

N° d'ordre: 01/2006-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE D'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
<< HOUARI BOUMEDIEN >>
FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En : CHIMIE

Spécialité : Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques

Par : **BAYOU NAIMA**

Sujet

**TRANSPORT DE L'URANIUM ET DU MOLYBDENE A
TRAVERS DEUX TYPES DE MEMBRANES ; LES
MEMBRANES LIQUIDES SUPPORTEES (MLS) ET LES
MEMBRANES A SITES FIXES (MSF).
APPLICATION A LA SEPARATION**

Soutenu publiquement le : 16 / 03 /2006, devant le jury composé de :

Mr. Y. BADJAH HADJ AHMED, Professeur à l'USTHB

Mr. H. KERDJOU DJ, Professeur à l'USTHB

Mme. A. GUEHRIA-LAIDOU DI, Professeur à l'USTHB

Mr. D.E. HADJ BOUSSAAD, Professeur à L'USD BLIDA

Mme. B. BOUTEMEUR, Maître de Conférences à l'USTHB

Président

Directeur de thèse

Examinatrice

Examineur

Examinatrice

Dédicaces

*Avec les sentiments de la plus profonde
humilité je dédie ce travail*

A mes très chers parents.

A mon mari Samir.

A mon frère Ahmed

A mes sœurs.

A toute ma famille et ma belle famille.

A tous mes amis (es) et collègues.

Remerciements

Ce travail a été effectué à la division réacteur du Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND) et au Laboratoire d'Hydrométallurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire (LHCIM) de la faculté de Chimie (USTHB) sous la direction scientifique de Monsieur le Professeur HACENE KERDJOUDJ que je tiens à remercier pour m'avoir accueilli dans son équipe. Son attention et ses recommandations mesurées, m'ont permis de mener à bien ces recherches. Sa gentillesse et ses encouragements ont été les clés de la construction de ce mémoire.

Monsieur le Professeur Y. BADJAH HADJ AHMED (Professeur à l'USTHB) me fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Qu'il trouve ici la preuve de ma respectueuse gratitude.

Je remercie chaleureusement Madame A. GUEHRIA-LAIDOUDI (Professeur à l'USTHB) pour avoir pris part au jury de soutenance.

Je remercie Monsieur D. E. HADJ BOUSSAAD (Professeur à l'USD Blida) pour l'honneur qu'il m'a fait d'examiner ce mémoire.

Mes remerciements vont également à Madame B. BOUTEMEUR (Maître de Conférences à l'USTHB) qui a accepté de juger ce travail, ses conseils et critiques seront sans aucun doute d'un grand apport scientifique.

Je tiens à exprimer aussi ma profonde reconnaissance à Monsieur O. AROUS (Chargé de recherche au CRAPC) qui m'a toujours soutenu et encouragé, ses conseils et sa grande disponibilité m'ont aidé efficacement pour la réalisation de ce travail.

Je remercie chaleureusement l'ensemble du personnel du Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND), qui m'ont ouvert leurs portes; en particulier Monsieur B. GUEDIOURA (directeur de la division réacteur). J'associe à ces remerciements Messieurs R. LAARBI, A. DJENNANE, M. IZZEROUKEN et Melle Z. LAMARI ainsi que tous mes collègues de départements des radio-isotopes (DRP) et mes collaborateurs du LHCIM.

SOMMAIRE



INTRODUCTION GENERALE.....	2
<u>PARTIE A</u> : Les membranes liquides supportée.....	4
CHAPITRE A.I : Le trioctylphosphine oxyde extractant de l'uranium.....	5
A.I.1. Introduction.....	6
A.I.2. Synthèse de trioctylphosphine oxyde.....	7
A.I.3. Propriétés complexante et mécanisme d'extraction du TOPO.....	9
A.I.4. Les applications de TOPO pour l'extraction des métaux.....	10
CHAPITRE A.II : Généralités sur les procédés membranaires.....	12
A.II.1. Introduction.....	13
A.II.2. Définition.....	13
A.II.3. Les procédés membranaires et leurs principe de fonctionnement.....	14
A.II.3.1. Les procédés électromembranaires.....	16
A.II.3.1.1. L'électrodialyse.....	16
A.II.3.1.2. L'électro-électrodialyse.....	17
A.II.3.2. Les procédés membranaires.....	18
A.II.3.2.1. La dialyse.....	18
A.II.3.2.2. La dialyse de Donnan.....	19
A.II.3.3. Les procédés baromembranaires.....	19
A.II.3.3.1. La microfiltration.....	19
A.II.3.3.2. L'ultrafiltration.....	19
A.II.3.3.3. L'osmose inverse.....	21
A.II.3.4. Les procédés thermomembranaires.....	22
A.II.4. Les membranes liquides.....	22
A.II.4.1. Définition.....	22
A.II.4.2. Types de membranes liquides.....	22
A.II.4.2.1. La membrane liquide émulsionnée MLE.....	23
A.II.4.2.2. La membrane liquide supportée.....	24
A.II.4.2.2.1. Définition.....	24
CHAPITRE A.III : Le transport facilité de U (VI) et du Mo (VI) à travers les MLS contenant le TOPO.....	26
A.III.1 Méthodes expérimentales.....	27
A.III.1.1 La cellule de transport.....	27
A.III.1.2. Choix de la membrane.....	28
A.III.1.3. Les solutions.....	29
A.III.1.4. Analyse.....	29
A.III.2. Résultats et discussion.....	29
A.III.2.1. Influence de la concentration en métal.....	30
A.III.2.2. Influence de la concentration du transporteur.....	31
A.III.2.3. L'influence du temps d'imprégnation du support.....	32
A.III.2.4. Application de la MLS au transport de l'uranium et de molybdène.....	35
A.II.2.5. Expression de la perméabilité P.....	38
A.III.2.6. Application à la séparation uranium – molybdène.....	40
A.III.2.7. Etude de la stabilité de la MLS.....	41
A.III.2.8. Conclusion.....	41

<u>PARTIE B : MEMBRANES A SITES FIXES (MSF)</u>	43
CHAPITRE B.I : Elaboration et caractérisation des MSF contenant le TOPO	44
B.I.1. Position de problème et travaux antérieurs.....	45
B.I.2. Partie expérimentale.....	47
B.I.2.1. Produits.....	47
B.I.2.2. Elaboration des membranes.....	47
B.I.3. Résultats et discussion.....	48
B.I.3.1. Caractéristiques physico- chimique des membranes.....	48
BI.3.2. Electrolyte fixé et électrolyte sorbé.....	50
B.I.3.3. Caractérisation structurales des membranes.....	51
B.I.3.3.1. Analyse des surfaces de la MSF au microscope électronique à balayage MEB.....	51
B.I.3.3.2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier	53
B.I.3.3.3. Diffraction des rayons X.....	58
B.I.3.4. Conclusion.....	61
CHAPITRE B.II : transport de l'uranium et du molybdène à travers les MSF..	62
B.II.1. Introduction.....	63
B.II.2. Mécanisme de transport à travers les membranes à sites complexants fixes	63
B.II.2.1. Mécanisme de transport par diffusion de transporteur.....	63
B.II.2.2. Mécanisme de transport par saut des ions d'un site moléculaire à un autre.....	64
B.II.3. Résultats et discussion.....	65
B.II.3.1. Effet de la quantité de transporteur dans la membrane.....	65
B.II.3.2. Effet de la concentration en métal.....	67
B.II.3.3. Transport de l'uranium et du molybdène à travers la MSF.....	68
B.II.3.4. Les vitesses de transports.....	68
B.II.3.5. Calcul des perméabilités.....	70
B.II.3.6. Application à la séparation de l'uranium et du molybdène à travers la MSF.....	71
B.II.3.7. Stabilité de la MSF.....	72
B.II.3.8. Etude comparative entre les deux types de membranes utilisées.....	73
CONCLUSION GENERALE	79
BIBLIOGRAPHIE	82
Titres des figures.....	90
Titres des tableaux.....	91

Introduction Générale



Introduction Générale

Depuis quelques décennies, l'extraction liquide-liquide s'est imposée comme procédé économique et efficace dans le domaine d'hydrométallurgie. En se basant sur les progrès réalisés dans ce domaine, de nouveaux procédés ont vu le jour, il s'agit des techniques membranaires (dialyse, électrodialyse, microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, osmose inverse, etc.) considérées comme appartenant à la première génération.

La deuxième génération des procédés à membranes utilise les membranes liquides qui combinent à la fois les avantages de l'extraction liquide-liquide et ceux des procédés de première génération. Les membranes liquides supportées [1] qui feront l'objet de la première partie de notre travail appartiennent à cette génération. Les qualités qui sont à l'origine de leur conception et de leur utilisation sont:

- La sélectivité élevée.
- La possibilité de séparation et de concentration en même temps.
- La réalisation d'une extraction en une seule étape.
- L'obtention de flux de transport importants.

Malgré leurs avantages, les membranes liquides ne sont pas encore appliquées en industrie à cause de leur instabilité ou courte durée de vie du support membranaire (due à la perte de la phase organique qui contient l'extractant [2], formation d'émulsion [3]).

Ces dernières décennies ont vu apparaître de nouveaux matériaux membranaires utilisés pour la purification et la concentration de solutions contenant des ions métalliques. Il s'agit des membranes polymères à inclusion solides appelées aussi membranes à sites complexants fixes [4-5]. Ces membranes dites de troisième génération permettent de lever certains handicaps rencontrés lors de la mise en œuvre des membranes liquides supportées notamment, les pertes de solvant dues au partage de ce dernier avec les phases aqueuses ou à la formation de micelles entraînant une diminution substantielle des flux de transport.

