$ ) ou rendement**

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

$$E_M = 100 C_{M(\text{org})} V_{M(\text{org})} / [(C_{M(\text{org})} V_{M(\text{org})}) + (C_{M(\text{aq})} V_{M(\text{aq})})] \quad (7)$$

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

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

$$\boxed{E_M = 100 D_M / (D_M + 1)} \quad (8)$$

### **II.1.7. Facteur de séparation ( $\alpha_{MN}$ )**

Il est utilisé dans le cas où l'on souhaite séparer une substance M d'une substance N grâce à une extraction liquide-liquide, il est donné par le rapport des coefficients de distribution de M et de N, établis dans les mêmes conditions expérimentales.

$$\alpha_{MN} = D_M / D_N \quad (9)$$

### **II.1.8. Mécanismes de l'extraction liquide-liquide**

Les interactions rencontrées lors de l'extraction liquide-liquide sont diverses. Cette diversité donne les différents types de réactions gouvernant le transfert du soluté

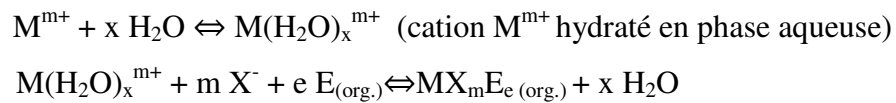
Selon la nature de l'extractant et de l'ion métallique à extraire (soluté), on classe les phénomènes d'extraction en quatre catégories [41].

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

#### **II.1.8.1. Extraction par solvation**

L'extractant neutre possède des groupements donneurs (O, S, P) sans hydrogène labile ; c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les cations métalliques de la phase aqueuse. L'extractant se substitue aux molécules d'eau (molécules d'hydratation) du cation et solvate le métal. Celui-ci est alors coextrait avec un anion minéral sous forme de complexe neutre.

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



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

La constante d'extraction est:

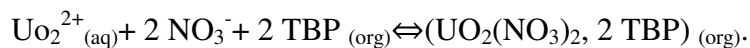
$$K_{ex} = [MX_m E_{e (org.)}] / [M(H_2O)_x^{m+}] [X^-]^m [E_{(org.)}]^e$$

Le coefficient de distribution du métal s'écrit :

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

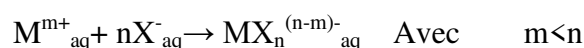
$$\log D_M = \log K_{ex} + m \log [X^-] + e \log [E_{(org.)}]$$

Différentes études ont été réalisées portant sur l'extraction des métaux tels que la récupération du chrome(VI) par le triphényl phosphine (TPP) [42], l'extraction du cuivre(II) et du zinc(II) par tributylphosphate (TBP) et le trioctylphosphine oxyde (TOPO) dans l'acétone à partir des solutions de perchlorate de sodium [43] et l'extraction de l'uranium par le tri-n-butyl phosphate (TBP) ont été également étudiées[44].

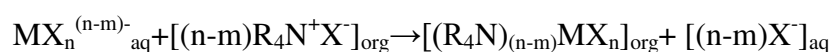


### **II.1.8.2. Extraction par échange d'anions**

L'extraction d'un cation métallique par échange anionique ne peut intervenir que dans la mesure où sa nature et celle des espèces chimiques présentes en solution aqueuse sont favorables à son engagement dans un complexe de charge négative selon l'équilibre suivant:

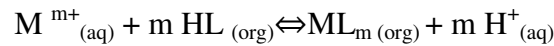


Dans un second temps, l'extraction du cation métallique en phase organique par un extractant basique tel que les sels d'ammonium quaternaire ( $R_4N^+X^-$ ) se fait sous forme d'une paire d'ions électriquement neutre selon l'équilibre suivant [45]:



### II.1.8.3. Extraction par échange de cations

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



✚ constante d'équilibre  $K_{ex}$ :

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

✚ coefficient de distribution  $D_M$  :

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

D'où la relation :

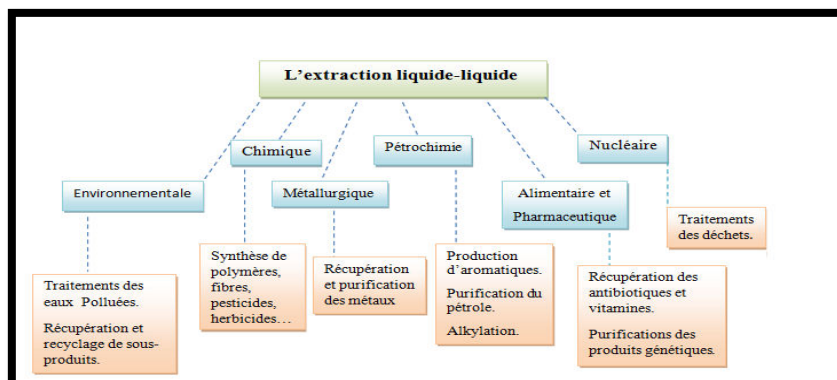
$$\log D_M = \log K_{ex} + m \text{pH} + m \log [HL_{(org)}]$$

### II.1.8.4. Extraction par chélation

Dans un système d'extraction par chélation, l'extractant agit souvent à la fois comme un chélatant et comme un échangeur de cation. Il possède un groupement fonctionnel acide faible (-OH ou -SH) et un groupement donneur (atomes d'oxygène ou d'azote) susceptible de se coordonner avec le métal. Celui-ci est alors extrait sous forme d'un chélate métallique.

### II.1.9. Application industrielle de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, minérale, pétrochimique, nucléaire, etc. Le schéma II.2 montre les différentes applications de l'extraction liquide-liquide dans diverses industries.



**Figure II.2 : Schéma sur quelque application industrielle de l'extraction liquide-liquide.**

## **II.2.Généralités sur le transport membranaire**

L'extraction liquide-liquide est une technique séparative très utilisée pour la séparation des ions métalliques à partir des milieux aqueux mais elle possède quelques inconvénients tels que : La consommation de volumes importants de solvants, difficultés d'extraire des molécules très polaires, la toxicité des solvants, ce qui a poussé les scientifiques à développer un certain nombre de techniques de séparation par membranes comme alternatives aux techniques d'extraction liquide-liquide.

La technologie des membranes liquides est largement utilisée dans différents domaines tels que la pharmacie, la biotechnologie, les textiles, la papeterie.... Dans le domaine de la séparation sélective, elles ont été proposées pour la récupération et la concentration de nombreux métaux à l'état de traces : uranium [46], cuivre [47] et la séparation du zinc et cadmium [48].

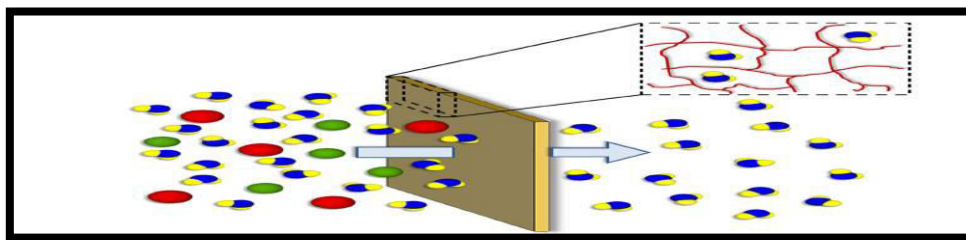
### **II.2.1.Définition**

Une membrane est un matériau permselectif qui contrôle le transfert d'espèces chimiques entre les deux milieux qu'il sépare sous l'action d'une force agissante qui peut être:

- un gradient de concentration, un gradient de pression,
- un gradient d'activité combinant la pression, la concentration,
- un gradient de potentiel électrique.

Une membrane peut avoir une structure homogène ou hétérogène, symétrique ou asymétrique, chargée ou neutre. Elle est soit solide ou liquide, organique ou inorganique [49]. Son épaisseur est comprise entre 100 nm et 1 mm et sa résistance électrique peut varier entre  $1.000.000 \Omega\text{cm}^2$  et  $1 \Omega\text{cm}^2$ .

Dans la figure II.3 est schématisée l'opération de séparation de solutés à travers une membrane.

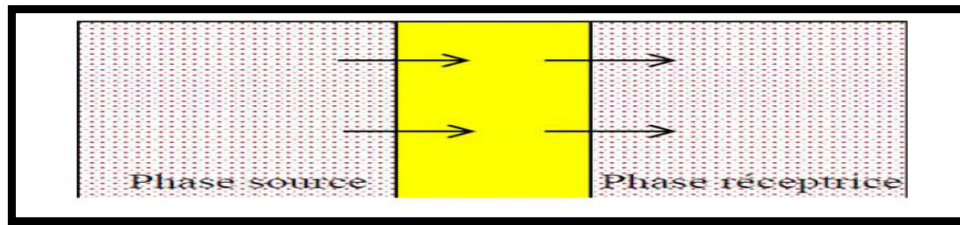


**Figure II.3: Schéma d'une membrane sélective.**

Les membranes se présentent sous différentes formes : les membranes liquides: membranes liquides épaisses (MLV), membranes liquides à émulsion (MLE), membranes liquides supportées (MLS) et les membranes polymères plastifiées (MPP).

### **II.2.2. Les membranes liquides**

Les membranes liquides se définissent comme une phase organique non miscible à l'eau, séparant deux milieux aqueux et permettant le passage de certaines espèces chimiques d'une phase aqueuse I vers une phase aqueuse II. La phase organique est constituée d'un transporteur et d'un diluant, La phase aqueuse I est une phase d'alimentation qui contient l'ion à extraire (l'espèce à transporter) et la phase aqueuse II est une phase réceptrice constituée généralement d'eau distillée (figure II.4).



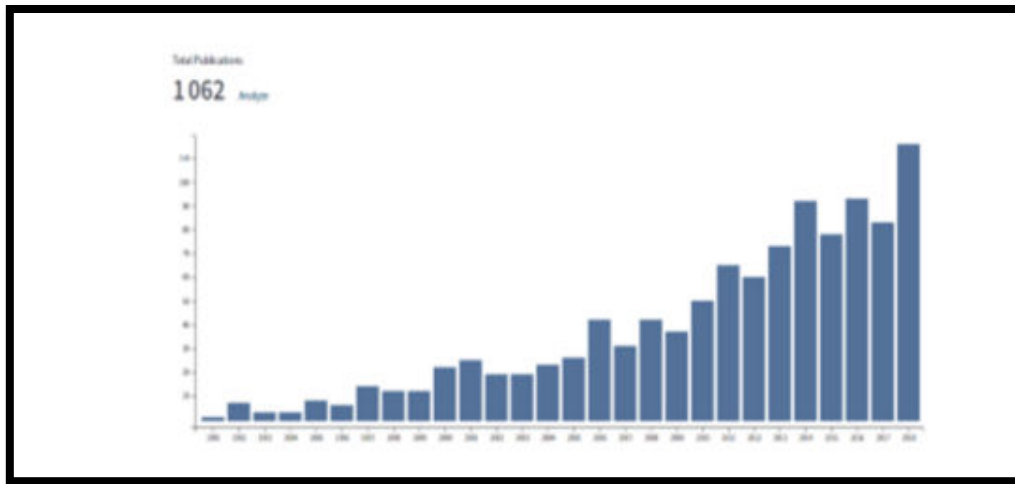
**Figure II.4 : Schéma d'une membrane liquide.**

La diffusion de l'espèce M s'effectue en quatre étapes :

- Complexation de l'espèce M à la première interface:phase aqueuse I – membrane,  
$$M + L \Leftrightarrow ML_{(org) f}$$
- Diffusion du complexe à travers la membrane,
- Décomplexation de l'espèce à la deuxième interface : membrane-phase aqueuse II,
- Diffusion en retour du transporteur.

### **II.2.3. Les Membranes polymères plastifiées (MPP)**

Actuellement, les membranes liquides supportées (MLS) ne sont pas largement employées à l'échelle industrielle, en raison de leur instabilité et de leur durée de vie limitée. Les efforts se sont concentrés sur la recherche de membranes plus stables, ayant des durées de vie plus longues. Des membranes polymères à inclusion (MPI) également appelées membranes polymères plastifiées (MPP) ont été développées pour remédier aux problèmes d'instabilité des MLS. L'intérêt autour des MPP s'est intensifié considérablement ces dernières années. En conséquence, le nombre de travaux de recherche a augmenté exponentiellement, comme le montre la figure II.5.



**Figure II. 5: Evolution des articles publiés sur les membranes polymères à inclusion (y compris revues) du 1967 jusqu'à 2018 selon ISI WEB of Knowledge.**

### II.2.3.1. Définition

C'est un nouveau type de membrane d'affinité qui présente une stabilité élevée. Elle est préparée en mouillant une solution composée d'un extractant, d'un plastifiant et d'un polymère de base pour former un film mince, flexible, homogène et stable.

### II.2.3.2. Composition d'une membrane polymère plastifiée

Les membranes polymères plastifiées sont composées :

- ✚ d'un polymère de base pour assurer la tenue mécanique de la membrane,
- ✚ d'un plastifiant pour fournir l'élasticité,
- ✚ d'un transporteur pour assurer le transport facilité des espèces chimiques à séparer.

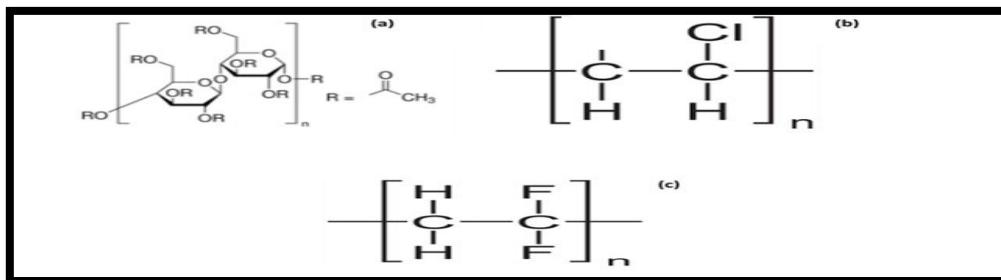
#### II.2.3.2.1. Polymère de base

Le polymère de base joue un rôle crucial en fournissant une résistance mécanique aux membranes. Cependant, le polymère doit être chimiquement inerte, parfaitement hydrophobe et avoir une dimension de pores compatible avec les rayons atomiques de ces ions.

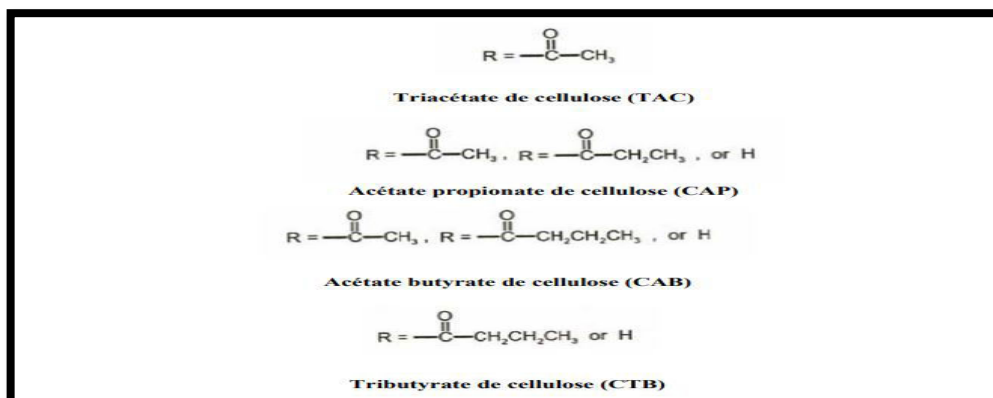
Parmi les polymères les plus utilisés pour l'élaboration des MPP (figure II.6), on peut citer le chlorure de polyvinyle (PVC) [50], le triacétate de cellulose (TAC) ou les dérivés de cellulose tels que : le tributyrate de cellulose (CTB), l'acétate propionate de cellulose (CAP) et l'acétate butyrate de cellulose (CAB) (figure II.7).

On note l'utilisation récente du poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) et de ses copolymères comme base pour l'élaboration des MPP, en raison notamment de ses propriétés intéressantes, telles que la bonne résistance chimique, la stabilité thermique et mécanique. Les membranes à base de PVDF ont montré une stabilité améliorée par rapport aux membranes à base des polymères conventionnels [51].

Le choix de ces polymères est dû au fait qu'ils ont un caractère presque gel qui favorise le blocage des molécules extractantes.



**Figure II.6: Structure chimique des différents polymères de base pour l'élaboration des MPP: (a) CTA, (b) PVC, (c) PVDF.**



**Figure II.7: Structure chimique des différents dérivés de cellulose.**

Kozlowski et Walkowak [52] ont comparé les flux de transport du chrome(VI) obtenus par les MPP à base de PVC et de TAC contenant le trioctylamine (TOA) comme extractant. Ils ont observé une efficacité plus faible de transport à travers les MPP de chlorure de polyvinyle (PVC) pour de faibles concentrations en TOA. La meilleure efficacité de transport qui a été enregistrée pour la membrane à base de TAC a été attribuée au caractère plus hydrophile du TAC.

### **II.2.3.2.2. Plastifiant**

Les plastifiants sont généralement des composés organiques contenant une chaîne d'alkyle hydrophobe avec un ou plusieurs groupements polaires hautement solvatants. Le rôle d'un plastifiant est de pénétrer entre les molécules de polymère et de neutraliser les groupements polaires, il est souvent utilisé pour améliorer la flexibilité de la membrane et augmenter le flux des molécules cibles.

Le plastifiant présente deux caractéristiques principales, à savoir la constante diélectrique ( $\epsilon$ ) et la viscosité ( $\eta$ ). Ces deux paramètres ont une grande influence sur les flux du transport.

Parmi les plastifiants les plus utilisés pour l'élaboration des MPP on distingue : le 2-nitrophényl octyl éther (NPOE), le 2-fluorophényl 2-nitrophényl éther (EPNPE), le tris (2-éthylhexyl) phosphate (TEHP), le tris-n-butoxyéthyl phosphate (TBEP), etc. Le NPOE est le plastifiant le plus utilisé d'après la littérature [53].

### **II.2.3.2.3. Transporteur**

Le transport à travers les MPP est réalisé grâce à un extractant qui joue le rôle d'un agent complexant ou d'un échangeur d'ions. Le complexe ou la paire d'ions formée entre l'ion métallique et le transporteur est solubilisé dans la membrane, ce qui facilite le transport des ions métalliques. En général, c'est un produit visqueux ou même solide que l'on incorpore dans la matrice polymère. Le transporteur doit être hydrophobe pour éviter sa migration vers les phases aqueuses. Il peut être acide, neutre ou basique selon leur groupement fonctionnel.

### **II.2.3.2.4. Le choix du solvant**

Plus le solvant organique est polaire, plus il dissout le liquide ionique. Dans ce travail nous avons utilisé le chloroforme de formule brute  $\text{CHCl}_3$  pour dissoudre le TOMAS.

## **II.2.4. Types de transports**

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

### **Gradient de pression**

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

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

Avec  $k$  : perméabilité du milieu poreux.

$\mu$  : viscosité dynamique du fluide.

$dP/dx$  : gradient de pression.

### **Gradient de potentiel électrique**

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

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

Avec :  $dE/dx$  : gradient de potentiel

### **Gradient de concentration**

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

Il engendre un flux de particules qui est défini par la première loi de Fick comme suit :

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

$J_M$ : flux molaire (moles,  $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$ ).

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

S: surface de la membrane en  $\text{cm}^2$ .

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

l: épaisseur de la membrane.

D: coefficient de diffusion dans la membrane.

P: coefficient de perméabilité de l'espèce M dans la membrane en  $\text{cm h}^{-1}$ .

#### **II.2.4.1. Transport simple (passif)**

Dans ce cas, la membrane est constituée uniquement d'un diluant. L'espèce à transporter M diffuse à travers la membrane dans le sens du gradient de concentration c'est à dire de la phase la plus concentrée vers la moins concentrée. Le transport s'arrête lorsque les concentrations de l'espèce transportée M dans les deux phases d'alimentation et de réception sont identiques, il est défini par l'égalité des potentiels chimiques de M dans les deux phases:

$$\mu_{M(I)} = \mu_{M(II)}$$

$\mu_M$ : le potentiel chimique de l'espèce (M).

(I) et (II) sont respectivement la phase source et la phase réceptrice.

### **II.2.4.2. Transport facilité simple**

Dans ce cas la membrane est constituée d'un solvant organique qui contient un extractant-transporteur et la phase d'alimentation contient une seule espèce chimique M.

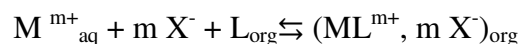
Le transporteur complexe M à la première interface, il diffuse à travers la membrane jusqu'à la deuxième interface où l'espèce est libérée dans la phase II et le transporteur rediffuse vers la phase I. Le phénomène s'arrête quand la concentration dans les deux phases aqueuses s'égalise.

### **II.2.4.3. Transport facilité couplé**

Dans un transport couplé, plusieurs espèces chimiques dans les deux phases aqueuses sont mises en jeu. Deux cas sont à distinguer : le co-transport et le contre-transport afin d'assurer l'électroneutralité dans la membrane.

#### **II.2.4.3.1. Co-transport**

Ce type de transport est observé avec des extractants neutres. Dans la phase aqueuse I il présente deux espèces  $M^{m+}$  et  $X^-$  qui sont transportées sous forme d'une paire d'ions vers la phase réceptrice. Le transporteur (L) présent dans la membrane forme à la première interface avec les deux espèces le complexe  $(ML^{m+}, mX^-)$  qui diffuse dans le sens du gradient de concentration vers la deuxième interface où les ions  $M^{m+}$  et  $mX^-$  seront libérés dans la phase réceptrice et le transporteur rétrodiffuse vers la première interface.



À l'équilibre on a :  $[M]_I [X]_I = [M]_{II} [X]_{II}$

On l'appelle équilibre de DONNAN. Les potentiels chimiques sont égaux dans les deux phases.  $\Sigma\mu_{i(I)} = \Sigma\mu_{i(II)}$

Le mécanisme de ce transport est schématisé sur la figure II.8 :

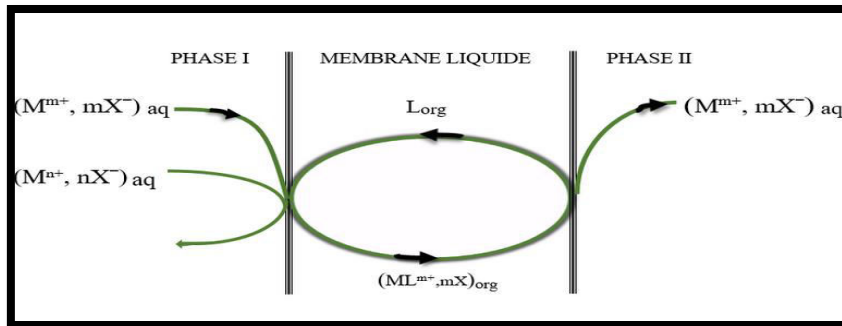
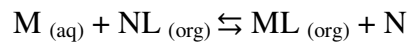


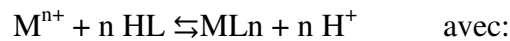
Figure II.8: Transport couplé : Co-transport.

### II.2.4.3.2. Contre-transport

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



Dans le contre-transport, la membrane contient des transporteurs de type extractant acide (HL) (figure II.9). Le transport du cation se fait par échange cation-proton suivant l'équilibre :



L : ligand.

M : l'ion qui est transporté de la phase aqueuse I vers la phase aqueuse II.

N : l'ion qui diffuse de la phase aqueuse II vers la phase aqueuse I afin de maintenir l'électroneutralité de la membrane.

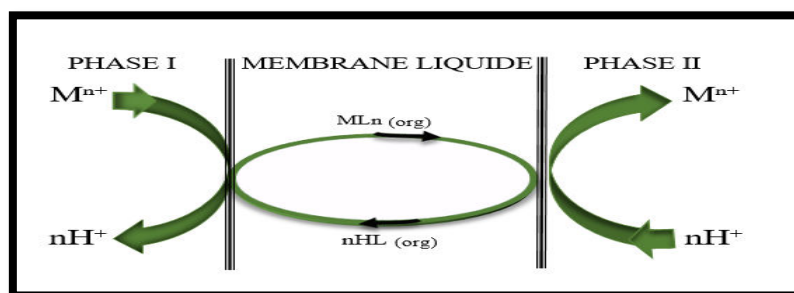


Figure II.9 : Transport couplé : Contre-transport (pompe à pH).

### II.2.5. Mécanismes de transport à travers les MPP

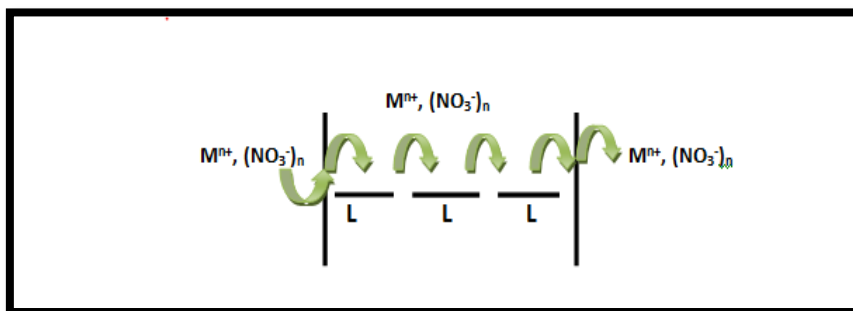
D'après la littérature, différents mécanismes décrivent le transport d'ions métalliques à travers une membrane polymère plastifiée. Le transport est contrôlé par la diffusion classique du complexe métal-transporteur observée dans les MLS [54] : ce transport s'effectue selon les quatre étapes suivantes:

- ✚ complexation du métal par le transporteur à la première interface,
- ✚ diffusion du complexe métal-complexant à travers la membrane,
- ✚ décomplexation du métal à la deuxième interface,
- ✚ rétrodiffusion du transporteur vers la première interface.

Le transport est assuré par sauts de sites mobiles (mobile-site jumping) [55].

Le transport se fait par diffusion du complexe (ions métallique-transporteur).

La figure II.10 schématise le mécanisme proposé par A. Gherrou et coll. [56] pour le transport (diffusion) facilité à site fixe des ions Ag(I), Cu(II) et Au(III) à travers une membrane MPP contenant l'éther couronne DB18C6 comme transporteur. L représente le site fixe de complexation.



**Figure II.10 : Mécanisme de transport à travers une MPP (à sites fixes).**

L: représente le site fixe de complexation

### II.2.6. Les paramètres fondamentaux influençant le transport

Il existe deux types de paramètres : internes et externes.

- **Internes** : ils sont liés à la nature chimique, à la concentration et à la conformation structurale du complexant, à l'épaisseur de la membrane, à la nature du support et du solvant.
- **Externes** : ils sont liés à la composition et à la concentration des phases source et réceptrice, la température et le pH.

### II.3. Rappels bibliographiques sur le transport du bismuth

Très peu d'études ont porté sur le transport du bismuth à travers les membranes d'affinité, d'autres ont utilisé le TOMAS en tant qu'agent d'extraction, on peut citer quelques travaux réalisés dans ce cadre:

Mokhtari et Pourabdollah [57] ont réalisé une étude sur l'extraction des ions bismuth d'un milieu nitrate par membrane liquide en émulsion (MLE). Ils ont utilisé l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique comme agent extractant et le triton X-100 comme agent tensioactif biodégradable dans une membrane en vrac au n-pentanol, Les paramètres expérimentaux ont révélé que les ions bismuth ont été extraits à 100%.

S.Madaeni et Zand [58] ont préparé une membrane liquide supportée (MLS) pour le transport sélectif d'ions bismuth en utilisant un support poreux en polypropylène ou en polyfluorure de vinylidène imprégné par le Cyanex 301 comme transporteur et dans du 4-chloroacétophénone comme solvant organique. En présence de  $\text{HNO}_3$  dans la solution de la bande, le transport des ions bismuth a atteint 70 % de la concentration initiale après 3 heures. En présence d'ions  $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  comme agent de masquage approprié dans la phase d'alimentation, les effets d'interférence des autres cations ont été complètement éliminés. Ils ont remarqué que le rendement est élevé dans le transport sélectif du bismuth à travers la MLS comparativement à l'extraction liquide-liquide ou aux membranes liquides en vrac.

Macanás et coll [59] ont mené une étude sur l'extraction du bismuth à partir d'un milieu hautement salin en utilisant une membrane composite activée (ACM) contenant de di(2-éthylhexyl) dithiophosphoric acid (D2EHDTPA) comme support. Ils ont montré que l'utilisation de D2EHDTPA-ACM permet de récupérer et concentrer le bismuth à partir d'un milieu hautement salin sans destruction irréversible du support, contrairement à l'extraction liquide-liquide du bismuth.

Luis et coll [60] ont étudié la séparation de Bi(III) et Sb(III) contenus dans des solutions HCL/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  de Cu(II), en utilisant une membrane liquide à émulsion à l'aide d'un support Cyanex 921. Le taux de récupération de Sb (III) et de Bi(III) était proche de 99% alors que le cuivre (II) a été à peine transféré dans la phase réceptrice.

Kazemia et coll [61] ont fait la première application d'une membrane à inclusion de polymère (MIP) pour l'extraction de l'ion bismuth(III). Ils ont préparé une membrane avec une composition de 50 % en poids de poly(chlorure de vinyle) comme polymère de base et de 50 % en poids d'acide bis(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA) comme extractant. Pour la solution d'alimentation ils ont utilisé  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de sulfate et un pH ajustée à 1,3, la solution réceptrice est le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $2 \text{ mol L}^{-1}$ . Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une sélectivité élevée en présence d'ions de métaux communs tels que Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Fe(III), Cr(III), Co(II), Mn(II), Al(III) et Mo(VI), La stœchiométrie du complexe Bi(III)-D2EHPA extrait a été établie comme étant  $\text{BiL}_3(\text{HL})_3$  où HL désigne le D2EHPA

Elias et coll [62] ont évalué deux liquides ioniques (LI) différents comme extractants basés sur le même cation (trioctylmethyl ammonium) mais portant l'anion thiosalicylate (TOMATS) ou salicylate (TOMAS). Les deux LI ont été incorporés comme supports dans une PIM, et le mercure (Hg) a été préconcentré à l'aide d'un dispositif spécial. Ils ont abouti des meilleurs résultats avec le TOMATS en utilisant une PIM composée de 50% de triacétate de cellulose, 30% de TOMATS et 20% d'éther nitrophénylique d'octyle comme plastifiant ce qui a permis le transport efficace de Hg vers une solution de cystéine  $10^{-3}\text{M}$ .

Yamini et coll [63], ont utilisé dans cette étude l'acide bis(2,4,4-triméthylpentyl) dithiophosphinique (Cyanex 301) comme ligand très efficace pour le transport d'ions bismuth à travers une membrane liquide en vrac de tétrachlorure de carbone. En utilisant 5 M de  $\text{HNO}_3$  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.

M. Egorov et coll [64] ont utilisé le trioctylmethyl ammonium salicylate (TOMAS) comme extractant d'ions de métaux de transition ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) dans des solutions aqueuses . L'effet de la valeur du pH sur la récupération des ions métalliques a été étudié. Ils ont constaté que le TOMAS s'est avéré être un solvant d'extraction extrêmement efficace pour la récupération de certains ions de métaux de transition avec un rendement de 99%.

# CHAPITRE III

## **Matériels et Méthodes**

### III. Matériels et Méthodes

#### III.1. Introduction

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

#### III.2. Produits chimiques

Les produits chimiques et les réactifs utilisés dans cette étude sont consignés dans le tableau III.1:

Produits	Formule brute	Etat physique	Masse molaire (g/mole)	Fournisseur
<b>Aliquat-336</b>	C <sub>25</sub> H <sub>54</sub> Cl N	liquide visqueux	404,16	SigmaAldrich,
<b>salicylate de sodium</b>	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NaO <sub>3</sub>	Poudre blanche	160,11	Fluka, Suisse
<b>Chloroforme</b>	CHCl <sub>3</sub>	Liquide incolore	119,38	Riedel-de Haën
<b>nitrate d'argent</b>	AgNO <sub>3</sub>	Cristaux incolores	169,87	Sigma Aldrich
<b>Acide chlorhydrique</b>	HCl	Liquide	36,46	SigmaAldrich,
<b>Acide nitrique</b>	HNO <sub>3</sub>	Liquide	63,01	Panreac
<b>Acide sulfurique</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Liquide	92,08	Fluka
<b>Sulfate de magnésium</b>	MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	Solide blanc	246,47	SigmaAldrich,
<b>Nitrate de bismuth (III)</b>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Cristaux blanc	394,99	SigmaAldrich,

Tableau III. 1 : Liste des différents produits utilisés et leurs propriétés.