Introduction Générale

Le présent travail s'inscrit dans le cadre d'un double objectif :

- La mise en œuvre de nouveaux matériaux utilisant des transporteurs spécifiques et l'étude de leur comportement lors du transfert sélectif des ions.
- L'élimination du molybdène à partir de solutions uranifères.

Afin de rendre compte des progrès réalisés dans ce domaine par rapport aux membranes liquides supportées, nous avons utilisé ces dernières comme référence pour la mesure des flux de transport et pour apprécier l'efficacité de la séparation.

Notre mémoire comporte deux parties :

Dans la première seront décrites les techniques membranaires, le transporteur utilisé, la mise en évidence d'une membrane liquide supportée contenant le trioctylphosphine oxyde comme transporteur et son application au transport et à la séparation de l'uranium et du molybdène puis l'étude de sa stabilité.

La deuxième partie décrira l'élaboration, la caractérisation physico-chimique des membranes à sites complexants fixes et les propriétés de transport de l'uranium et du molybdène à travers ce type de membranes.

Nous comparerons enfin les résultats obtenus à travers ces deux types de matériaux.

PARTIE A

*Les Membranes Liquides
Supportées (MLS) contenant
le trioctylphosphine oxyde
comme transporteur*

CHAPITRE A.I

*Le trioctylphosphine oxyde
(TOPO) : extractant de l'uranium*

Chapitre A.I

Le Trioctylphosphine Oxyde ; Extractant de l'Uranium

A.I.1. Introduction :

De nos jours la chimie du phosphore offre un large champ d'applications scientifiques et technologiques. Ainsi la production industrielle des organophosphorés s'est largement accrue et diversifiée. La chimie d'un tel composé contenant à la fois le carbone et le phosphore constitue un domaine assez particulier. Le trioctylphosphine oxyde (TOPO) figure parmi les composés organophosphorés les plus utilisés dans l'extraction de métaux. C'est un solide sous forme de cristaux blancs, solubles dans le kérosène, alcool, benzène, hexane, chloroforme et autres mais peu soluble dans l'eau. Ceci est dû à la longueur des radicaux alkyl qui favorise sa solubilité dans des solvants organiques.

Le TOPO est une substance stable qui ne se dégrade pas dans les milieux habituels d'extraction. Aucune décomposition chimique du TOPO n'est observée à température ambiante et cela même pour des temps de contact assez prolongés et son recyclage est rarement requis.

Le trioctylphosphine oxyde de formule chimique $(C_8H_{17})_3 P=O$, sa masse moléculaire est de 386,65 g/mole, sa température de fusion est de 54,5-60° et celle d'ébullition est de 180-205°C à une pression de 133,32 Pa et une densité de 0,88 à T=20°C.

Le TOPO contient 3 chaînes hydrocarbonées qui résultent en symétrie tétraédrique. Son groupe de symétrie est C_{3v} [6].

Le trioctylphosphine oxyde est présenté dans la figure A.I.1 :

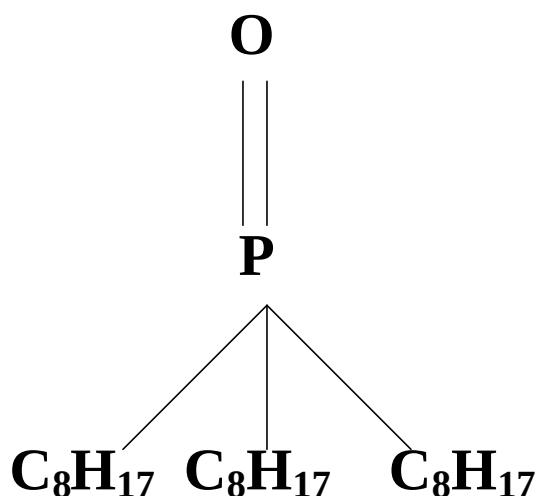


Figure A.I.1: Le trioctylphosphine oxyde (TOPO).

A.I.2. Synthèse de trioctylphosphine oxyde :

Les progrès énormes réalisés dans l'étude des méthodes de synthèse des organophosphorés sont dus à l'importance de leurs applications à l'échelle industrielle notamment dans l'extraction des radioéléments et des métaux en général. Cependant il serait intéressant de présenter quelques méthodes de synthèse du TOPO.

En général, les oxydes de phosphines se forment sous l'action lente de l'air des d'acides oxydants tels que HNO_3 , FeCl_3 ou HgO [7].

Un procédé moins direct mais plus simple, consiste à faire agir sur l'oxychlorure de phosphore POCl_3 un organo métallique selon le mécanisme suivant: [8]



Les phosphines tertiaires sont obtenues par l'action d'un agent de Grignard sur un phosphore trichloré selon la réaction suivante :

CHAPITRE A.I : Le trioctylphosphine oxyde; extractant de l'uranium



Le TOPO est un oxyde de phosphine qui peut être aussi obtenu par oxydation d'une phosphine tertiaire par l'oxygène selon la réaction suivante :



Le procédé de synthèse du TOPO à base de POCl_3 est mis en œuvre dans un schéma qui est illustré dans la figure A.I. 2.

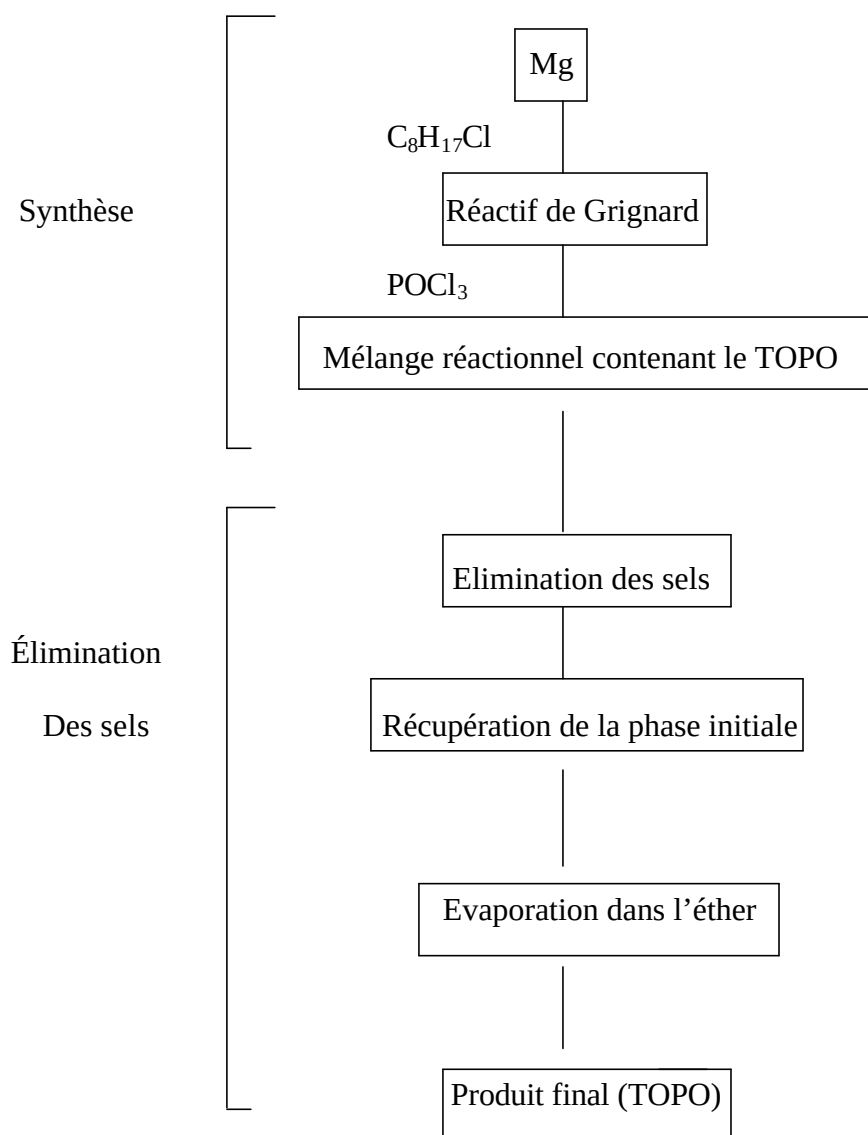


Figure A.I.2: Procédé de synthèse de TOPO à base de POCl_3

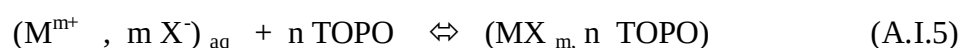
CHAPITRE A.I : Le trioctylphosphine oxyde; extractant de l'uranium

A.I.3. Propriétés complexante et mécanisme d'extraction par le TOPO :

L'utilisation du TOPO à l'échelle industrielle a pris de l'ampleur à partir du début des années 70 où le laboratoire ORNL (Oak Ridg National Laboratry), a développé un procédé de récupération de l'uranium en utilisant le TOPO.

Le trioctylphosphine oxyde est un extractant solvatant possédant un atome d'oxygène susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison de coordination avec certains atomes métalliques. C'est la liaison phosphore oxygène qui prédomine dans ce genre de phénomène. La performance extractive des oxydes de phosphine et du TOPO en particulier est étroitement liée aux propriétés physico-chimiques de l'agent complexant [9]. Autrement dit le TOPO est une substance chimique capable de séparer sélectivement des constituants d'un mélange lorsque les conditions lui sont favorables.