#### III.3. Transporteur

Le transporteur utilisé dans ce travail est le trioctylméthyl ammonium salicylate noté (TOMAS) qui possède la structure suivante :

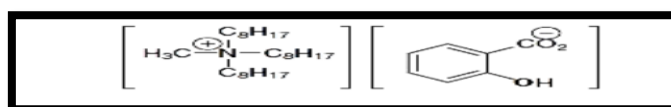
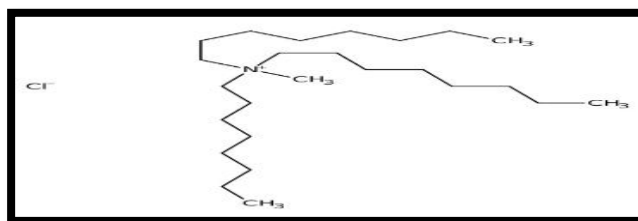


Figure III.1 : Structure chimique du trioctylméthyl ammoniumsalicylate (TOMA<sup>+</sup>S<sup>-</sup>).

Le TOMAS est un liquide-ionique dérivé du cation ammonium quaternaire trioctylméthyl ammonium de formule brute ( $C_{25}H_{54}N^+$ ) noté Aliquat et de l'anion salicylate ( $HO^{\ominus}C_6H_4-COO^{\ominus}$ ). Il est visqueux, légèrement jaunâtre avec une densité de  $0,942 \text{ g.ml}^{-1}$  qui ne gélifie pas au moins à  $-18 \text{ }^{\circ}\text{C}$  [64,65], il est immiscible à l'eau.

- **l'Aliquat 336**

Le chlorure de trioctylméthyl ammonium (Aliquat 336) est un sel d'ammonium quaternaire, liquide à température ambiante, il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les solvants organiques. Il a une masse molaire de  $404,16(\text{g.mol}^{-1})$ , une masse volumique de  $0,884 \text{ (g cm}^{-3}\text{)}$ , une viscosité de  $1500 \text{ (Pa.s)}$ , un point d'ébullition de  $225^{\circ}\text{C}$  et un point de fusion de  $-20^{\circ}\text{C}$ . L'Aliquat 336 est composé d'un cation organique associé à un ion chlorure comme le montre la figure III.2 :



**Figure III.2 : Formule Moléculaire d'Aliquat 336.**

Les ions ammonium quaternaires sont des amphiphiles. Ils comportent une partie apolaire et une partie ionique. Cette structure originale leur permet d'être solubles en milieu aqueux sous forme ionique ( $R_4N^+$ ) et d'exister en milieu organique engagés dans des paires d'ions faiblement liés ( $R_4N^+, X^-$ ).

La structure d'ammonium a une charge positive permanente, ceci permet de former des sels avec les anions sur une large gamme de pH contrairement aux ions ammonium ( $NH_4^+$ ) et aux cations ammonium primaires, secondaires ou tertiaires. Pour cette raison, l'Aliquat 336 trouve son application dans l'environnement à partir d'un pH acide à un pH légèrement alcalin.

Les ions ammonium sont employés comme désinfectants, agents tensioactifs, ramollissants de tissu, agents antistatiques (par exemple dans le shampoing) et catalyseurs de transfert de phase. Les sels de chlorure sont souvent employés comme ramollissants liquides de tissu.

- **Le salicylate de sodium**

Le salicylate de sodium est une poudre blanche constituée d'un sel de sodium et d'un acide salicylique de formule brute  $C_7H_5NaO_3$ . Il a une masse molaire de 160,11 g/mole, une température de fusion de 200 °C et une température d'auto-inflammation de 250 °C. Il peut être préparé à haute température et sous forte pression avec du phénolate de sodium et du dioxyde de carbone  $CO_2$ .

Il faut noter que les propriétés complexantes de l'anion salicylate [66], donnent au TOMAS dans une certaine mesure le pouvoir d'extraire des ions métalliques sans ajout de réactif.

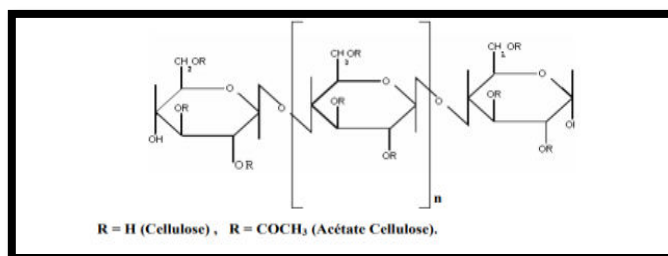
### III.4. Solvants organiques

Le solvant sert à dissoudre le polymère de base, le plastifiant et le transporteur. Afin d'éviter toute réaction dans la membrane. Il doit être inerte, parfaitement non miscible à l'eau, non volatil et de tension interfaciale suffisamment élevée [67].

Dans ce travail, nous avons utilisé le chloroforme ou trichlorométhane qui est un composé organochloré de formule  $CHCl_3$ .

### III.5. Support polymère

Le support polymérique utilisé dans notre travail est le triacétate de cellulose (TAC) qui est un produit de Fluka pour sa mise en œuvre facile et les bonnes propriétés mécaniques et chimiques qu'il confère aux membranes MPP. Le TAC est un polymère polaire avec des groupements hydroxyles et acétyles qui sont capables de former des liaisons hydrogène fortement orientés. Il présente une solubilité de 0,1 g dans 10 ml de chloroforme ; sa structure chimique est représentée sur la figure III.3 :



**Figure III.3: Formule générale du tri acétate de cellulose.**

### III.6. plastifiant

Le 2-Nitrophenyl octyl éther (2-NPOE) est un liquide jaunâtre (produit de Fluka) de formule brute ( $C_{14}H_{21}NO_3$ ), c'est l'un des solvants et des plastifiants les plus utilisés pour la conception des membranes d'affinité incorporant un complexant spécifique. Il présente un caractère hydrophobe très élevé. Ce plastifiant présente les meilleures caractéristiques pour assurer le compromis de stabilité du complexe (soluté-transporteur). En effet, sa constante diélectrique élevée ( $\epsilon=23,1$ ), lui permet de solubiliser, aisément, le transporteur et le complexe (métal-transporteur) formé à l'interface (phase d'alimentation-membrane).

### III.7. Elaboration d'une membrane polymère plastifiée

Pour élaborer une membrane polymère plastifiée (MPP), nous avons adopté le protocole de Sugiura, décrit par White et coll. [68] comme suit :

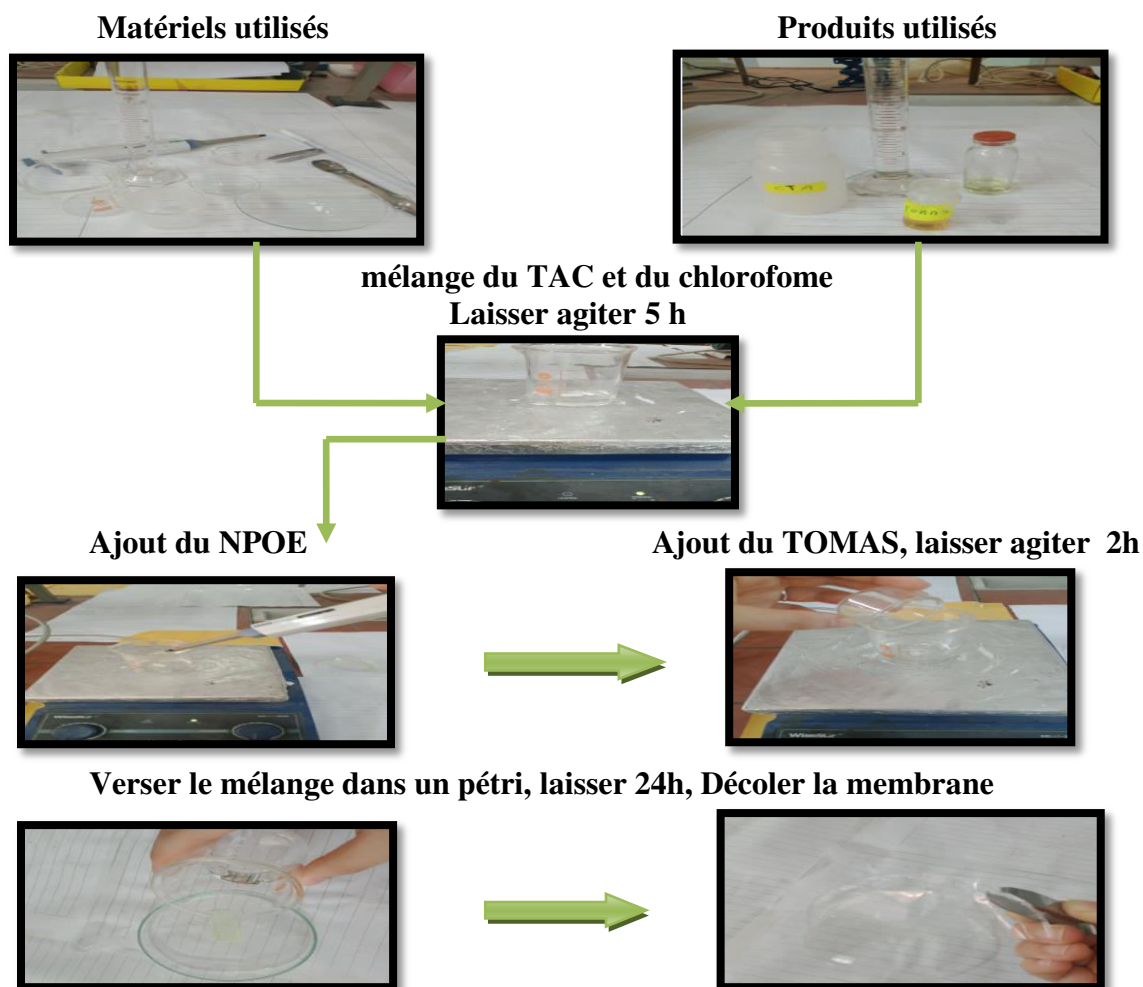
- ✚ On dissout une masse de 0.2 g (50%) de TAC dans 10 ml de chloroforme, puis on laisse agiter pendant 5 heures,
- ✚ Après une dissolution complète, on ajoute sous agitation magnétique une masse de 0.08g (20%) du NPOE qui joue le rôle d'un plastifiant.
- ✚ On rajoute une masse de 0.12g (30%) du TOMAS, on laisse agiter pendant 2h,
- ✚ On verse la solution obtenue dans un pétri de 9 cm de diamètre et on la couvre légèrement avec un papier filtre. Le pétri est déposé sur une surface extrêmement plane pour obtenir une épaisseur uniforme sur toute la surface de la membrane,
- ✚ On laisse la solution pour l'évaporation du solvant pendant 24 heures, puis on décolle la membrane délicatement du pétri on y ajoutant quelques gouttes d'eau distillée, en utilisant un cutter et une pince à membrane, puis sécher avec du papier absorbant.

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

### III. 8. Supports polymères des MLS

Le support utilisé pour la préparation des membranes liquides supportées sont des films en polypropylène de type Celgard 2500 fourni par Hoeschtcelanese, chascotte NC, de différentes caractéristiques physiques tels que la porosité 45%, la dimension effective de pore qui est de 0,0075  $\mu$ m et l'épaisseur, elle est de 25 $\mu$ m.

### ✚ Le protocole expérimental



### III.9. Synthèse et purification de liquide ionique (TOMAS)

La synthèse d'un liquide ionique se déroule en général en deux étapes. La première réaction est une réaction de quaternarisation qui permet d'obtenir le cation souhaité et la seconde est une réaction d'échange d'anions.

Pour le TOMAS, il a été préparé à partir du sel salicylate de sodium et du chlorure de trioctyl ammonium (Aliquat 336) [66]. Sa formation se fait généralement par une réaction de substitution (appelée métathèse) de l'anion chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) de l'Aliquat 336 par l'anion salicylate ( $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-COO}^-$ ) du sel de sodium comme le montre la figure III.4 :

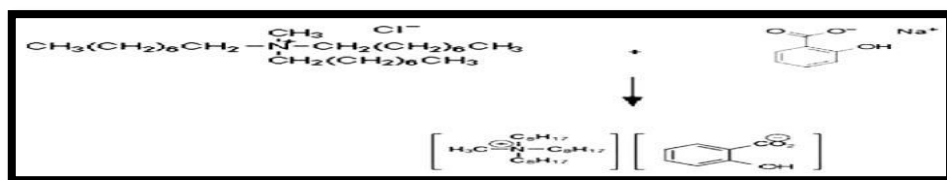
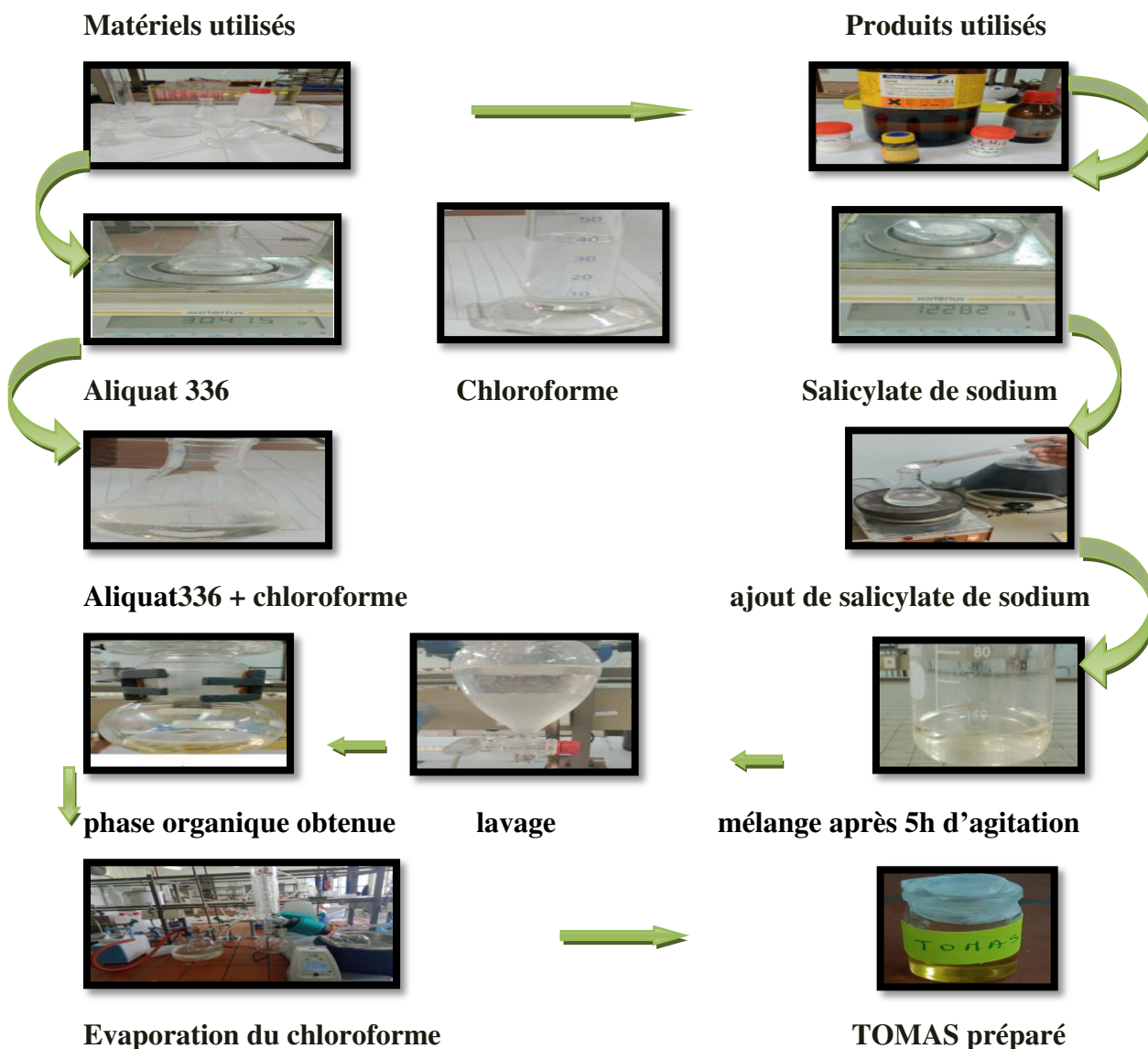


Figure III.4 : Formation du trioctylméthyl ammonium salicylate.