Le pouvoir complexant du TOPO est dû au groupement P=O qui, par le mécanisme de solvation, fixe divers métaux suivant la réaction suivante :



MX_m : représente le sel à extraire dissout dans la phase aqueuse en présence de l'anion X⁻.
n : est le nombre de molécules de TOPO nécessaires à l'extraction d'un seul cation dans la phase organique.

MX_m, n TOPO : est le complexe formé entre le TOPO et le sel extrait dans la phase organique.

A.I.4. Les applications du TOPO :

L'extraction des métaux et autres éléments lourds est le domaine privilégié d'applications du TOPO en hydrométallurgie car ce dernier possède des propriétés extractives intéressantes ce qui a mené beaucoup de chercheurs à porter un grand intérêt à ce genre d'extractant. Le TOPO est utilisé comme un ligand monodentate pour l'extraction des métaux [6,10], il est aussi utilisé comme un ligand auxiliaire pour une extraction par effet de synergie [11].

Parmi les premières applications celles de l'extraction liquide- liquide telles que :

- L'extraction des métaux perchlorate $M(ClO_4)_m$ avec $M = Li(I), Na(I), Mg(II), Ca(II)$ par le TOPO dans l'hexane [12].
- Extraction de U (VI) par le TOPO et le mélange de biphenyl et naphthalène [13].
- Extraction du Cr (VI) par le TOPO [14].
- Extraction du Mn (II), Co (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II) par le TOPO [15].
- Extraction du thorium (Th) [16].
- Extraction par synergie du vanadium (V) par le TOPO et le 3.5 dichlorophenol [17] et aussi par le TOPO et le HTTA [18].
- Extraction de U (VI) par effet synergique du TOPO et de D2EHPA [19].
- Extraction de traces du lithium (Li) dans l'eau de mer utilisant le TTA et le TOPO [20].
- Séparation du thorium (Th) et du cérium (Ce) dans une colonne de gel de silice contenant le TOPO [21].

Ces dernières décennies le TOPO a été employé comme transporteur dans les membranes liquides :

- ? MLE : membranes liquides émulsionnées.
- ? MLS : membranes liquides supportées.
- ? MSF : membranes à sites complexants fixes.

CHAPITRE A.I : Le trioctylphosphine oxyde; extractant de l'uranium

Les principales applications sont :

- Le transport des terres rares à travers une membrane liquide supportée contenant le TOPO et TBP comme transporteurs [22].
- Le transport de l'uranium à travers une membrane liquide émulsionnée contenant (le TOPO comme transporteur, paraffine comme diluant organique et un agent émulsifiant) [23].
- Le transport de l'Or (I) sous forme d'espèces cyanurées en utilisant une fibre creuse comme membrane imprégnée du LIX 79 et du TOPO [24].
- Le transport du Pb (II) utilisant une membrane à sites fixes contenant le TOPO comme transporteur [25].

Le TOPO a été également utilisé pour le développement des électrodes :

- La fabrication d'électrode d'uranium basée sur les extractants commerciaux D2EHPA et TOPO [19], [26-27].
- La préparation d'électrode sélective d'ions pour la détermination du Cr (VI) utilisant une membrane liquide supportée contenant le TOPO [28].
- La préparation d'électrode en Or (l'électrode à film en Or modifié par un film du TOPO).

L'application du TOPO n'est pas limitée en extraction seulement mais son utilisation a connue un grand développement dans la synthèse des monocristaux semiconducteurs [29-30] où le TOPO joue le rôle d'un solvant ; comme exemples :

- La synthèse de monocristaux de CdSe dans un solvant TOPO-HDA-TOP [31].
- L'organisation des particules de colloïdes du platine (Pt) en 2 ou 3 dimensions par le TOPO [32].
- La synthèse de nano particules de cobalt (Co) dans le solvant TOPO [33].
- La préparation des nano particules d'argent (Ag) en utilisant le TOPO comme solvant [34].
- La préparation d'alliage nanocristaux : Fe / Pt [35], Fe [36], Or [37], Pb [38].

CHAPITRE A.II

*Généralités
sur
les procédés membranaires*

Chapitre A. II

Généralités sur les procédés membranaires

A.II.1. Introduction :

Depuis quelques décennies, l'extraction liquide-liquide s'est imposée comme procédé économique et efficace pour le traitement hydrométallurgique de solutions de lixiviation des minerais ou de rejets liquides industriels [39-40].

En ce basant sur les progrès réalisés dans le domaine de l'extraction par solvant, de nouveaux procédés ont vu le jour, il s'agit des techniques membranaires (dialyse, électrodialyse, microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, osmose inverse, etc.) considérées comme appartenant à la première génération [41-43].

Ces techniques utilisent des membranes synthétiques agissant comme paroi semi perméable permettant la mise au point des technologies propres, de systèmes de récupération de recyclage particulièrement élégants et souvent rentables malgré leur coût relativement élevé à l'investissement.

A.II.2. Définition :

La membrane constitue l'élément essentiel du procédé. Elle peut être définie comme une interphase séparant deux milieux liquides ou gazeux et permettant de contrôler de manière spécifique le transfert des constituants d'un milieu à un autre.

La séparation des constituants résulte de la différence entre les vitesses de transport à travers la membrane.

Ces procédés procurent des avantages certains par rapport à leurs concurrents :

- Ils n'entraînent pas de transformation de phase donc peu consommateurs d'énergie.
- Ils ne nécessitent ni régénération ni ajout de réactifs.
- Ils permettent une conception modulaire et automatisée des installations.

Les principaux inconvénients sont liés à la faible cinétique de transfert et à la durée de vie limitée des membranes.

CHAPITRE A.II : Généralités sur les procédés membranaires

Le principe de transport à travers une membrane est illustré dans la figure A.II.1.

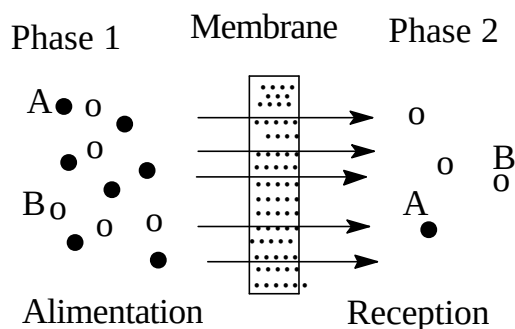


Figure A.II.1 : Principe de transport à travers une membrane.

A.II.3. Les procédés membranaires et leurs principe de fonctionnement :

Les procédés à membrane peuvent être groupé en 4 catégories :

- procédés électro - membranaires.
- procédés membranaires.
- procédés baro - membranaires.
- procédés thermo - membranaires

Le tableau A.II. 1 présente la classification des procédés à membrane selon leur force motrice.

Tableau A.II.1: Classification des procédés membranaires selon leurs force motrice.

Différence de pression	Différence de concentration	Différence de température	Différence de potentiel électrique
-Microfiltration	-Pervaporation	-Thermo-osmose	-Electrodialyse
-Ultrafiltration	-Séparation de gaz	-Distillation	-Electro-osmose
-Hyperfiltration	-Dialyse	membranaire	
-Piezodialyse	-Membrane liquide		

Quelques procédés mettant en oeuvre les membranes, leurs principes de fonctionnement, le mécanisme de transfert ainsi que les applications sont données dans le tableau A.II. 2

Tableau A.II.2 : Les procédés membranaires et leurs applications

Procédés membranaires	Type de membrane	Force motrice	Mode de séparation	Applications
Dialyse	Poreuse et symétrique	Gradient de concentration	Diffusion moléculaire	Récupération d'acides hémodialyse
Dialyse de Donnan	Echangeuse d'ions	Gradient de concentration	Exclusion Donan	Adoucissement de l'eau
Electrodialyse	Echangeuse d'ions	Potentiel électrique	Migration	Dessalement de l'eau
Dissociation électrodialytique de l'eau.	Membrane bipolaire	Potentiel électrique	Migration-exclusion de Donnan	Production de base et d'acides à partir des sels
Microfiltration	Symétrique poreuse $R_p=0.05-5\mu m$	Pression hydrostatique 0.5-4 bar	Filtration (sélection par taille).	Purification de l'eau. stérilisation.
Ultrafiltration	Asymétrique poreuse $R_p=2-10\text{ nm}$	Pression hydrostatique 1-10 bar	Filtration (sélection par taille).	Purification de mélange moléculaire (grosse molécule)
Nanofiltration	Asymétrique poreuse $R_p=1-5\text{ nm}$	Pression hydrostatique 3-20 bar	Filtration (sélection par taille).	Purification de mélange moléculaire (taille faible).
Osmose inverse	Asymétrique type solution – diffusion	Pression hydrostatique 10-100 bar	Mécanisme de diffusion en solution	Dessalement de l'eau de mer

A.II.3.1. Les procédés électromembranaires :

A.II.3.1.1. L'électrodialyse: [44-47]

L'électrodialyse est un procédé membranaire dont la force de transfert est une différence de potentiel électrique; les membranes utilisées sont des conducteurs ioniques dotés d'une perméabilité sélective; il s'agit des membranes échangeuse de cations (MEC) et échangeuse d'anions (MEA). Plus récemment sont apparues les membranes bipolaires constituées d'une phase échangeuse de cation et d'anion, leur propriété est de dissocier l'eau sous l'effet de champ électrique. La solution circulant dans le circuit de dilution s'appauvrit en ions tandis que la solution circulant dans le circuit de concentration s'enrichit en ions (figure A.II.2).

Les électrodes ne participent pas directement au procédé; leur seul rôle est d'assurer l'application de la force de transfert électrique.

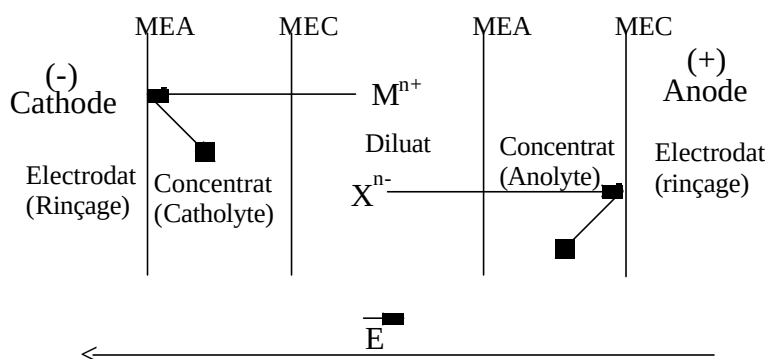


Figure A.II.2 : Principe général de l'électrodialyse.

- L'électrodialyse a été appliquée à l'échelle du laboratoire afin de réaliser :
- ? La séparation d'ions métalliques et la concentration d'acides minéraux [48].
 - ? La déminéralisation des effluents liquides industriels [49]
 - ? L'électrodialyse des solutions obtenues par élution des complexes cyanurées [50]

Celle ci a pénétré dans l'industrie alimentaire [51] avec la déminéralisation de lactosérum qui représente la troisième utilisation à grande échelle.

L'électrodialyse est appliquée aussi à grande échelle pour le dessalement des eaux saumâtres et la production des saumures à partir de l'eau de mer [52].

A.II.3.1.2. L'électro-électrodialyse: [53-56]

Dans ce procédé (figure A.II.3), le principe de l'électrodialyse est combiné à celui de l'électrolyse en associant les phénomènes aux électrodes.

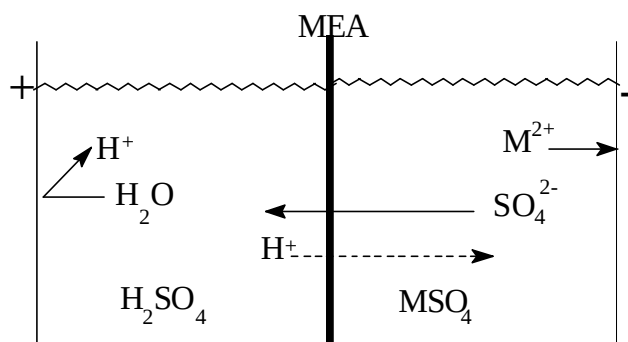


Figure A.II.3: Electro-électrodialyse d'une solution de sulfate de métal.

A.II.3.2. Les procédés membranaires :

A.II.3.2.1. La dialyse: [47], [57]

Il s'agit d'une diffusion moléculaire qui permet de transférer sélectivement une espèce chimique à travers une membrane poreuse symétrique, d'une épaisseur entre 10-100 μm [58] sous l'effet d'un gradient de concentration. La figure A.II.4 montre le principe de la dialyse :

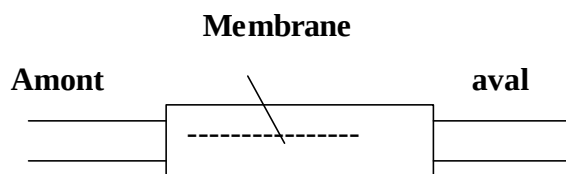


Figure A.II.4 : Principe de la dialyse. [58]

Parmi les applications industrielles de la dialyse on peut citer :

- La récupération de NaOH (I) dans les effluents industriels.
- La réduction d'alcool existant dans la bière.
- L'application médicale: hémodialyse.

A.II.3.2.2. La dialyse de Donnan : [44]

Il s'agit d'une diffusion ionique croisée qui permet de transférer sélectivement une espèce chimique ionique à travers une membrane échangeuse d'ions sous l'effet d'une différence de potentiel chimique ou électrochimique. La mise en oeuvre de tel procédé nécessite la superposition de deux phases liquides en incorporant la membrane entre elles.

A.II.3.3. Les procédés baromembranaires: [58]

Ces processus sont utilisés pour la concentration et purification des solutions diluées. Leur principe de fonctionnement est illustré dans la figure A.II.5.

A.II.3.3.1. La microfiltration : [42], [58]

La microfiltration peut être définie comme un procédé de séparation solide –liquide qui met en œuvre des membranes dont le diamètre des pores est compris entre 0.05-10 μm et son épaisseur est de 10-150 μm . Ces dernières peuvent être préparées à base de composé organique (polymère tel que polypropylène, polytetrafluoroethylene PTEF) ou inorganique

CHAPITRE A.II : Généralités sur les procédés membranaires

(céramique tel que Al_2O_3 , ZrO_2). Ce procédé permet la rétention des particules en suspension, des bactéries et indirectement des colloïdes et de fixation de certains ions après fixation de ses derniers sur des plus grosses particules obtenues par complexation. Parmi les principales applications de la microfiltration on peut citer :

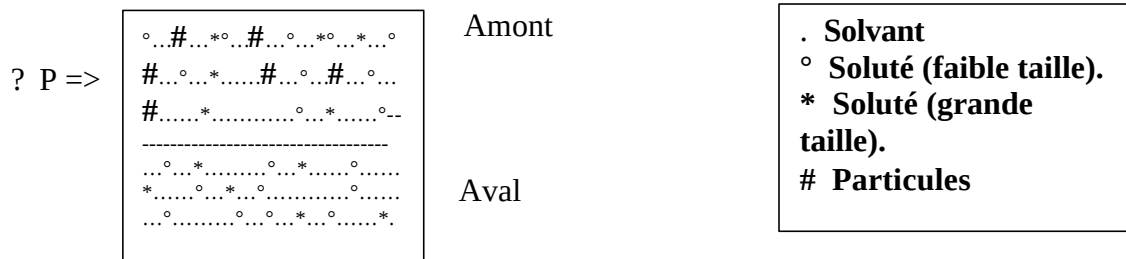
- La clarification des jus de fruit, du vin et de la bière [58].
- La séparation d'émulsion eau-huile.

A.II.3.3.2. L'ultrafiltration : [58], [42]

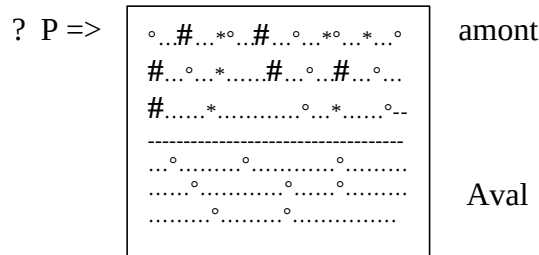
Cette technique utilise des membranes microporeuses dont les diamètres des pores sont compris entre 1 et 100 nm d'une épaisseur de 150 μm . Ces dernières sont préparées à base de polymères (polysulphone, polyamide aliphatique...) par la technique d'inversion de phase. De telles membranes laissent passer les petites molécules (eau, sel) et arrêtent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes). La pression appliquée au dessus de la membrane sert uniquement à vaincre la perte de charge qui freine le passage de l'eau et de petites molécules. Elle est utilisée dans l'agroalimentaire, les textiles et la pharmacie. Comme exemples on peut citer :

- La concentration de solutions macromoléculaires (protéines, polysaccharides, polymères Variés),
- L'élimination de macrosolutés présents dans les effluents ou dans l'eau à usage domestique,
- L'application dans la fabrication des produits laitiers (lait, fromage).

La microfiltration



L'ultrafiltration



L'osmose inverse

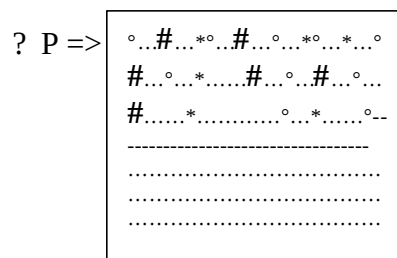


Figure A.II.5: Représentation schématique de la microfiltration, de l'ultrafiltration et de l'osmose inverse.

A.II.3.3.3. L'osmose inverse : [59]

L'osmose inverse utilise des membranes denses qui laissent passer le solvant et arrêtent tout les sels et ceci en appliquant une pression supérieure à la pression osmotique de la solution à traiter. Cette technique est utilisée pour la production d'eau potable à partir d'eau saline. Elle est aussi utilisée comme moyen de concentration de produits agroalimentaires comme le lait et les jus de fruits.

Un schéma récapitulatif des techniques de séparation par membranes et leur position en fonction de la taille des particules retenues est représenté dans la figure A.II.6.