La viscosité et la densité des LI préparés dépendent principalement de la fraction de solvant ajouté. En général, l'ajout de solvant diminue la viscosité et la densité, en revanche, les impuretés de chlorures résultants de la préparation des liquides ioniques augmentent considérablement la viscosité.

**Le protocole expérimental**



### III.10. Dispositif de transport

Les expériences de transport du bismuth (III) sont réalisées dans une cellule en téflon représentée sur la figure III.5. Ce dispositif est constitué de deux compartiments d'un volume de 200 ml chacun : Un compartiment source pour recevoir la solution aqueuse contenant le cation métallique ( $\text{Bi}^{3+}$ ) à transporter et un compartiment récepteur contenant la solution de réextraction du soluté. Ces deux compartiments sont séparés par une membrane et serrées ensemble.

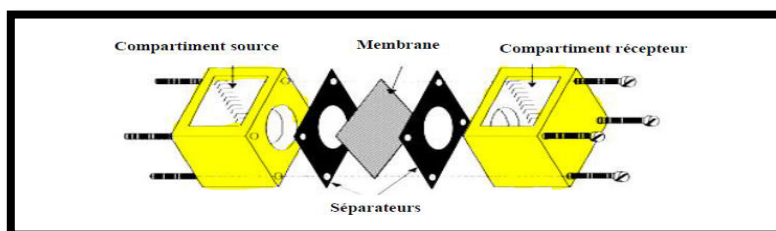


Figure III.5: Schéma de la cellule de transport conventionnelle.

La membrane de surface  $3,14 \text{ cm}^2$  est placée entre les deux joints en viton d'étanchéité résistants aux solutions organiques, le serrage des deux cellules est assuré à l'aide de quatre boulons en aciers, des agitateurs mécaniques pour assurer l'homogénéité des solutions, la vitesse d'agitation des deux solutions est fixée à 600 tours/mn et le temps  $t=0$  correspond au démarrage de celle-ci.

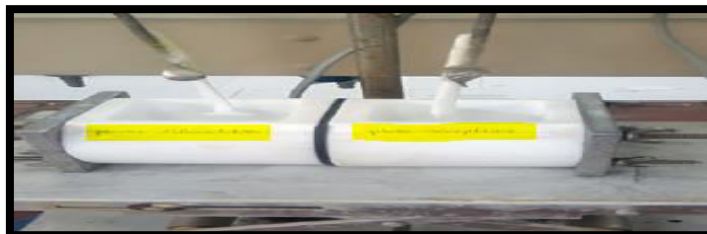


Figure III.6 : Schéma de la cellule de transport utilisée.

Des échantillons de 5 ml sont prélevés dans chaque compartiment à des intervalles de temps réguliers (1h, 2h, 4h, 8h et 24h) puis sont analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Le taux de récupération des ions métalliques de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice est donné par l'équation suivante :

$$\text{Récupération}(\%) = \frac{C_t \text{ Réceptrice}}{C_0 \text{ Source}} \times 100$$

Pour décrire l'efficacité de l'élimination des ions métalliques à partir de la phase source, le taux d'élimination est décrit comme suit :

$$\text{Elimination (\%)} = \frac{C_{0\text{Source}} - C_{t\text{Source}}}{C_{0\text{Source}}} \times 100$$

$C_0$ : est la concentration initiale de Bi(III) dans la phase d'alimentation.

$C_{t\text{Source}}$  et  $C_{t\text{ Réceptrice}}$  : représentent respectivement les concentrations du Bi (III) dans la phase source et réceptrice à l'instant t.

### III.11. Procédure d'extraction liquide-liquide

Les expériences d'extraction liquide-liquide ont été réalisées dans des tubes en verre fermés, en mélangeant des volumes égaux de phase aqueuse contenant l'espèce métallique à extraire (Bi (III)) avec la phase organique chargée en extractant (TOMAS), ( $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$ ). Les solutions sont mises en contact et agitées pendant un temps considéré nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre. Lorsque l'équilibre est atteint, on opère par une centrifugation des deux phases, aqueuse et organique, qui sont ensuite séparées et le bismuth est dosé par la spectrophotométrie d'absorption atomique SHIMADZU AA-6800. Le procédé d'extraction est schématisé sur la figure III.7 :

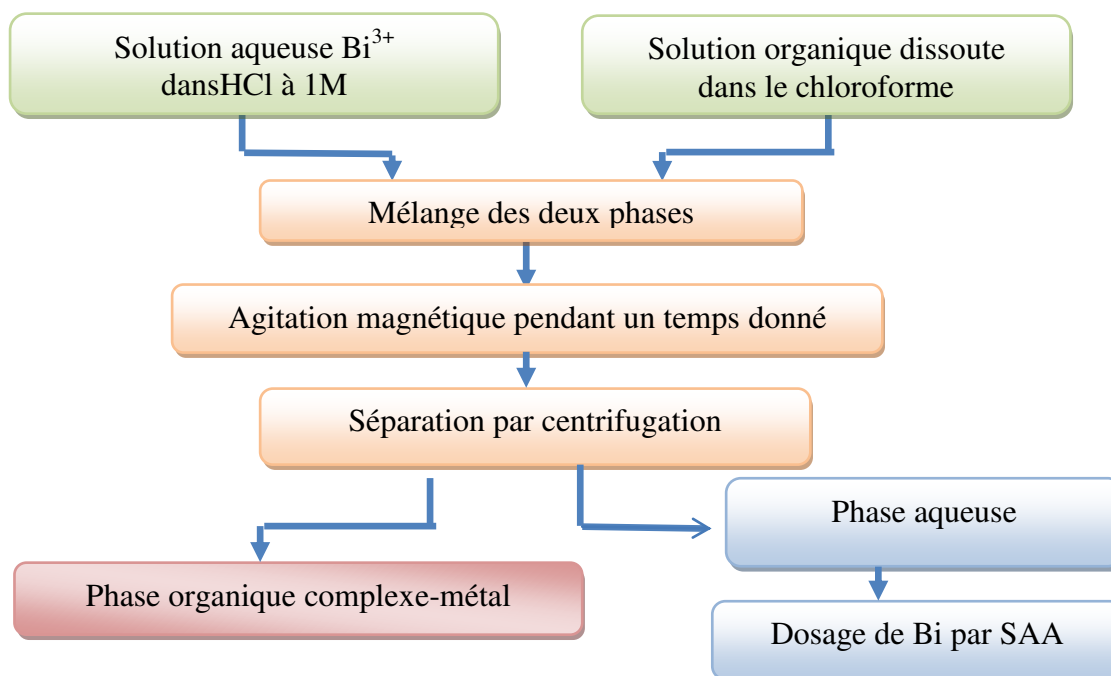


Figure III.7: Procédé d'extraction liquide-liquide des métaux.

## III.12. Méthode d'analyse et caractérisation

### III.12.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique décrite pour la première fois par Walsh en 1955. Elle étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. Elle permet de doser plus de soixante-dix éléments chimiques (métaux et non-métaux) du tableau de périodique. Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm).

Selon la loi de Beer Lambert, L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière, donc l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption spécifique K, au trajet optique l et à la concentration c.

$$A = K l C = \log I_0/I$$

Où

A: absorbance, K: coefficient d'absorption pour une longueur d'onde  $\lambda$  choisie

l : longueur du chemin optique, C : concentration de l'élément à doser

I : intensité après absorption par les atomes,  $I_0$  : intensité initiale de la source lumineuse.

Cette technique a été utilisée dans notre travail pour doser le bismuth, L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à flamme du type SHIMADZU AA-6800.

### III.12.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge (IR) 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 de l'IR s'étend de 0,7  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ . On y distingue trois intervalles : l'infrarouge proche (0,7-2,5 $\mu\text{m}$ ), l'infrarouge moyen (2,5-25 $\mu\text{m}$ ) et l'infrarouge lointain (2,5-1000 $\mu\text{m}$ ).

Il existe deux sortes de spectromètre IR : le spectromètre à balayage et le spectromètre à transformée de Fourier (IRTF). Dans notre caractérisation on a utilisé le IRTF, ses spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre TRANSFORM INFREARED SPECTROPHOTOMETER de marque SHIMADZU IRAffinity-1S.

### III.12.3. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectrophotométrie de RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) est une technique d'analyse spectroscopique de base en chimie. Elle fournit des informations sur l'environnement des noyaux atomiques permettant d'identifier la structure des composés en phase liquide ou solide. Elle est également utilisée pour étudier certaines propriétés physiques des molécules.

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

La RMN du  $^{13}\text{C}$  permet de retrouver tous les carbones de la molécule grâce, là aussi, à la connaissance empirique des déplacements chimiques des carbones faisant partie de divers groupements fonctionnels. Les spectres RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$  obtenus ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER AC 400.

# CHAPITRE IV

## Résultats et discussions

## IV. Résultats et discussions

### IV.1. Introduction

Dans cette partie expérimentale, nous nous sommes fixés comme objectifs l'extraction liquide-liquide et le transport du bismuth (III) à travers une membrane polymère plastifiée (MPP) en utilisant deux liquides ioniques l'Aliquat 336 et le salicylate du trioctylméthyl ammonium (TOMAS) en tant qu'agent d'extraction.

Pour cela, dans un premier temps, nous avons préparé le TOMAS à partir de l'Aliquat 336 selon la méthode utilisée dans un travail antérieur. Ensuite, des membranes MPP avec le TOMAS et l'Aliquat 336 ont été préparées. La morphologie de la membrane MPP constituée du TAC, du NPOE et du TOMAS ainsi que les bandes d'absorption des constituants pris séparément sont caractérisées par les spectroscopies FTIR et la RMN. Les spectres FTIR superposés des constituants TAC, du TAC + NPOE, de l'Aliquat 336 et de la membrane MPP avec l'Aliquat 336 sont également représentés.

Dans la seconde partie, nous avons réalisé, des expériences d'extraction liquide liquide du bismuth (III) dans le chloroforme à partir de solutions fortement acides.

Des expériences de transport du bismuth par les membranes constituées du TOMAS et de l'Aliquat 336 ont été effectuées.

## IV.2. Synthèse et Purification du liquide ionique (LIs) TOMAS

### IV.2.1. Préparation de la de la molécule du TOMAS

Le trioctylméthyl ammonium salicylate (TOMAS) a été préparé à partir du sel salicylate de sodium de formule brute  $C_7H_5NaO_3$  et du chlorure de trioctylméthyl ammonium (Aliquat 336) de formule brute  $C_{25}H_{54}N^+Cl^-$ . Le principe général de la synthèse consiste à substituer l'anion chlorure ( $Cl^-$ ) de l'Aliquat 336 par l'anion salicylate ( $HO-C_6H_4-COO^-$ ) du sel de sodium.

Le TOMAS ainsi préparé a été par la suite analysé et caractérisé par les différentes méthodes chimiques suivantes : mesure de la densité, analyse par infrarouge (IR), analyse élémentaire et RMN.

Dans cette méthode, une quantité de chlorure de trioctylméthyl ammonium Aliquat336 a été mélangé avec une quantité de salicylate de sodium dans le chloroforme. Le mélange a été agité puis rincé plusieurs fois par de l'eau distillée. Le chloroforme a été éliminé du produit final par évaporation dans un rotavapor.

Pour préparer le TOMAS nous avons suivi les étapes suivantes :

- On dissout une masse de 3g d'Aliquat 336 dans 40ml de chloroforme,
- Sous agitation, on ajoute progressivement une quantité de salicylate de sodium, puis on laisse agiter 5 heures,
- On rince le mélange obtenue plusieurs fois par l'eau distillé,
- On prend la phase aqueuse du dernier lavage, on lui rajoute une quantité d'AgNO<sub>3</sub>, afin de vérifier l'élimination de NaCl (pas de précipité blanc dans cette phase),
- Après avoir éliminé tout le NaCl, on prend la phase organique on lui rajoute de MgSO<sub>4</sub> pour éliminer toute les traces d'eau restantes,
- On évapore la phase organique par un rota vapor afin d'éliminer le chloroforme,
- On obtient un liquide visqueux clair légèrement jaunâtre « TOMAS ».

## IV.2.2. Caractérisation du TOMAS

### IV.2.2.1. Mesure de densité

La détermination de la densité du produit final TOMAS préparé a été effectuée par pesée dans un pycnomètre en verre. Les pesées de la masse d'eau et de la masse de TOMAS ont été faites avec le même pycnomètre par une balance de précision de marque Sartorius qui permet d'avoir des mesures de masse volumique précises à +/- 0,001g/mL.

La densité du TOMAS a été déterminée par le calcul de la moyenne de trois pesées successives de la masse de l'eau et de la masse du TOMAS.

Les résultats des mesures de la densité effectuées selon le protocole expérimental sont donné ci-dessous.

Pesée du pycnomètre vide  $P_1 = 5,1035\text{g}$ .

Pesée du pycnomètre rempli de H<sub>2</sub>O distillée =>  $P = 7,0422\text{g}$ .

Pesée du pycnomètre rempli de TOMAS =>  $P = 6,9340\text{g}$ .

Détermination du nombre aqueux de pycnomètre

$$N = \frac{P - P_1}{0,9970} = 1,9445$$

0,997g est la différence entre  $d_{\text{H}_2\text{O}}^{20} - d_{\text{air}}^{20}$

Où :  $d_{\text{H}_2\text{O}}^{20} (0,9982) - d_{\text{air}}^{20} (0,0012) = 0,9970\text{g}$

Densité du TOMAS est donnée par la formule suivante:

$$dTOMAS = \frac{P2-P1}{N} + 0,0012 = \frac{6,934-5,1035}{1,9445} + 0,0012 = 0,942g/ml$$

La valeur de la masse volumique (densité) déterminée est la moyenne de trois mesures successives et sa valeur est de 0,942 g/mL. Cette valeur correspond bien à celle du produit recherché le TOMAS et est en accord avec celle trouvée par d'autres auteurs.

#### IV.2.2.2. Analyse infrarouge du TOMAS

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour l'analyse du liquide ionique synthétisé. La figure IV.1 illustre le spectre infrarouge obtenu du liquide ionique TOMAS.

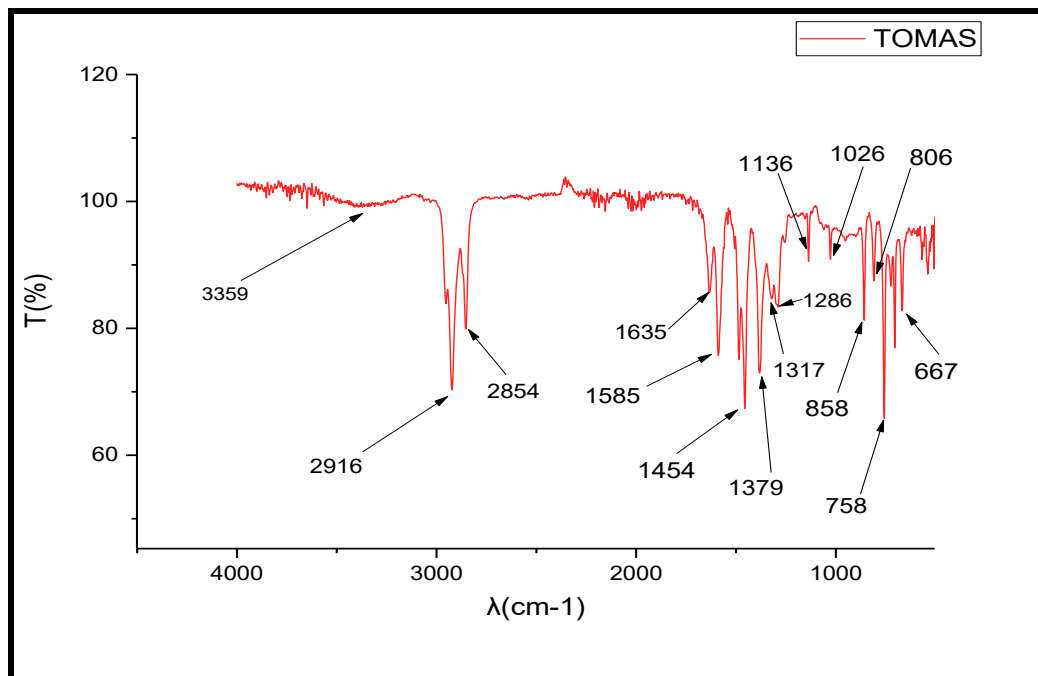


Figure IV.1: Spectre infrarouge du TOMAS.