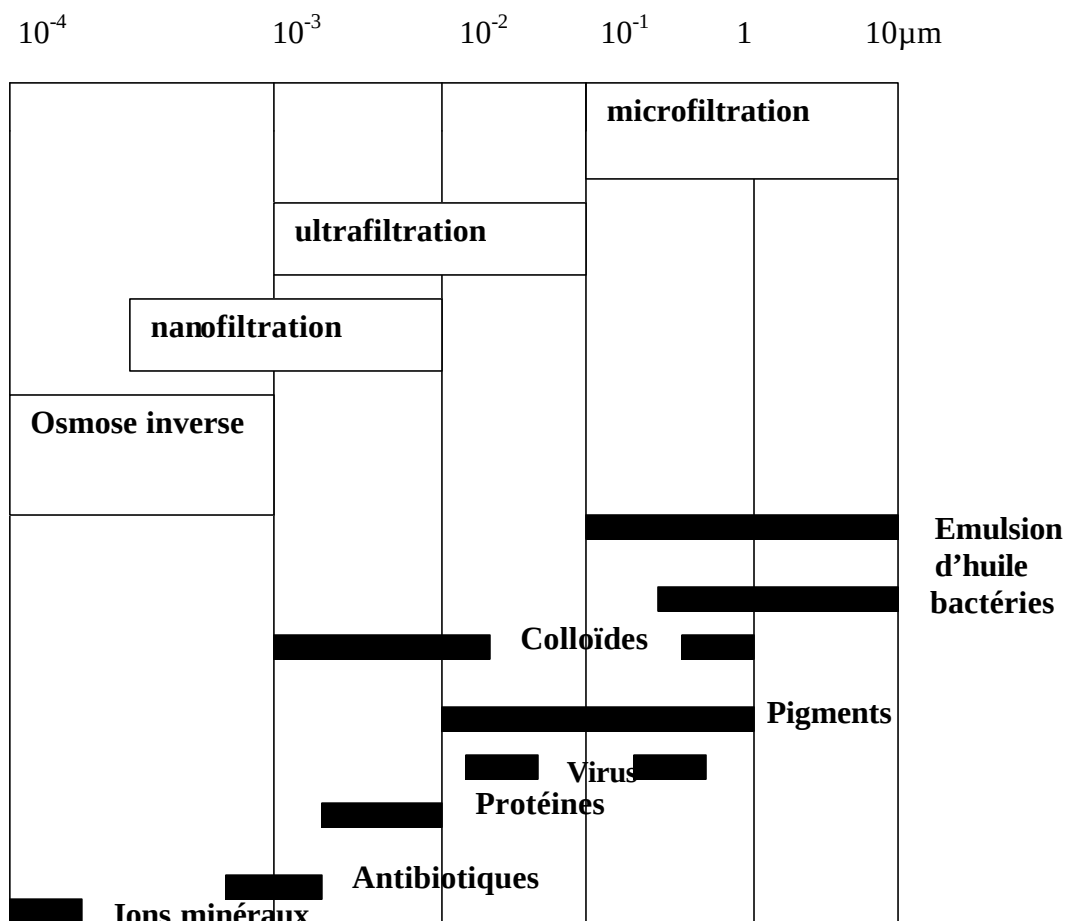


Figure A.II.6 : Position des techniques de séparation par membrane en fonction de la taille des particules retenues. [42]

A.II.3.4. Les procédés thermomembranaires :

Quand la membrane sépare deux phases maintenues à des températures différentes, il se produit alors un transfert de chaleur de la face à haute température vers la face à basse température. En plus de ce flux il peut se produire un transfert de matière. Parmi ces procédés la distillation par membrane [59-60] où deux liquides (solutions) portés à des températures différentes sont séparés par une membrane poreuse dont le diamètre des pores

est compris entre 0.2-1.1 μm et son épaisseur est de 20 à 100 μm . La plupart de ces membranes sont préparées à base de polypropylène ou polytetrafluoroéthylène.

Les solutions ne doivent pas mouiller la membrane si non les pores seront remplis.

Cela implique qu' une membrane hydrophobe poreuse non mouillée doit être utilisée dans le cas des solutions aqueuses. Les principales applications de ce procédé sont [58]:

- La production d'eau pure.
- Le dessalement de l'eau de mer.

A.II.4. Les membranes liquides :

A.II.4.1. Définition :

Une membrane liquide se définit comme une phase organique non miscible à l'eau, séparant deux milieux aqueux et permettant le passage de certaines espèces chimiques d'une phase d'alimentation vers une phase réceptrice (entités présentes dans la membrane sont électriquement neutres).

A.II.4.2. Types de membranes liquides :

Parmi les membranes liquides les plus utilisées; les membranes liquides supportées et les membranes liquides émulsionnées.

La figure A.II.7 illustre les deux types de membranes [61]

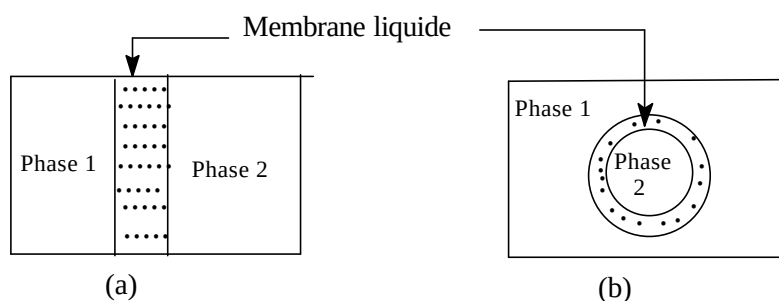


Figure A.II.7: Schéma d'une (a) Membrane liquide supportée (MLS) (b) Membrane liquide émulsionnée (MLE).

A.II.4.2.1. La membrane liquide émulsionnée MLE:

Ce type de membrane est préparé selon le schéma présenté dans la figure A.II.8

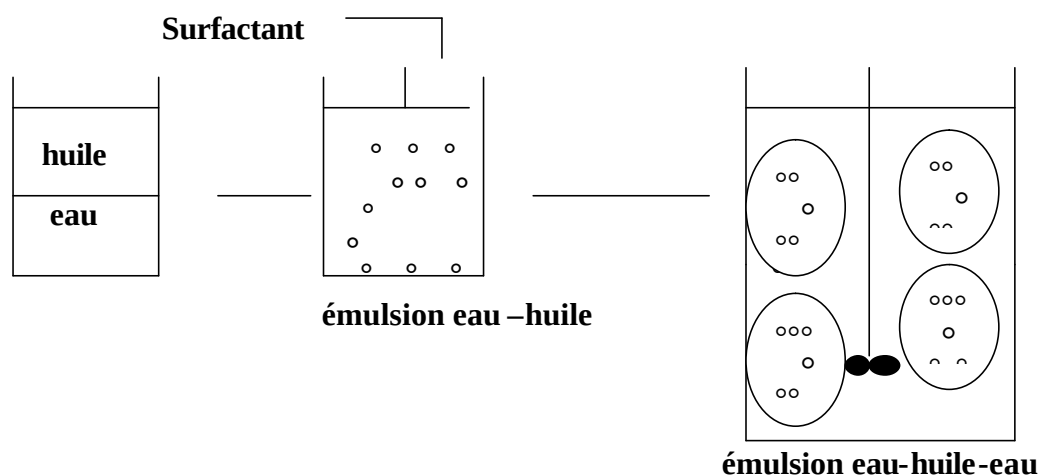


Figure A.II.8 : Préparation d'une membrane liquide émulsionnée.

La membrane liquide émulsionnée est une membrane non poreuse d'épaisseur de 0.1-1 μm . L'émulsion formée prend des valeurs de diamètre compris entre 0.5-10 μm [59].

Le transport à travers cette membrane se fait sous l'effet de la différence de concentration.

Les principales applications de ce type de membrane sont :

- extraction d'uranium par MLE contenant le TOPO [23], [62],
- extraction d'uranium par MLE contenant l'Aliquat-336 [63-64].

A.II.4.2.2. La membrane liquide supportée :

Durant ces dernières années les membranes liquides supportées sont apparues comme nouveau procédé membranaire très intéressant pour le traitement hydrométallurgique des solutions diluées [65-66], [46]; car elles combinent les avantages de l'extraction liquide - liquide et ceux des processus membranaires (électrodialyse, ultrafiltration, etc...)

Les qualités qui sont à l'origine du regain d'intérêt pour ce type de membranes sont :

- La sélectivité élevée,

CHAPITRE A.II : Généralités sur les procédés membranaires

- Le transport sélectif d'ions métalliques de la phase d'alimentation vers la phase de réception,
- La faible consommation d'énergie pour des potentiels élevés,
- Possibilité de séparation et de concentration en même temps,
- Le traitement des solutions diluées,
- La réalisation d'une extraction en une seule étape,
- La récupération quantitative (transport contre le gradient de concentration de l'espèce récupérée),
 - Volume de phase organique réduit,
- L'emploi d'extractants hautement élaborés et spécifiques,
- La faible consommation d'extractant,
- Facteur de séparation élevé en un seul étage,
- Pertes par évaporation réduites.

A.II.4.2.2.1. Définition :

La membrane liquide supportée est un film microporeux hydrophobe imprégné dans une phase organique constitué d'un extractant dissous dans un solvant, cette phase est retenue dans les pores du support hydrophobe grâce aux tensions superficielles et au phénomène de capillarité.

Cette membrane est ensuite incorporée entre les deux phases aqueuses (amont, aval) (figure A.II.9). L'épaisseur de ces membranes est comprise entre 20 et 150 μm . La force motrice responsable sur le transport est la différence entre les concentrations.

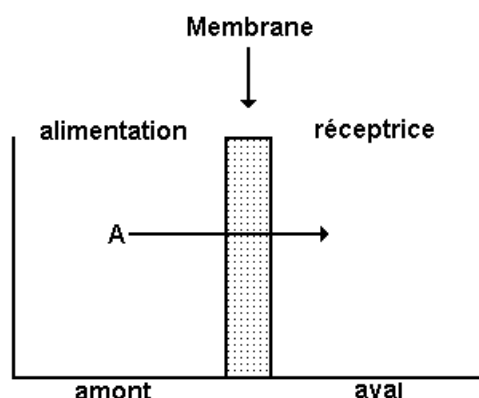


Figure A.II.9: Transport d'ions métalliques à travers la membrane liquide supportée.

Les supports les plus utilisés sont des films de polypropylène qui présentent des qualités requises (hydrophobie et résistance chimique). Ces derniers peuvent être de type Celgard ou Accurel, de différentes caractéristiques physiques.

Les caractéristiques de quelques supports sont données dans le tableau A.II.3

Tableau A.II. 3: Caractéristiques de quelques supports membranaires.

support	Porosité (%)	Dimension des pores (μm)	Epaisseur (μm)
Celgard 2500	45	0.04	25
Celgard 2400	38	0.02	25
Celgard 2402	38	0.02	50
Acurel	69	0.10	75-100

Les principales applications des membranes liquides supportées sont :

- L'extraction de l'uranium par une MLS contenant le TOPO et le D2EHPA [67],
- Le transport d'argent, de cuivre et de zinc [68-71],
- L'extraction de l'or sous forme de $\text{Au}(\text{Tu})^{2+}$ [72],
- Le transport de plutonium à travers une MLS contenant le D2EHPA [73],
- L'extraction de nickel [74].

CHAPITRE A.III

*Transport de l'uranium et du molybdène
à travers une membrane liquide supportée (MLS)
contenant le trioctylphosphine oxyde (TOPO)
comme transporteur*

Chapitre A .III

Transport facilité de l'Uranium et du Molybdène à travers les Membranes Liquides Supportées contenant le Trioctylphosphine oxyde

A.III.1. Méthodes expérimentales

A.III.1.1. La cellule de transport :

La cellule de transport utilisée dans toutes nos expériences est représentée sur la figure A.III.1; elle est constituée de :

- (1) *deux compartiments en téflon de 50 ml chacun.
- (2) *deux moteurs synchrones reliés à des générateurs de courant de tension réglable.
- (3)*deux agitateurs en baguettes de verre.
- (4) *quatre tiges filetées assurant le serrage des demi cellules et un support microporeux

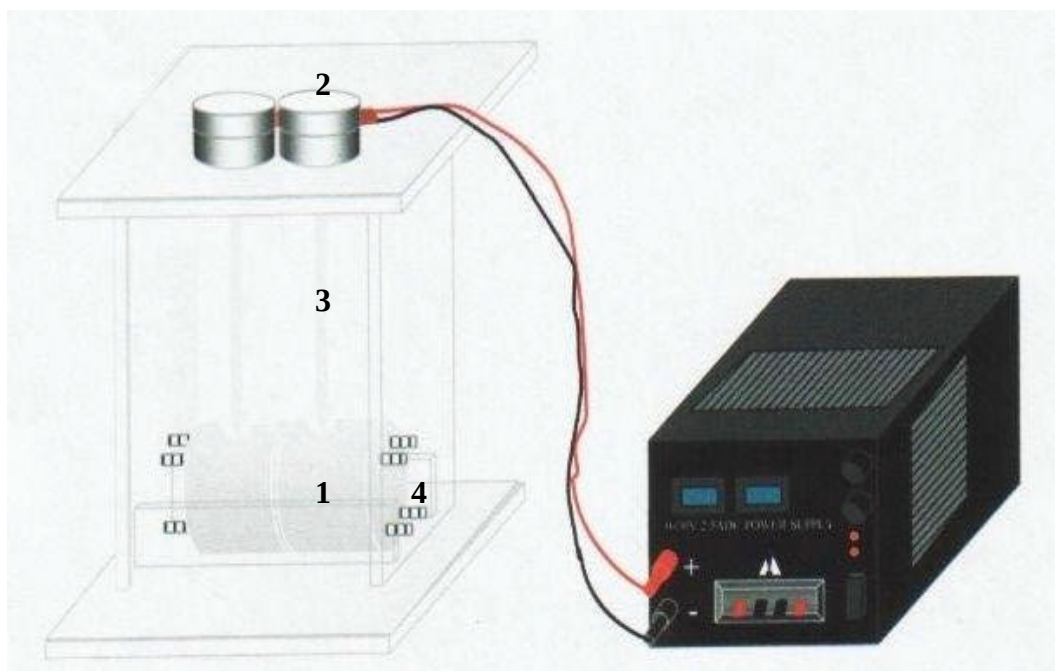


Figure A.III.1: La cellule de transport

La figure A.III.2 montre en détail la partie essentiel de la cellule (le placement de la membrane entre les deux demi cellules.

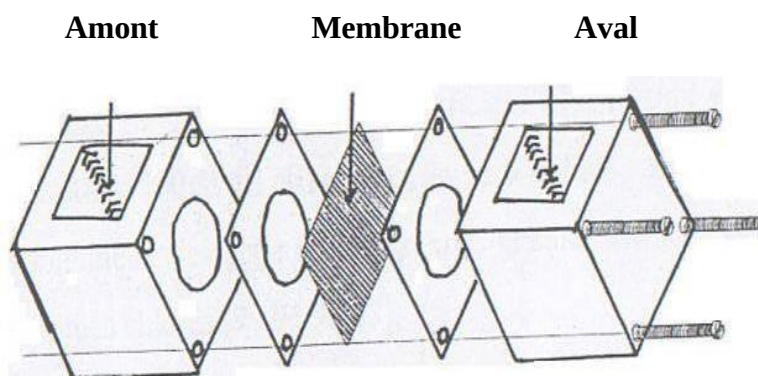


Figure A.III.2: Schéma détaillé de la cellule de transport.

A.III.1.2.Choix de la membrane:

Les éléments essentiels constituant la membrane sont le support, le solvant et le transporteur choisi selon le but d'utilisation de la membrane liquide supportée.

- Le choix de support est lié à la nature des ions à transporter ; il doit être chimiquement inerte et parfaitement hydrophobe [75,76].

Le support utilisé au cours de ce travail est un film de type polypropylène (Celgard 2500 la plus poreuse et la moins épaisse), il a été choisi en se basant sur les résultats des travaux effectués dans notre laboratoire où des flux de transport intéressants ont été obtenus comparativement aux flux trouvés lors de l'utilisation d'autres supports tel que (Celgard 2400, Celgard 2402, Accurel) appliqué pour un autre système [44], [61], [77].

- Le transporteur doit présenter :

- * Un faible partage entre l'eau et le solvant organique.
- * Il doit être hydrophobe pour éviter sa pénétration vers les phases aqueuses [78].
- * Il peut être neutre ou chargé [79], il peut être acide ou basique [61]
- * Il doit donner des complexes très stables avec l'ion à transporter [44]

CHAPITRE A. III : Transport facilité de U (VI) et Mo (VI) à travers les MLS

- L'extractant utilisé est le TOPO qui est neutre, basique et son pouvoir d'extraire l'uranium est bien connu depuis longtemps [67] [80-81].

- Les solvants les plus utilisés sont les alcanes ramifiés, les alcools volumineux, les solvants polaires de grande constante diélectrique et les composés substitués chlorés [58]. Le solvant utilisé est le chloroforme car il est parmi les solvants les plus adéquats pour éviter toute réaction avec le support membranaire (inerte).

A.III.1.3. Les solutions :

* Les solutions d'alimentation ont été préparées à partir d'acétate d'uranyle $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pour l'uranium transporté sous forme cationique (UO_2^{2+}) .

-Le molybdène est transporté sous forme anionique $(\text{MoO}_4)^{2-}$ issu d'une solution préparée à partir d'heptamolybdate d'ammonium $(\text{MoO}_4)(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (fournis par Fluka).

* Le volume des solutions d'alimentation et de l'eau bidistillée en réception est de 50 ml.

* La solution d'imprégnation est obtenue en dissolvant le TOPO dans du chloroforme.

Après imprégnation du support microporeux dans la phase organique pendant une durée déterminée, la membrane (support, transporteur et solvant) est placée directement en sandwich entre les deux joints puis par simple serrage l'ensemble support –joint- cellule est maintenu fixe. Après avoir mis en place les agitateurs, les phases aqueuses sont introduites et agitées. Le démarrage de l'agitation va correspondre au temps $t = 0$ s.

A.III.1.4. Analyse :

Des prélèvements de 0.5 ml de la phase d'alimentation et de réception sont analysés régulièrement à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type Cintra 40(GBC).

- Le dosage de l'uranium a été réalisé par la méthode d'Arsenazo III à une longueur d'onde de 652 nm. [82]

- Le dosage du molybdène a été réalisé par la méthode utilisant le thiocyanate à une longueur d'onde de 460 nm. [82]

A.III.2. Résultats et discussion:

Les paramètres fondamentaux influençant le transport sont :

- La concentration des ions métalliques dans le compartiment d'alimentation.
- La durée d'imprégnation du support membranaire
- La concentration de l'extractant dans la phase organique.

A.III.2.1. Influence de la concentration en métal :

Le flux de transport du métal s'exprime par la relation :

$$J_M = \frac{n}{S \cdot t} \quad (A.III.1)$$

L'unité du flux de transport est : ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

S : la surface active de la membrane ($S = 9.61 \text{ cm}^2$)

n : variation de nombre de mole dans le compartiment aval pendant un temps t.