On observe les bandes d'adsorption du TOMAS suivantes :

- Une bande large autour de 3359 cm<sup>-1</sup> qui correspond aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles OH.
- Une bande intense située entre 3000 et 2700 cm<sup>-1</sup> qui correspond aux vibrations d'élongation des groupes CH<sub>3</sub>.
- Un pic à 1635 cm<sup>-1</sup> c'est le groupement carbonyle C=O.
- Un pic à 1585 cm<sup>-1</sup> qui attribué à la liaison C=N.
- Un pic intense à 1454 cm<sup>-1</sup> qui correspond la double liaison C=C.

### IV.2.2.3. Analyse élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire (N, C, H et S, en %) de TOMAS préparé sont consignés dans le tableau IV. 1.

Elément	TOMAS	
	Théorique	Analysé
N	2,8	2,69
C	75,9	75,39
H	11,7	12,54
S	0,0	0,72

**Tableau IV.1 : Résultats de l'analyse élémentaire.**

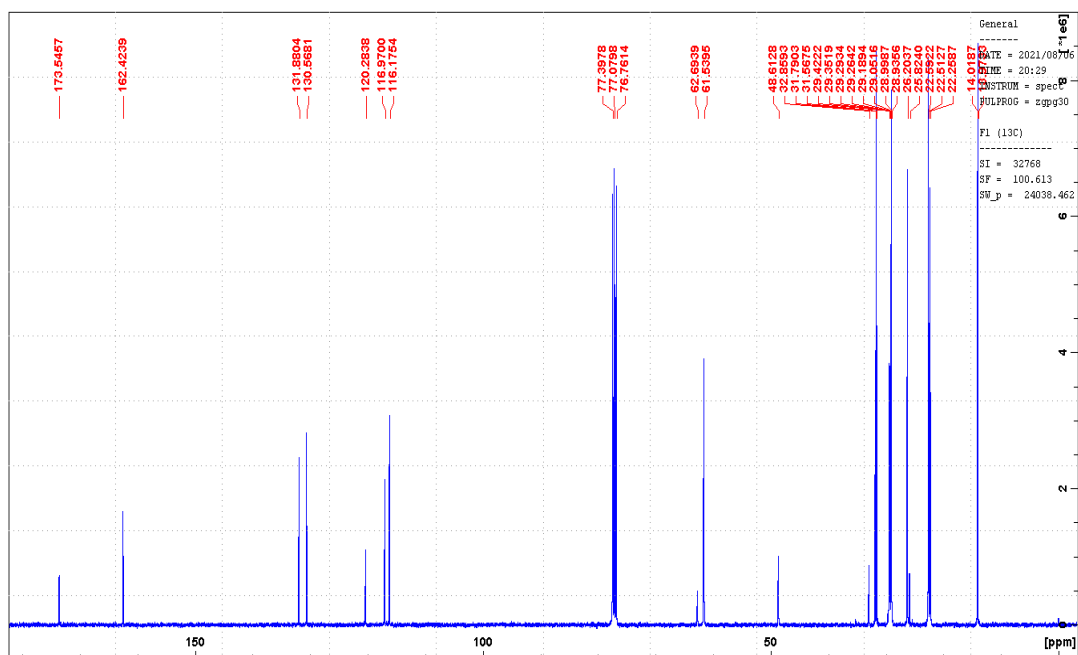
A partir des pourcentages de carbone, d'hydrogène, de soufre et d'azote obtenus expérimentalement, nous avons confirmé la formule de TOMAS qui correspond parfaitement au produit synthétisé.

### IV.2.2.4. Analyse par RMN du TOMAS

Les techniques de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMN  $^{13}\text{C}$ ) et celle du proton  $^1\text{H}$  permettent de déterminer la nature des atomes présents de carbone et d'hydrogène dans la molécule de TOMAS, leur nombre et leur enchaînement et donc connaître la structure totale du liquide ionique TOMAS.

#### ➤ Analyse par RMN du carbone 13

Les résultats obtenus sont présentés sous forme de spectres sur la figure IV.2:



**Figure IV.2: Spectre RMN de  $^{13}\text{C}$  du trioctylméthyl ammonium salicylate (TOMAS).**

La figure IV.2 montre que le spectre RMN du TOMAS présente trois types de signaux (ou pics) : des pics distincts bien séparés, des pics distincts très proches et des pics sous forme de plusieurs raies (massifs de pics) sur l'axe des abscisses gradué en ppm représentant le déplacement chimique. Les différents pics observés aux différentes valeurs du déplacement chimique correspondent aux groupements fonctionnels suivants :

- de 0 à 50 ppm, les pics correspondent aux groupements  $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$  et  $\text{C}-\text{CH}_3$ .
- de 50 à 100 ppm on a des signaux qui correspondent aux groupements  $\text{C}-\text{O}$  et  $\text{C}-\text{N}$ .
- de 100 à 150 ppm on distingue des signaux qui correspondent aux doubles liaisons  $\text{C}=\text{C}$  et le cycle aromatique.
- De 150 à 200 ppm on a des signaux qui correspondent à la fonction  $\text{C}=\text{O}$  du salicylate.

### ➤ Analyse par RMN du proton ( $^1\text{H}$ )

Les spectres du TOMAS obtenus par de la RMN du proton ( $^1\text{H}$ ) sont présentés sur la figure IV.3:

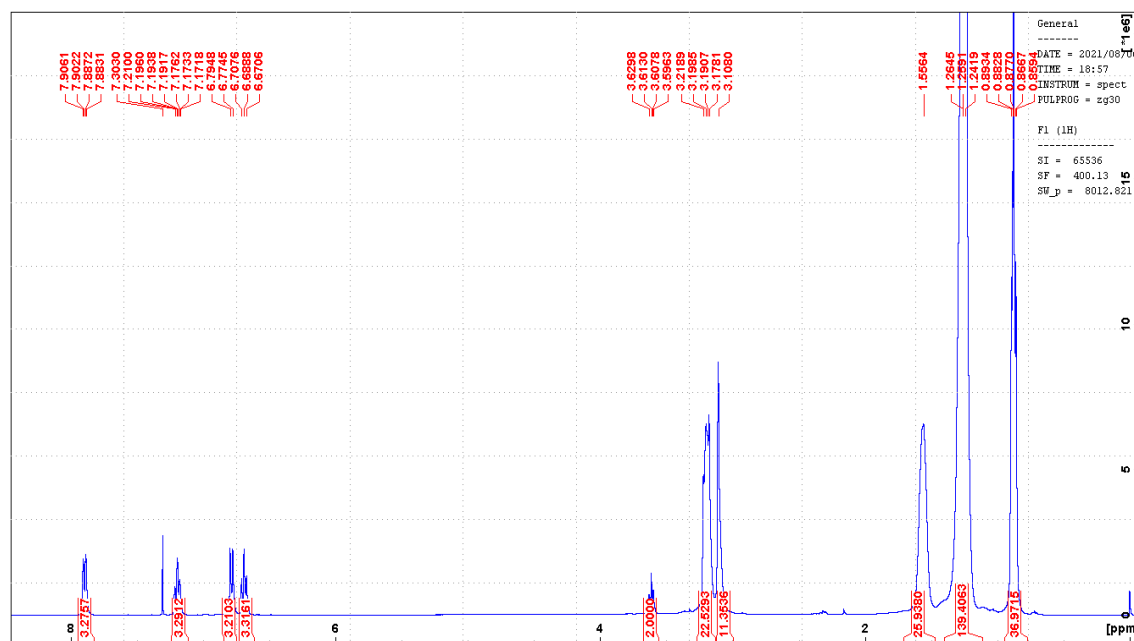


Figure IV.3: Spectre RMN du  $^1\text{H}$  pour le trioctylméthyl ammonium salicylate.

Le spectre de la RMN du proton du TOMAS présente également plusieurs et différents signaux attribuables aux groupements fonctionnels suivants :

- Un quadruplet à 0,9 ppm qui correspond à la multiplicité des groupements  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ .
- Un triplet à 1,2 ppm qui correspond à la multiplicité des groupements  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ .
- Un singulet à 1,5 ppm qui correspond à la multiplicité des groupements  $\text{CH}_3-\text{N}$ .
- Un triplet à 6,6 ppm qui correspond à la multiplicité des groupements  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}_6\text{H}_5$  du benzène.
- Un doublet à 6,7 ppm qui correspond à la multiplicité des groupements  $=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}$ .
- Un singulet à 7,3 ppm qui correspond à la multiplicité des groupements  $\text{Ar}-\text{O}-\text{H}$ .

#### IV.2.2.5. Conclusion

Les résultats des analyses physico chimiques à savoir : la détermination de la densité, les spectres de la spectroscopie à transformée de Fourier (SPTR ou FTIR en anglais) et les spectres RMN du carbone 13 et du proton du produit que nous avons préparé montrent que la structure de la molécule correspond à la molécule du liquide ionique : le trioctylméthyl ammonium salicylate (TOMAS).

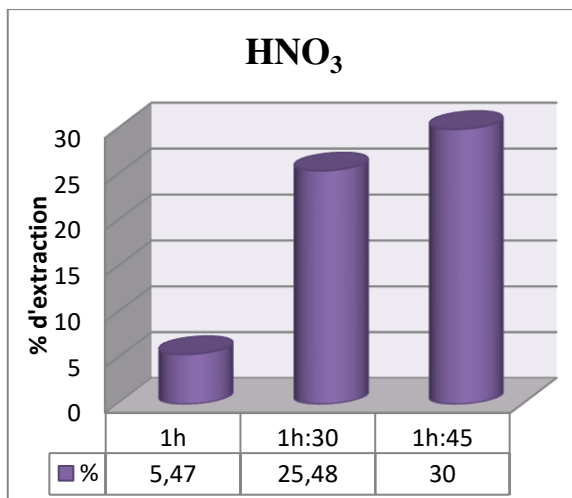
**IV.3. Extraction liquide-liquide de Bi par l'Aliquat 336 et le TOMAS**

**IV.3.1. Extraction du Bismuth (III) par l'Aliquat 336 dans le chloroforme**

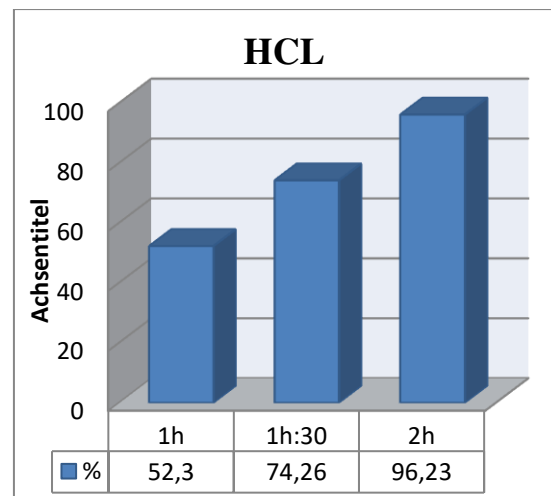
**IV.3.1.1. Effet de l'acidité sur l'extraction du bismuth**

L'extraction du bismuth (III) a été réalisée à partir de solution de concentration constante en bismuth ( $10^{-3}$  M), par le chlorure de trioctylméthyl ammonium noté (Aliquat 336) à  $10^{-2}$ M dans le chloroforme à 25 °C dans différents milieux HCl (1M), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M) et HNO<sub>3</sub> (1M).

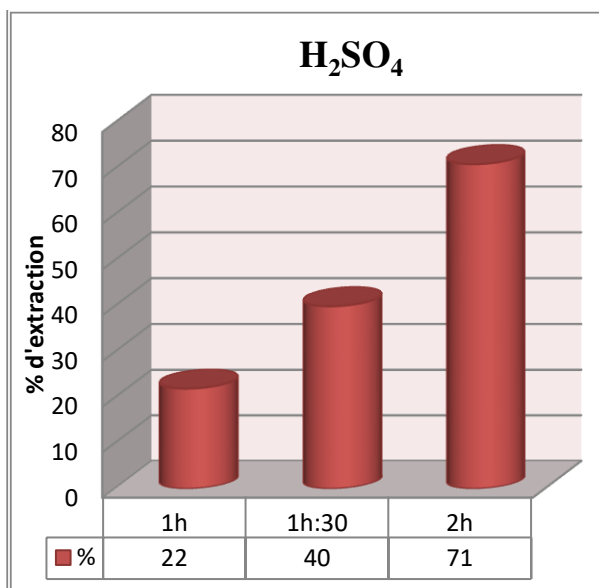
**Dans HNO<sub>3</sub> à 1M**



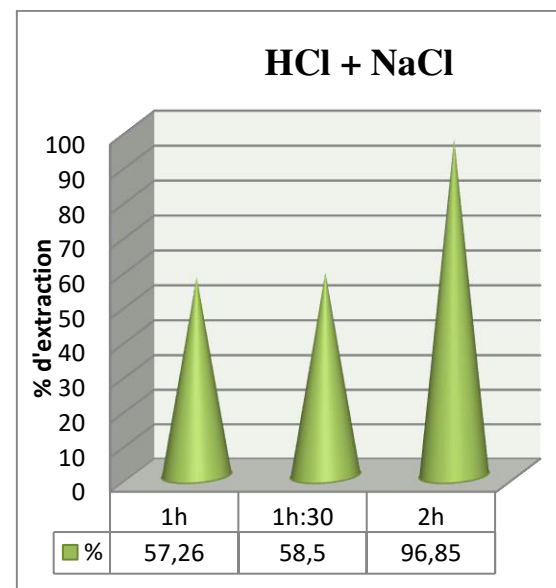
**Dans HCl à 1M**



➤ **Dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1M**



**mélange de HCL/NaCl à 1M**



**Figure IV.4 : Effet de l'acidité de la phase aqueuse sur l'extraction du bismuth.**

Sur la figure IV.4, nous avons représenté le taux de Bi(III) extrait en phase organique en fonction du temps. Les résultats montrent que le TOMAS extrait quantitativement le bismuth (III) après 2h d'extraction. Le meilleur rendement est obtenu avec l'acide chlorhydrique (HCl) avec un pourcentage de bismuth extrait en phase organique qui est de 96 %.

#### IV.3.1.2. Effet du diluant sur l'extraction de Bi (III) par Aliquat 336

Plusieurs solvants organiques ont été testés pour étudier l'extraction du bismuth de concentration  $10^{-3}$  M dans  $H_2SO_4$  à 1M en utilisant l'Aliquat 336 à  $10^{-2}$  M comme extractant.

##### ➤ dans un milieu sulfurique

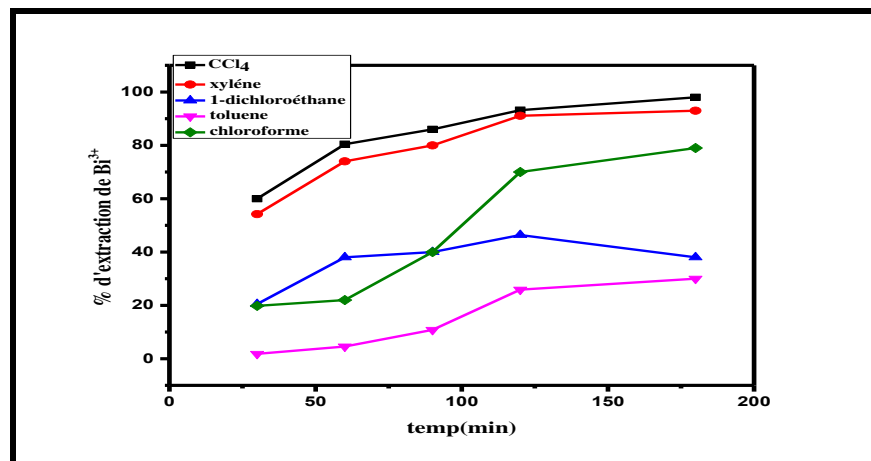


Figure IV.5: Effet du diluant sur l'extraction du bismuth,  $[Bi^{3+}] = 10^{-3}$  M,  $H_2SO_4$  1M,  $[Aliquat\ 336] = 10^{-2}$  M.