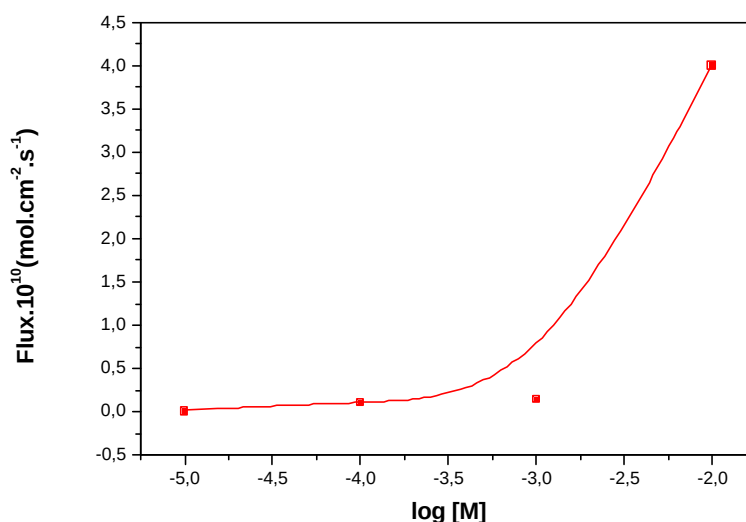


Figure A.III.3 : Variation des flux de transport de l'uranium en fonction de la concentration initiale de l'uranium dans le compartiment d'alimentation.

CHAPITRE A. III : Transport facilité de U (VI) et Mo (VI) à travers les MLS

La figure A.III.3 représente l'évolution du flux de transport de l'uranium en fonction de la concentration initiale du métal dans le compartiment d'alimentation. On observe que le flux de transfert de l'uranium augmente légèrement avec la concentration en métal en amont quand celle-ci est faible 10^{-5} – 10^{-3} M ; au-delà de 10^{-3} M le flux atteint une valeur assez importante à la concentration 0.01M en métal.

Ceci est probablement dû à la modification sensible des potentiels de diffusion qui sont directement liés à la concentration en métal dans le compartiment d'alimentation [83].

* la concentration 10^{-2} M en métal a été retenue pour la suite de notre travail.

A.III.2.2. Influence de la concentration du transporteur :

L'influence de la concentration du transporteur a été étudiée en utilisant le TOPO comme transporteur et un support en polypropylène : Celgard 2500.

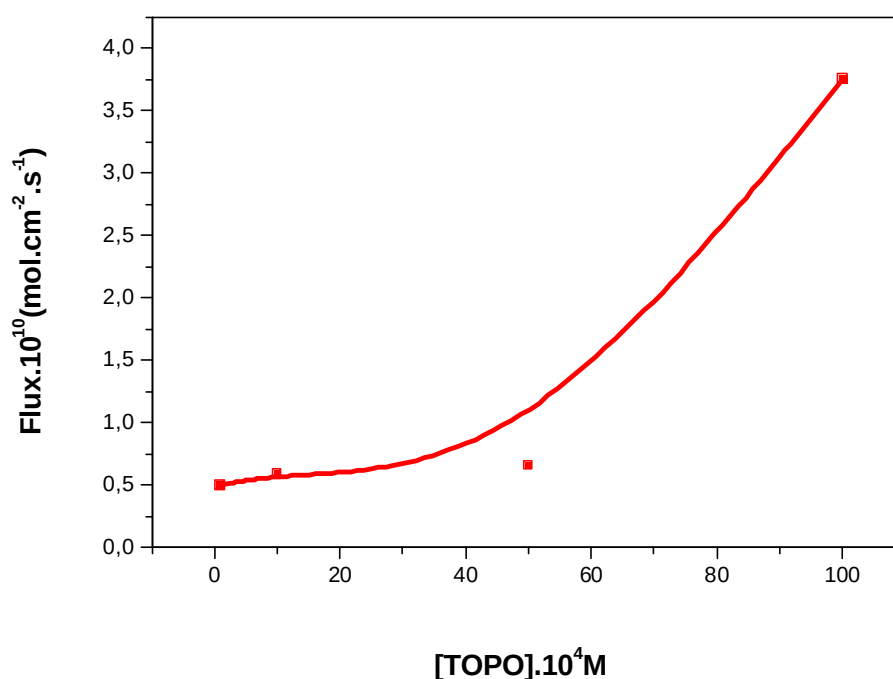


Figure A.III.4: Evolution du flux de transport de l'uranium en fonction de la concentration du transporteur.

CHAPITRE A. III : Transport facilité de U (VI) et Mo (VI) à travers les MLS

Les flux de transfert de l'uranium ont été calculés en faisant varier la concentration du TOPO de 10^{-4} à 10^{-2} M en maintenant constante la concentration de l'ion métallique dans la phase d'alimentation $[U(VI)] = 10^{-2}$ M.

La figure A.III.4 représente la variation du flux de transfert de l'uranium en fonction de la concentration du transporteur dans la phase organique. On observe une légère augmentation des flux vers les faibles concentrations puis une augmentation brusque à partir de $5 \cdot 10^{-4}$ M pour atteindre une valeur très importante à 10^{-2} M. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus avec d'autres systèmes [76].

*la raison pour laquelle nous avons fixé $[TOPO] = 10^{-2}$ M pour la suite de notre travail.

A.III.2.3. L'influence du temps d'imprégnation du support :

Les supports Celgard 2500 ont été imprégnés à des temps variables (1j, 3j, 5j) dans une solution organique 10^{-2} M (TOPO dissous dans le chloroforme). La membrane est ensuite utilisée pour le transport de l'uranium.

La figure A.III.5 représente l'évolution de la concentration de l'uranium dans le compartiment aval pour des temps d'imprégnation de 1j, 3j et 5j. On observe que la concentration de l'uranium dans le compartiment aval augmente avec le temps d'imprégnation mais au delà de 3 jours les concentrations en aval diminuent ceci peut être expliqué par la dégradation du support sous l'action du solvant.

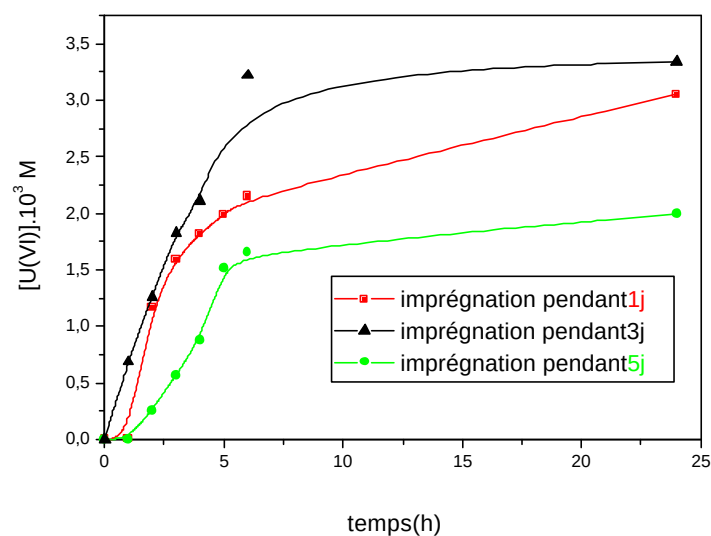


Figure A.III.5 : Evolution de la concentration de l'uranium en aval en fonction du temps. MLS : Support Celgard 2500, TOPO/chloroforme : 10^{-2} M, $[U(VI)] = 10^{-2}$ M

Pour confirmer notre explication, nous avons effectué une analyse des surfaces du support Celgard 2500 imprégné pendant (1j, 3j, 5j) au microscope électronique à balayage.

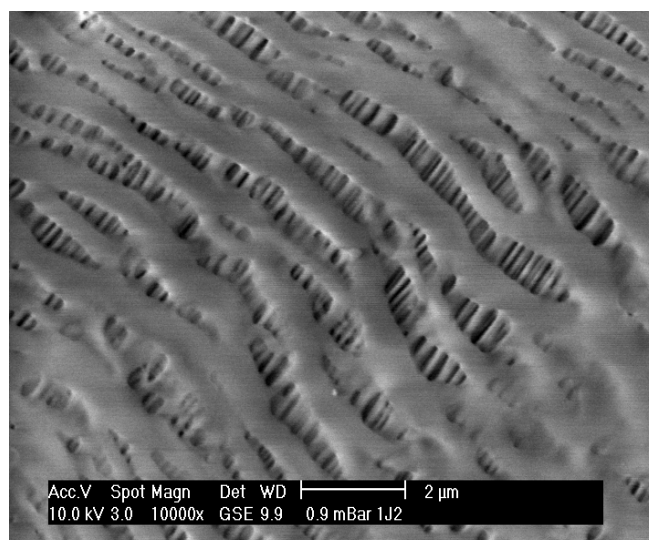


Figure A.III.6: Micrographie au MEB du support imprégné pendant 24h.