##### ➤ Dans un milieu nitrique

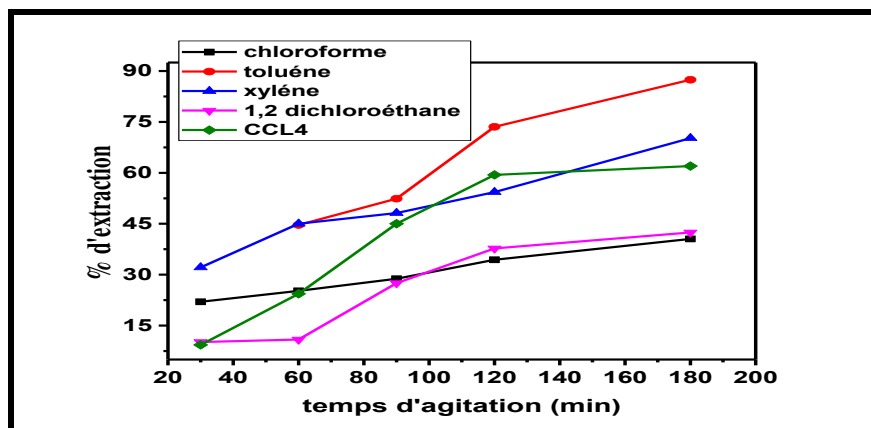
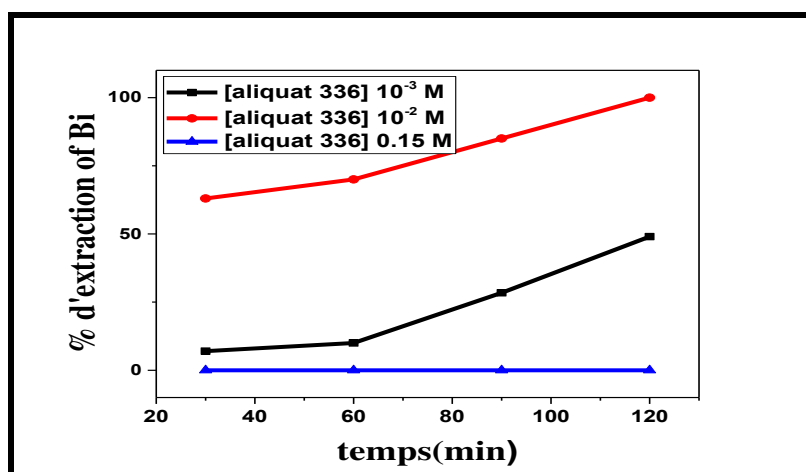


Figure IV.6: Effet du diluant sur l'extraction du bismuth,  $[Bi^{3+}] = 10^{-3}$  M  $HNO_3$  1M,  $[Aliquat\ 336] = 10^{-2}$  M.

### IV.3.1.3. Influence de la concentration de l'extractant

Le choix de la concentration de l'extractant joue un rôle très important dans le processus d'extraction par solvant. Sa concentration est un facteur clé dans l'étude de l'extraction des ions métalliques. L'extraction du bismuth (III) a été réalisée à partir de solution de concentration constante en Bi ( $10^{-3}$  M), par différentes concentrations de l'extractant ( $10^{-2}$  M,  $10^{-3}$  et 0,15 M) à 25 °C à partir du milieu aqueux  $H_2SO_4$  à 1M (force ionique égale à 1 M).



**Figure IV.7: Influence de la concentration en Aliquat 336 sur l'extraction de Bi (III) en milieu ( $H_2SO_4$ ) 1 M, [Aliquat 336] variable,  $[Bi(III)] = 10^{-3}$  M.**

On remarque d'après ces résultats que le taux d'extraction augmente lorsque la concentration de l'extractant augmente pour atteindre une valeur maximale à la concentration initiale en Aliquat 336 égale à 0,01M après un temps d'extraction de 2h.

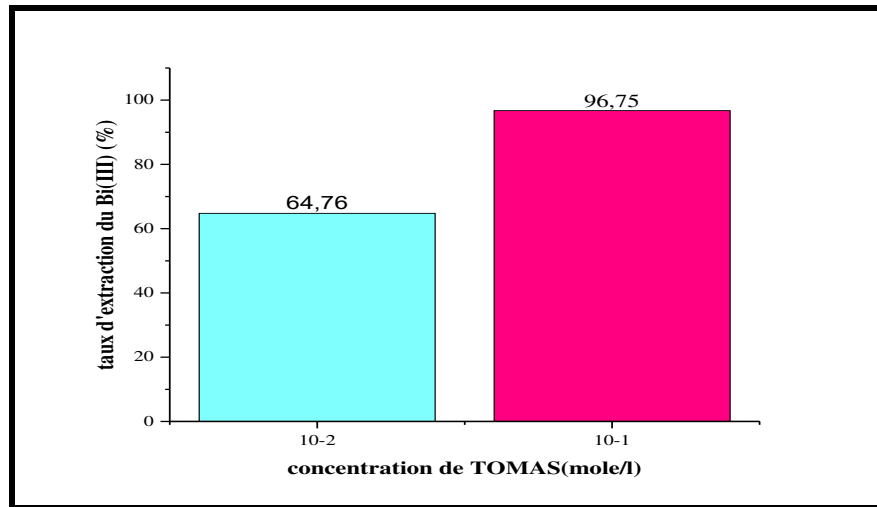
## IV.3.2. Extraction liquide-liquide des ions Bi(III) par le TOMAS

### IV.3.2. 1. Effet de la concentration de TOMAS sur l'extraction de Bi (III)

L'extraction des ions Bi(III) à partir d'une phase aqueuse constituée des ions Bi(III) de concentration constante (20 ppm) et de HCl 1M par le TOMAS à la concentration de 15 et 20 ppm dissous dans le chloroforme a été étudiée. Sur la figure IV.8, nous avons représenté le taux d'extraction de Bi(III) obtenu par le TOMAS à la concentration de 0,01M et 0,1M.

Les résultats montrent que le TOMAS présente une grande affinité vis à vis de l'extraction du bismuth et le taux d'extraction augmente lorsque la concentration de l'extractant TOMAS augmente. Le pourcentage de bismuth extrait en phase organique est,

respectivement, de 97% et 65 % pour des concentrations initiales en TOMAS égales à 0,1M et 0,01M et après un temps d'extraction de 24h.

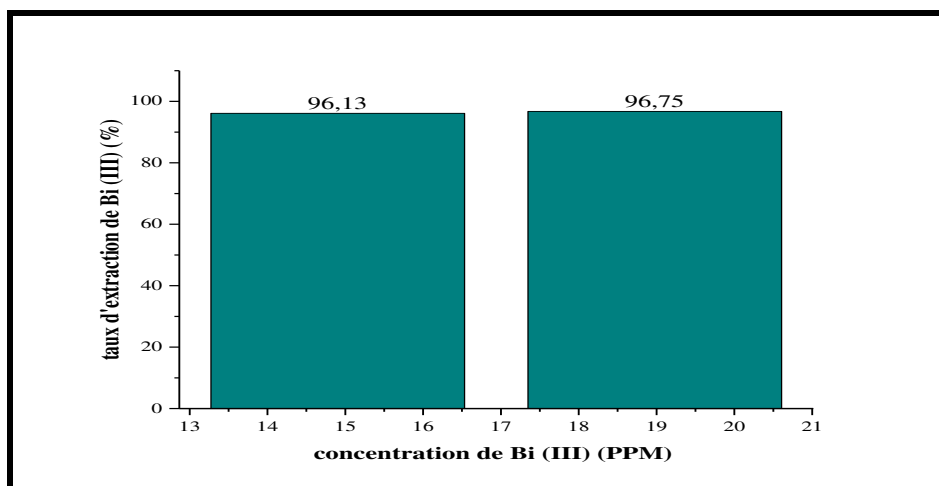


**Figure IV.8 : Taux d'extraction de bismuth en fonction de la concentration de TOMAS % Bi = f(TOMAS):Phase aqueuse : Bi(III) 20 ppm, HCl 1M.**

#### IV.3.2.2. Effet de la concentration de $\text{Bi}^{3+}$ sur l'extraction par le TOMAS

Nous avons étudié par la suite l'extraction des ions de bismuth (III) à partir de solutions de concentrations initiales en Bi(III) égales à 15 ppm et 20 ppm par le TOMAS à 0,1M. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.9.

Les pourcentages de Bi(III) extrait pour les deux concentrations sont proches avec une valeur avoisinant 97 %.



**Figure IV.9: Effet de la concentration de  $\text{Bi}^{3+}$  sur l'extraction par le TOMAS Bi(III) 20 ppm, 15 ppm, phase organique: TOMAS 0,1M/ $\text{CHCl}_3$ .**

Les expériences d'extraction liquide-liquide du bismuth effectuées ont montré que les deux liquides ioniques utilisés sont très sélectifs vis à vis de l'extraction de ce métal. Leur utilisation dans la suite de ce travail, en tant qu'extractant-transporteur dans l'extraction du bismuth par les procédés membranes, serait donc très intéressante.

#### IV.4. Diagramme de spéciation de Bi (III) en solution acide et mécanisme d'extraction et de transport

Le diagramme d'existence du bismuth en milieu acide en fonction de la concentration en chlorure montre qu'à partir de la concentration en chlorure supérieure à 0,5M, l'espèce de Bi(III) majoritaire en solution est  $\text{BiCl}_4^-$  comme le montre la figure ci-dessous.

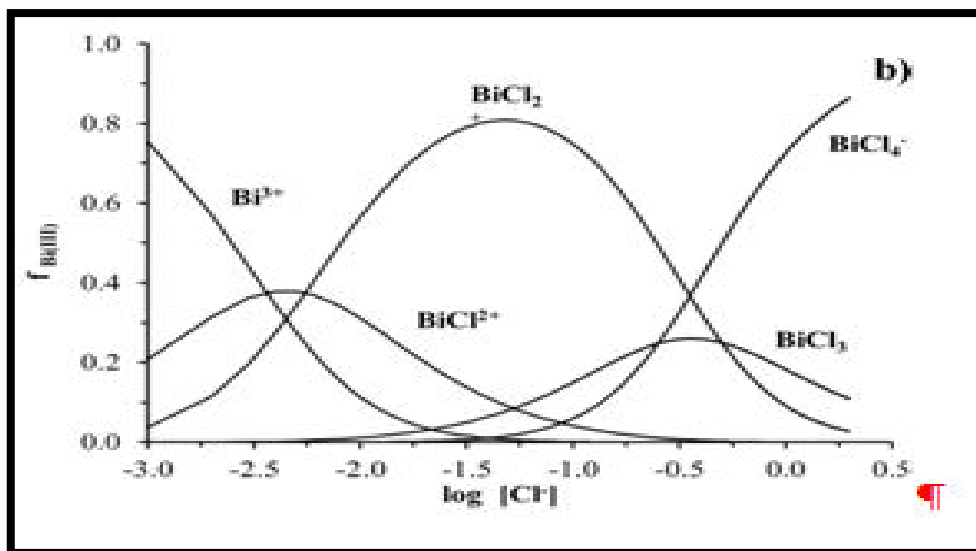
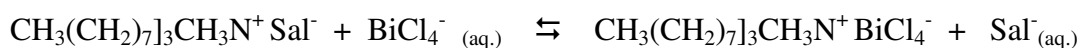


Figure IV.10: Diagramme d'existence des espèces de Bi(III) en milieu chlorure.

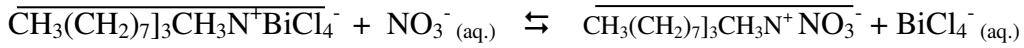
Nous avons considéré que  $\text{BiCl}_4^-$  est l'espèce de Bi(III) mise en jeu dans l'extraction et le transport de ce dernier car dans notre étude, la concentration en chlorure est de 1M.

Le mécanisme de transport de Bi(III) sous la forme  $\text{BiCl}_4^-$  par l'extractant-transporteur TOMAS à partir de la phase d'alimentation (I) de composition Bi(III) , HCl 1M vers la phase réceptrice (II) de composition  $\text{HNO}_3$  0,5M peut être représenté par les équilibres suivants:

**Réaction à l'interface I : phase I-membrane**



Réaction à l'interface II : Membrane-phase II



Le schéma du mécanisme du transport est donné sur la figure

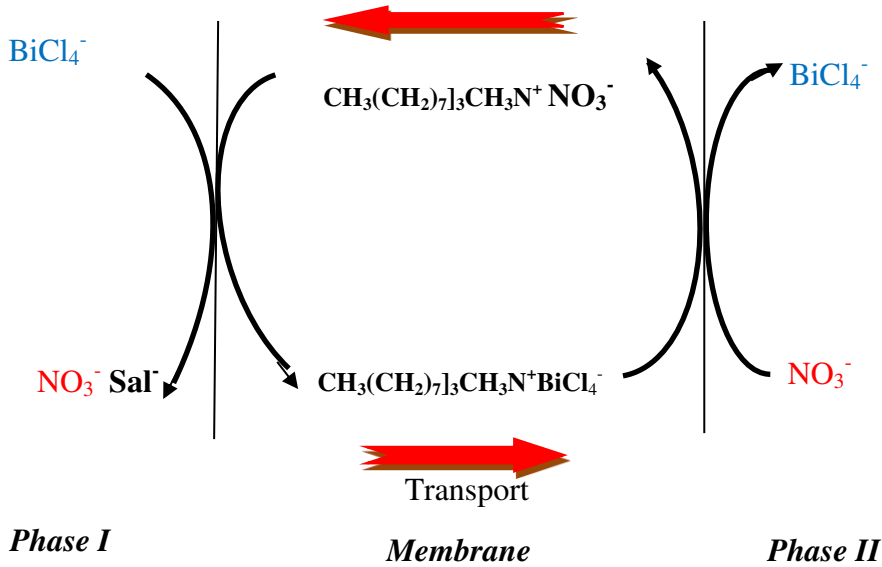


Figure IV.11: Mécanisme de transport du bismuth (III) à travers une membrane par l'extractant-transporteur TOMAS.

IV.5. Spectres Infrarouge de la membrane avant et après transport par le TOMAS

Les figures IV.12 et IV.13 illustrent les spectres infrarouges de la membrane MPP avant et après transport de Bi(III) par le TOMAS.

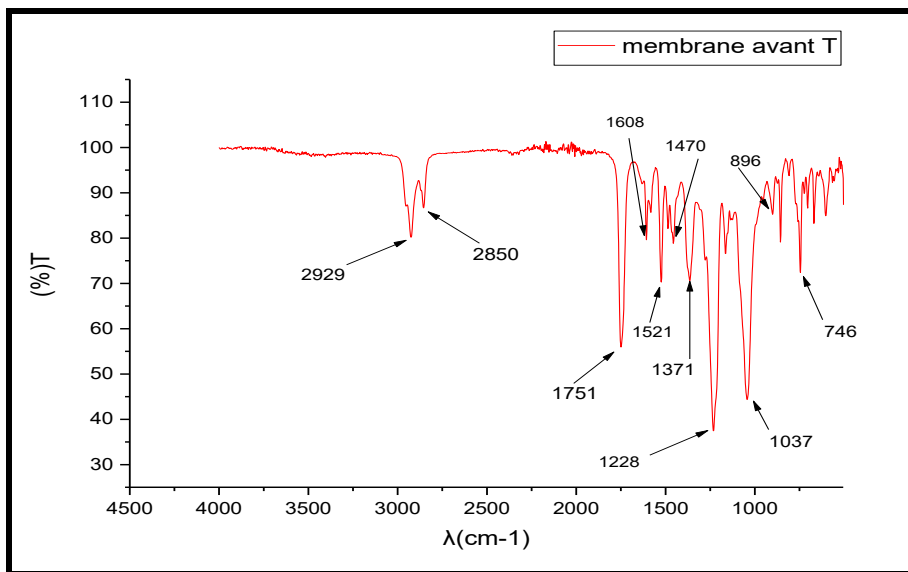
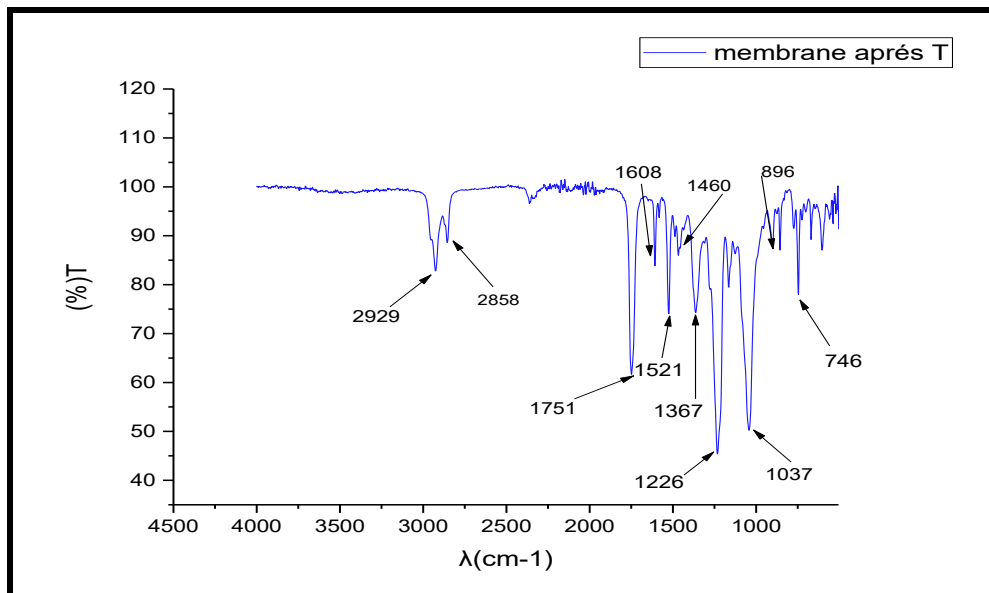


Figure IV.12 : Spectre Infrarouge de la MPP avant transport.

La figure IV.12 illustre le spectre Infrarouge de la membrane polymère plastifiée. On observe les bandes d'adsorption suivantes :

- Une bande entre 3000 et 2700  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations d'élongation des groupes  $\text{CH}_3$ .
- Un pic intense à 1751  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond au groupement carbonyle  $\text{C}=\text{O}$ .
- Un pic à 1608  $\text{cm}^{-1}$  c'est la liaison  $\text{C}=\text{N}$ .
- Un pic à 1460  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la double liaison  $\text{C}=\text{C}$ .
- Une bande située entre 1180 et 1280  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à l'élongation de la liaison  $\text{C}-\text{C}$ .
- Une bande intense entre 1020 à 1080  $\text{cm}^{-1}$  c'est l'élongation de la liaison  $\text{C}-\text{O}$ .



**Figure IV.13 : Spectre infrarouge de MPP après transport.**

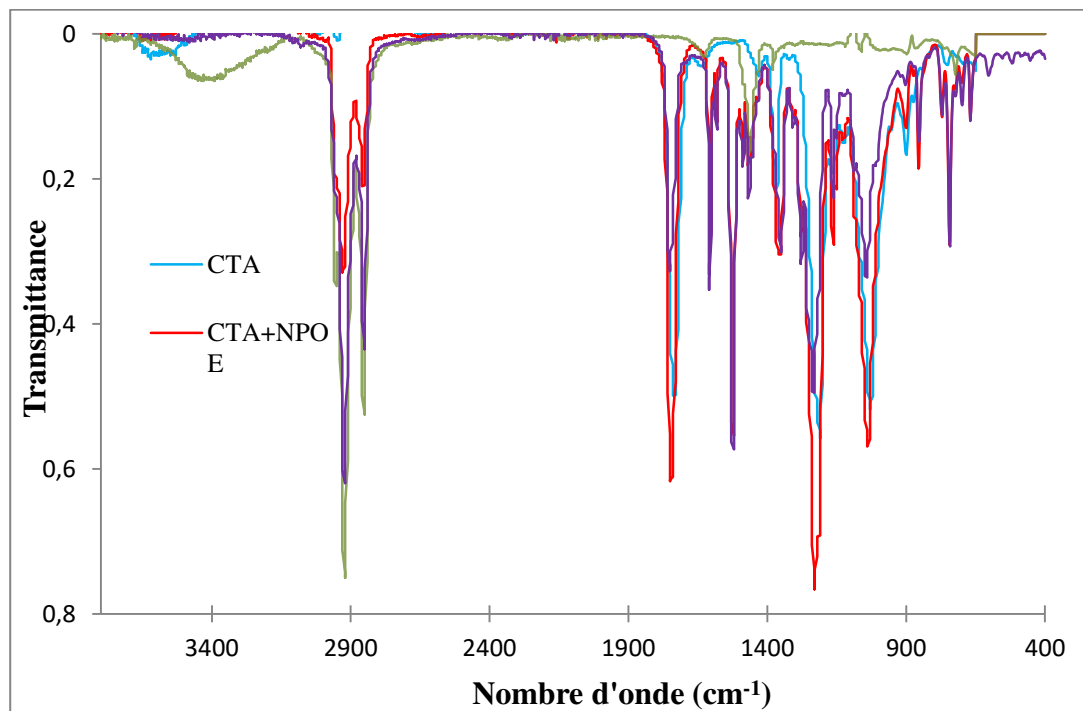
La figure IV. 13 illustre le spectre Infrarouge de la membrane polymère plastifiée. On observe les bandes d'adsorption suivantes :

- Une bande entre 3000 et 2700  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations d'élongation des groupes  $\text{CH}_3$ .
  - Un pic intense à 1751  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond au groupement carbonyle  $\text{C}=\text{O}$ .
  - Un pic à 1608  $\text{cm}^{-1}$  c'est la liaison  $\text{C}=\text{N}$ .
  - Un pic à 1460  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la double liaison  $\text{C}=\text{C}$ .
  - Une bande située entre 1180 et 1280  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à l'élongation de la liaison  $\text{C}-\text{C}$ .
  - Une bande intense entre 1020 à 1080  $\text{cm}^{-1}$  c'est l'élongation de la liaison  $\text{C}-\text{O}$ .

On remarque que les deux spectres IR de la membrane polymère plastifiée avant et après transport, sont superposables avec une diminution légère de l'intensité des pics, donc la membrane ne subit aucun changement ou bien déformation lors du transport.

#### IV.6. Spectres Infrarouge de la membrane avec Aliquat

Nous avons représenté sur la figure IV.14 les différents spectres IR des constituants TAC, Aliquat 336 pris séparément, de mélange TAC + NPOE ainsi que celui de la membrane MPP constituée du mélange TAC + NPOE + Aliquat 336. Les différentes bandes d'absorption sont récapitulées dans le tableau IV.2.



**Figure IV.14: Spectres FTIR des différents constituants CTA, CTA + NPOE, Aliquat 336 pur et de la MPP (CTA + NPOE+Aliquat 336).**

Constituants et Membrane MPP	Bande d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	Groupement
<b>TAC</b>	3620 1735 1211 à 1030 2950 1367 1432	O-H C=O C-O-C C-H ( $\text{CH}_3$ ) C-H $\text{CH}_2$
<b>2-NPOE</b>	1525 1465 2960 à 2850 1127 1351 720 730 à 675	$\text{NO}_2$ - $\text{CH}_3$ de l'octyl - $\text{CH}_2$ - C-O C-N - $\text{CH}_2$ - C-H
<b>TAC + 2-NPOE</b>	1523,6 1748 1127 817,11 1231, 1164	Phényl (2NPOE) C=O (TAC) C-O-C (2-NPOE) C-O-C (TAC) R-O- $\text{CH}_2$ (2-NPOE, TAC)
<b>Aliquat 336</b>	1466 et 1377 2850-2930 722 3300-3500	Groupe ammonium quaternaire - $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ Vibration d'élongation N-Cl

**Tableau IV.2: Bandes d'absorption des groupements fonctionnels constituant le TAC, 2-NPOE et l'Aliquat 336.**

## IV.7. Transport du bismuth à travers la membrane liquide supportée et membrane polymère plastifiée

### IV.7.1. Transport du bismuth à travers la MLS

#### IV.7.1.1. Transport du bismuth par l'Aliquat à travers la MLS

Le transport du bismuth (III) à partir du milieu acide a été réalisé par des membranes liquides supportées (MLS) de type Celgard 2500, imprégnées d'une phase organique constituée d'un extractant basique chlorure de trioctyl-méthyl ammonium noté (Aliquat 336) dissous dans le chloroforme.

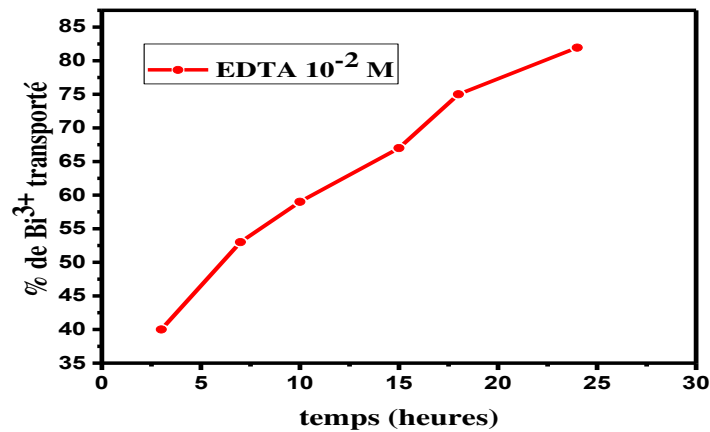


Figure IV.15: Variations de la concentration de métal dans la phase réceptrice en fonction du temps à travers les MLS.  $[Bi^{3+}] = 10^{-3} M$ ,  $[EDTA]_{II} = 10^{-2} M$ .

#### IV.7.1.2. Variation de la concentration de l'EDTA dans la phase réceptrice sur le transport du bismuth

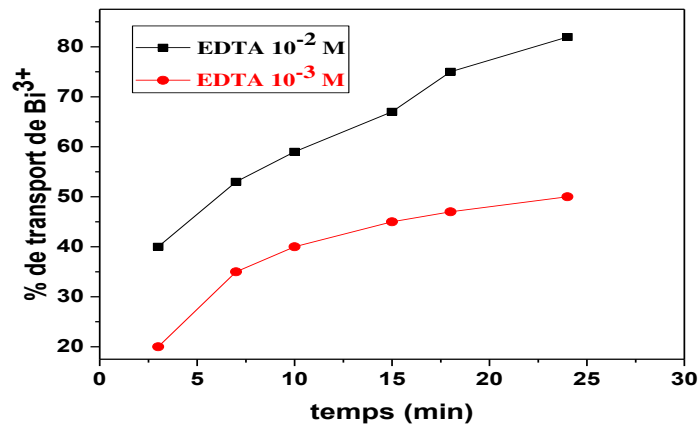


Figure IV.16: Variation de la concentration de Bi(III) dans le dans la phase réceptrice en fonction du temps, phase I :  $[Bi^{3+}] = 10^{-3} M$ ,  $[Aliquat\ 336] = 10^{-2} M / CHCl_3$ .

## IV.7.2. Transport des ions du bismuth à travers la MPP

### IV.7.2.1. Influence de la concentration du métal

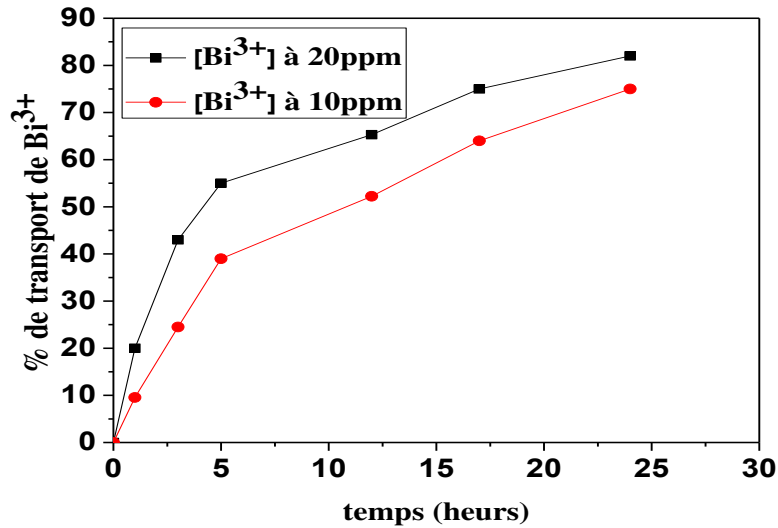


Figure IV.17: Influence de la concentration de Bi(III) sur le transport en fonction du temps à travers les MPP,  $[Bi^{3+}] = 10^{-3}$  M,  $[EDTA] = 10^{-2}$  M,  $[Aliquat\ 336] = 0.1$ g.

### IV.7.2.2. Effet de la concentration du transporteur (extractant)

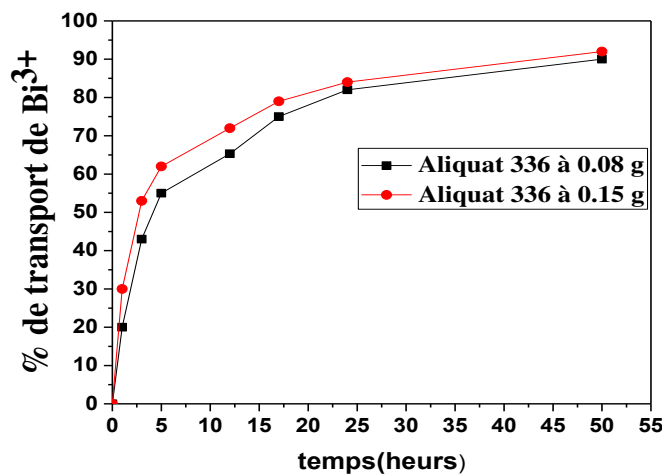
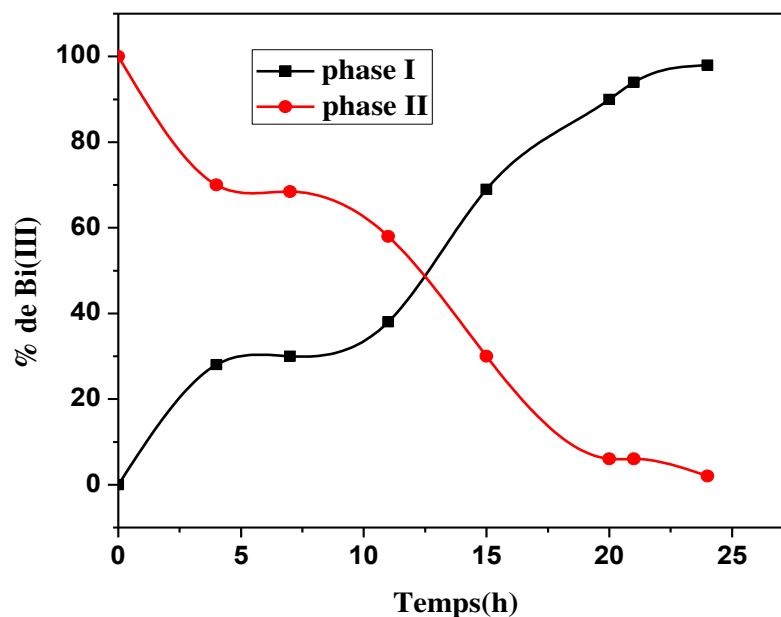


Figure IV.18: Influence de la concentration de l'extractant sur le transport de Bi(III) en fonction du temps à travers les MPP,  $[Bi^{3+}] = 20$ ppm,  $[EDTA] = 10^{-2}$  M.

### IV.7.2.3. Variation de la concentration de Bi(III) dans les deux phases en fonction du temps

Une expérience de transport de Bi(III) à travers une MPP constituée de CTA 0.02g et Aliquat 336 à  $2.66 \text{ mg.cm}^{-2}$  et de 0,3 ml de 2-NPOE à partir d'une phase aqueuse I d'alimentation contenant le bismuth à 20 ppm dans HCl 1M vers une phase aqueuse II réceptrice  $\text{HNO}_3$  0,5 M a été réalisée.

Les courbes représentées sur la figure IV.19 montrent la variation du taux d'extraction de la phase aqueuse I et II en fonction du temps durant un temps de transport de 24h. La concentration de Bi(III) de la phase I diminue et celle de la phase II augmente au cours du temps. Au bout de 12 h de transport 48 % de Bi sont extraits de la phase I vers la membrane et de la membrane vers la phase aqueuse II. Au bout d'un temps de transport de 24h, la totalité de la quantité de Bi (III) de la phase I (100 %) est extraite dans la membrane et 98 % sont passées de la membrane à la phase aqueuse II. La quantité de Bi(III) accumulée dans la membrane est seulement de 2%.



**Figure..IV.19: Profil des courbes de transport de Bi(III) dans les phases I et II.**  
**Phase I :20 ppm de Bismuth,1M HCl, phase II : 0.5M  $\text{HNO}_3$ MPP : TAC 0 ;02g + 0.3 ml NPOE +  $2.66 \text{ mg.cm}^{-2}$  Aliquat 336.**

### IV.7.3. Transport de Bi(III) à travers la MPP par le TOMAS

La figure IV.20 illustre la variation de la concentration en bismuth (III) pour chacune des deux phases aqueuses I et II en fonction du temps. Le transport TOMAS transport fortement le bismuth de la phase I à la phase II. Au bout de 45h de transport, un taux de 100 % de Bi (III) est extraite dans la phase aqueuse II. La quantité qui reste dans la phase II est nulle.

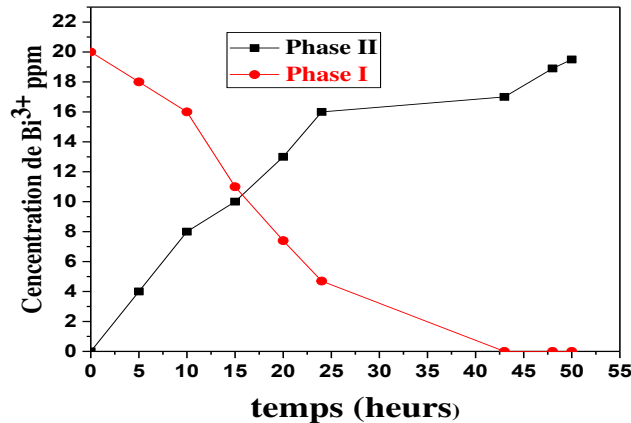


Figure IV.20: Profil des courbes de transport par le TOMAS de Bi(III) en fonction du temps, phase I :  $[\text{Bi(III)}] = 20 \text{ ppm}$ ,  $[\text{TOMAS}] = 0,1\text{M}$ , phase II: EDTA à  $10^{-2} \text{ M}$ .

### IV.8. Comparaison du transport du bismuth à travers la MLS et la MPP

Nous avons voulu voir dans cette partie du travail les performances de transport des deux types de membranes vis-à-vis du bismuth. Pour cela, nous avons comparé le transport à travers la MLS et la MPP dans les mêmes conditions expérimentales, les résultats ont montré que le rendement de transport est plus élevé dans la MLS que dans la MPP.

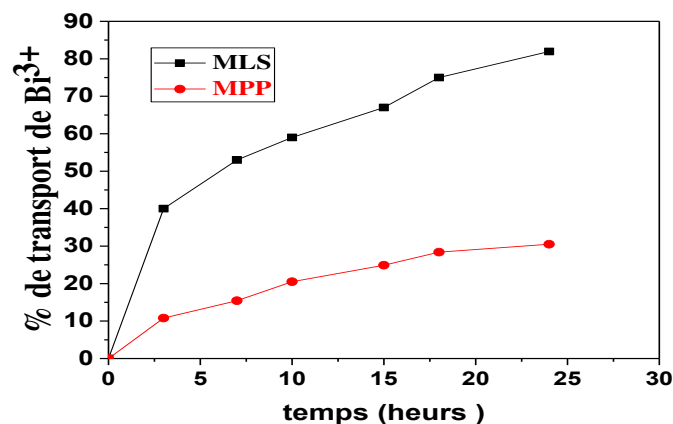


Figure IV.21: Variation de la concentration de Bi(III) dans la phase(II) en fonction du temps à travers les deux types de membrane.  $[\text{Bi}^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{EDTA}] = 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{Aliquat 336}] = 10^{-2} \text{ M}$ .

# **Conclusion générale**

## **Conclusion générale**

L'objectif du travail entrepris dans ce mémoire de master est l'étude de l'extraction liquide-liquide et du transport à travers les membranes d'affinités du bismuth (III). Deux liquides ioniques ont été utilisés, le trioctyméthyl ammonium salicylate (TOMAS) et le chlorure de trioctylméthyl ammonium (Aliquat 336) en tant qu'agents d'extraction et de transport.

Nous avons préparé le liquide ionique, le TOMAS que nous avons caractérisé par différentes méthodes d'analyses (mesure de densité, IR, RMN et analyse élémentaire).

Les propriétés extractives du TOMAS et de l'Aliquat 336 vis à vis des ions de Bi(III) à partir d'un milieu fortement acide ont été par la suite explorées. L'influence de certains paramètres régissant le processus de l'extraction, tels que la concentration de l'extractant, la concentration initiale en Bi(III) dans la solution à traiter et la nature de la phase aqueuse, a été étudiée. Les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes:

Les différentes analyses physico chimiques ont montré que le produit final de la synthèse correspond bien à la molécule de TOMAS recherchée.

Les expériences d'extraction par solvant du bismuth effectuées ont montré que les deux liquides ioniques TOMAS et Aliquat 336 sont très sélectifs vis à vis de l'extraction de ce métal et une cinétique d'extraction très rapide. Le bismuth est extrait en phase organique avec un pourcentage 97 %.

Les expériences de transport ont montré que l'extraction du bismuth se fait sous la forme anionique  $\text{BiCl}_4^-$  et transporté sous forme d'une paire d'ions  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7)_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{BiCl}_4^-$  à travers les deux types de membranes MLS et MPP et il est quantitatif.

Des études comparatives de l'efficacité du transport de Bi(III) à travers les membranes MLS et MPP réalisées avec l'Aliquat et TOMAS, comme transporteurs dans les mêmes conditions expérimentales, ont révélé que le rendement de transport est plus élevé dans la MLS que dans la MPP. Les deux types de membranes présentent une bonne stabilité après plusieurs cycles de transport.

# **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

- [1] R. Mohan, *Nature Chem* 2, 336 ,(2010).
- [2] E. Sandness, M.E. Williams, U. Bertocci, M. D. VAudin, G. R. Stafford, *Electrochim. Acta.*, 52, (2007), 6221.
- [3] H. J. M. Bowen, *Environmental chemistry of the elements*; Academic Press, (1979).
- [4] C. C. Chang, S. J. Jiang, *Anal Chim Ac*, 353, (1997), 173-180.
- [5] C. S. Chen, S. J. Jiang, *Spectrochim Ac B*, 51, (1996), 1813-1821.
- [6] M. C. Jung, I. Thornton, H. T. Chon. *Sci Tot Environ*, 295, (2002), 81-89.
- [7] X. Li, I. Thornton, *Arsenic, Environ Geochem Health*, 15(2/3), (1993), 135- 144.
- [8] S. Antoniotti, E. Duñach, *Utilisations récentes de dérivés du bismuth en synthèse organique. Comptes Rendus Chimie*, 7(6-7), (2004), 679-688.
- [9] A. Slikkerveer, F.A. de Wolff, *Pharmacokinetics and toxicity of bismuth compounds. Med Toxicol Adverse Drug Exp*, 4(5), (1989), 303-323.
- [10] V. Supino-Viterbo, C. Sicard, M. Risvegliato, G. Rancurel, A. Buge, *Toxic encephalopathy due to ingestion of bismuth salts: clinical and EEG studies of 45 patients. J Neurol Neurosurg Psychiatry*, 40 (8), (1977), 748-752.
- [11] M. Stoltenberg, J-A.Hogenhuis, J-J.Hauw, G. Danscher, *Autometallographic, Journal of Neuropathology & Experimental Neurology*, 60(7), (2001), 705-710.
- [12] R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluorine Chem*, 105, (2000), 221-227.
- [13] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, (2003).
- [14] W. A. Herrmann, C. Koecher, L. J. Goossen, G. R. J. Artus, *J. Chem. Eur*, 2, (1996), 1627-1636.
- [15] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. Rasheed, *Inorg. Chem*, 43, (2004), 3447-3452.
- [16] Z. Fei, W. H. Ang, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *J. Chem. Eur*, 12, (2006), 4014-4020.
- [17] H. Itoh, K. Naka, Y. J. Am. Chujo, *Chem. Soc*, 126, (2004), 3026-3027.
- [18] Z. Fei, D. Kuang, D. Zhao, C. Klein, W. H. Ang, S. M. Zakeeruddin, M. Graetzel, P. J. Dyson, *Inorg. Chem*, 45, (2006), 10407-10409.
- [19] Z. Fei, D. Zhao, R. Scopelliti, P. J Dyson, *Organometallics*, 23, (2004), 1622- 1628.
- [20] D. Zhao, Z. Fei, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Inorg. Chem*, 43, (2004), 2197-2205.

- [21] C. Baudequin, D. Bregeon, J. Levillain, F. Guillen, J.-C. Plaquévent, A.-C. Gaumont, *Tetrahedron Asym*, 16, (2005), 3921-3945.
- [22] K. Fukumoto, H. Ohno, *Chem. Comm*, (2006), 3081-3083.
- [23] Y. Yoshida, O. Baba, G. J. Saito, *Phys. Chem. B*, 111, (2007), 4742-4749.
- [24] C. Bibal, C. C. Santini, Y. Chauvin, Olivier-Bourbigou, H.; Vallée, C. In *PCT Int. Appl.*; IFP: France, 04, 935, (2007), 20.
- [25] D. R. Mac Farlane, J. M. Pringle, K. M. Johansson, S. A. Forsyth, M. Forsyth, *Chem. Comm.* (2006), 1905-1917.
- [26] H. Olivier-Bourbigou, C. Vallee, In *Multiphase Homogeneous Catalysis*; WileyVCH: Weinheim, 2, (2005), 413-431.
- [27] J. S. Wilkes, Properties of ionic liquid solvents for catalysis, 1. *Mol. Catal. A: Chem.*, 214, (2004), 11-17.
- [28] S. Pandey, *Analytica Chimica Acta*, 556, (2006), 38-45.
- [29] A. Balducci, F. Soavi, M. Mastragostino, *Applied Physics A*, 82, (2006), 627-632.
- [30] H. Ohno, "Electrochemical Aspects of Ionic Liquids." Wiley-Interscience, New York, (2005).
- [31] T. Biedron, P. Kubisa, *Polymer International*, 52, (2003), 1584-1588.
- [32] S. C. Hubbard, P. B. Jones, *Tetrahedron*, 61, (2005), 7425-7430.
- [33] S. Chowdhury, R. S. Mohan, L. Janet Scott, *Tetrahedron*, 63, (2007), 2363-2389.
- [34] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Applied Catalysis A: General*, 373, (2010), 1- 56.
- [35] J. Lu, F. Yana, J. Texter. *Progress in Polymer Science*, 34, (2009), 431-448.
- [36] F. Colin Poole, K. Salwa, *Journal of Chromatography A*, 1217, (2010), 2268-2286.
- [37] N. Jain, A. Kumar, S. Chauhan, S. M. S. Chauhan. *Tetrahedron*, 61, (2005), 1015-1060.
- [38] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Fifthed John Wiley and Sons, (1988).
- [39] A. B. Idrissi, Thèse Doctorat en Sciences des Agro-ressources, Université Toulouse, France, (2006).
- [40] G.M. Ritcey, A.W. Ashbrook, Elsevier, Tome I, (1984).
- [41] G. Charlot, « Chimie Analytique Quantitative », Tome I, Ed. Masson, (1974).
- [42] A. Sahmouneet L. Mitiche, *Annali di Chimica*, 94(12), (2004), 929-938.
- [43] L. Mitiche, A. Sahmoune, M. Lounaci, *J. Soc. Alger. Chim.*, 14(2), (2004), 171-179.

- [44] T. SEKINE and N. Ihara, Department of Chemistry, Science University of Tokyo, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo (Received April 7, (1971).
- [45] B. Gajda and W. Apostoluk, Department of Metallurgy and Material Engineering, Technical University of Czestochowa, ArmiiKrajowej 19, 42-200 Czestochowa, Poland, (2001).
- [46] W. C. Babcock, R. W. Baker, E. D. Lachapelle et K. L. Smith, *J. Mem. Sci.*, 7(1), (1980), 89-100.
- [47] R. W. Baker, M. E. Tuttle, D. J. Kelly et H. K. Lonsdale, (Coupled transport membranes I. Copper separations), *J. Mem. Sci.*, 2, (1977), 213-233.
- [48] P. R. Danesi, R. Chiarizia, A. Catstagnola, *J. Mem. Sci.*, 14(2), (1983), 161-174.
- [49] H. Strathmann, L. Giorno, E. Diorlo, Institute on membrane technology, Roma (2006).
- [50] A. H. Blitz-Raith, R. Paimin, R. W. Cattrall, S.D. Kolev, *Talanta*, 71, (2007), 419-423.
- [51] D. Wang, R.W. Cattrall, J. Li, M.I.G.S. Almeida, G.W. Stevens, S.D. Kolev, *J. Membr. Sci.*, 542, (2017), 272–279.
- [52] C. Kozłowski and W. Walkowiak, *J.Memb.Sci.*, 266 ,(2005), 143-150.
- [53] Long D. Nghiema, P. Mornane, Ian D. Potter, J. M. Perera, R. W. Cattrall, S. D. Kolev, *J. Mem. Sci.*, 281, (2006), 7-41.
- [54] S. P. Kusumocahyo, T. Kanamori, K. Sumaru, S. Aomatsu, H. Matasuyama, M. Teramoto, T. Shinbo, *J. Mem. Sci.*, 244(1-2), (2004), 251- 257.
- [55] K. M. White, B. D. Smith, P.J. Duggan, S. L. Sheahan, E. M. Tyndall, *J. Membr. Sci.*, 194(2), (2001), 165-175.
- [56] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, E. Drioli, *Journal of Membrane Science*, 228 ,(2004), 149-157.
- [57] B. Mokhtari, K. Pourabdollah, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23(4), (2005), 641-645.
- [58] S. S. Madaeni, H. R. K. Zand, H. R. K, *Chemical Engineering & Technology*, 28 (8), (2005), 892-898.
- [59] J.Macanás, D. N. Muraviev, M. Oleinikova , M. Muñoz. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 24(4), (2006), 565-587.
- [60] L. A. Santiago-Santiago, J. A. Reyes-Aguilera, M. P. Gonzalez, D. Cholico-Gonzalez, M. Avila-Rodríguez, *Engineering Chemistry Research*, 51 (46), (2012), 15184-15192.

- [61] D. Kazemia, M. R. Yaftiana, S. D. Kolevb., *Reactive and Functional Polymers* 164, (2021), 104935.
- [62] G. Elias, S. Díez, C. Fontàs, *Journal of Hazardous Materials*, 371, (2019), 316-32.
- [63] Y. Yamini, M. Chaloosi, H. Ebrahimzadeh, *Separation and Purification Technology* 28(1), (2002), 43-51.
- [64] V. M. Egorov, D. I. Djigailo, D. S. Momotenko, D. V. Chernyshov, I. I. Torocheshnikova, S. V. Smirnova, et I. V. Pletnev. *Talanta*, 80(3), (2010), 1177-1182.
- [65] V. M. Egorov, Svetlana V. Smirnova, Igor V. Pletnev, *Separation and Purification Technology*, 63, (2008), 710-715.
- [66] S. V. Smirnova, T. O. Samarina, I. V. Pletnev, *The Royal Society of Chemistry*, (2015).
- [67] A. El Bachiri, A. Hagége and M. Burgard, *J. Mem. Sci.*, 121, (1996), 159-168.
- [68] M. Sugiura, *Sep. Sci. Technol.*, 28, (1993), 1153-1463.