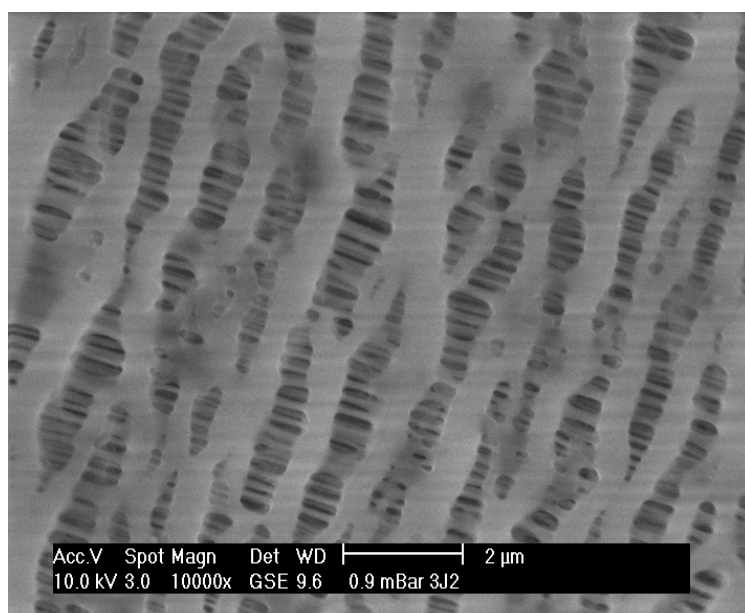


Figure A.III.7: Micrographie au MEB du support imprégné pendant 3 jours.

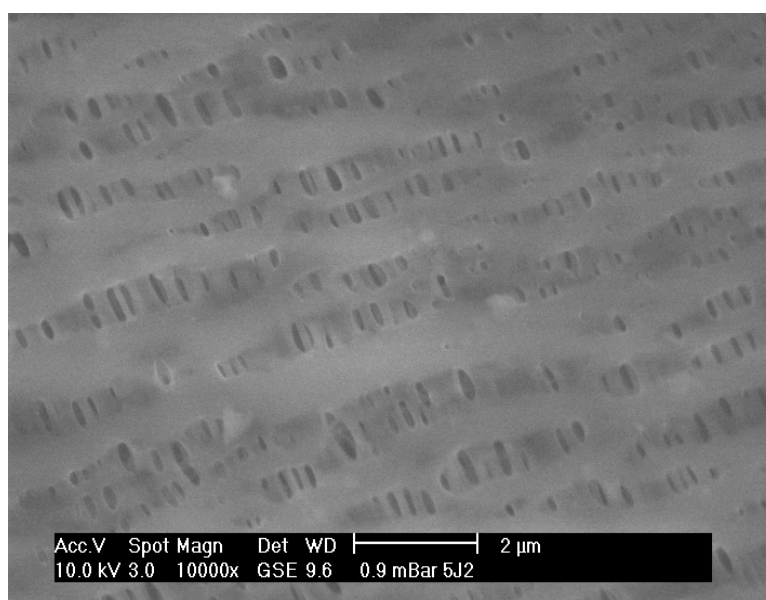


Figure A.III.8 : Micrographie au MEB du support imprégné pendant 5 jours.

CHAPITRE A. III : Transport facilité de U (VI) et Mo (VI) à travers les MLS

Les figures A.III.6-A.III.8 représentent les micrographies au microscope électronique à balayage des supports membranaires imprégnés pendant des temps variables.

On remarque que les pores du support imprégné pendant trois (3) jours (figure A.III.6) sont plus remplis de solution extractive comparativement à ceux de la membrane imprégnée pendant 24 heures qui présente des pores étroits (figure A.III.7), alors que le support imprégné pendant cinq jours (figure A.III.8) s'est dégradé et a perdu sa porosité ; ce qui rend la diffusion de l'uranium dans la membrane difficile (faible valeur de flux de transport). D'où la confirmation des résultats obtenus.

*pour la suite du travail la membrane liquide supportée utilisée est celle imprégnée pendant 3 jours puisque elle permet un meilleur transport.

A.III.2.4. Application de la MLS au transport de l'uranium et du molybdène :

En effectuant le transport de l'uranium à travers la membrane liquide supportée (support Celgard 2500 imprégné dans une solution 0.01 M du TOPO dissous dans du chloroforme), nous avons observé un changement de couleur (incolore vers le jaune) de la phase réceptrice confirmant ainsi le passage de l'uranium de la phase amont vers la phase aval.

La figure A.III.9 représente l'évolution de la concentrations des deux ions dans les phases amont et aval en fonction du temps. Les quantités récupérées dans la phase aval augmente tandis que celles ayant quitté la phase amont diminuent ; par ailleurs on remarque que les concentrations en aval de l'uranium sont toujours supérieures à celle du molybdène ce qui peut être expliqué par la meilleure sélectivité de la membrane liquide supportée pour l'uranium.

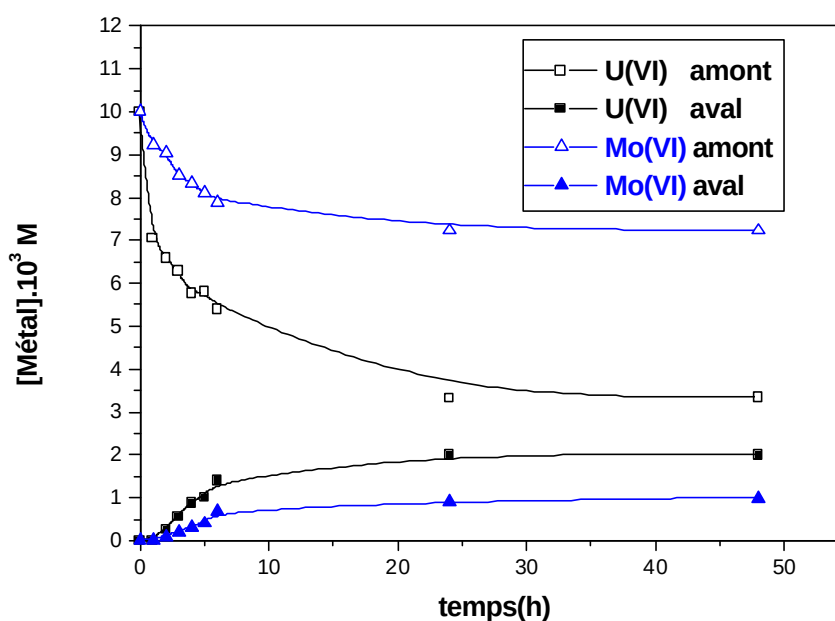


Figure A.III.9: Evolution de la concentration en métal dans les compartiments amont et aval à travers la MLS en fonction du temps : support Celgard 2500 imprégné pendant 3j dans une solution TOPO/chloroforme 0.01M, [U (VI)] =0.01 M

Quand l'équilibre thermodynamique est atteint les vitesses d'entrée et de sortie s'égalisent. Pour vérifier ceci ; des calculs de vitesses d'entrée et de sortie ont été établis en utilisant les formules suivantes :

La vitesse d'entrée d'ions métalliques de la phase amont vers la membrane est définie par :

$$V_E = \frac{n(I)}{t} \quad (\text{A.III.2})$$

La vitesse de sortie d'ions métallique de la membrane vers la phase aval est définie par :

$$V_S = \frac{n(II)}{t} \quad (\text{A.III.3})$$

CHAPITRE A. III : Transport facilité de U (VI) et Mo (VI) à travers les MLS

Où $n(I)$ et $n(II)$ représentent la variation du nombre de moles dans la phase I et II. Le nombre de moles n du complexe métallique dans la membrane est déterminé à partir de bilan massique

$$n_{\text{membrane}} = n_{\text{initial}} - (n_{\text{amont}} + n_{\text{aval}}) \quad (\text{A.III.4})$$

Les figures A.III.10 et A.III.11 représentent l'évolution des vitesses d'entrée et de sortie (vers/ de la membrane) des ions métalliques en fonction du temps. On observe que les vitesses d'entrée et de sortie sont sensiblement différentes ($V_E > V_S$) et qu'elles s'égalisent au bout de 6 heures de transport pour les deux métaux d'une part; d'autre part on remarque que les vitesses de sorties de l'uranium sont plus importantes que celle du molybdène ce qui peut être expliqué par la meilleure sélectivité du TOPO pour l'uranium.

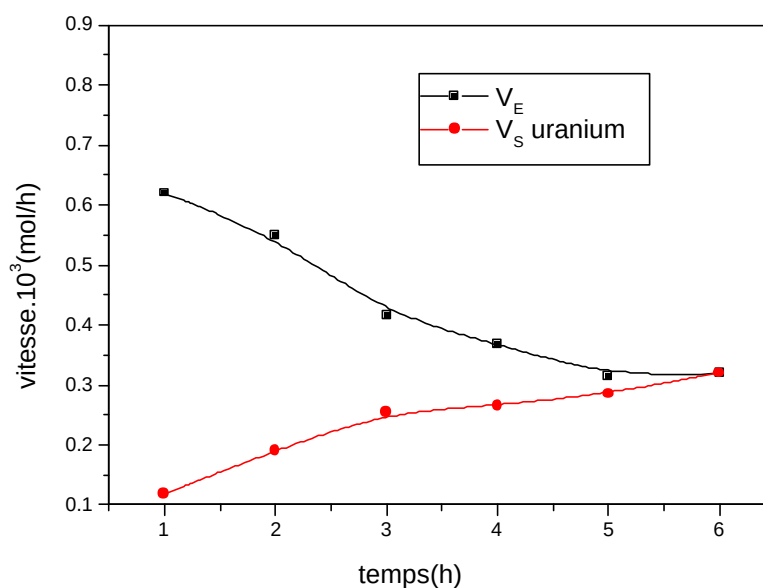


Figure A.III.10 : Evolution des vitesses d'entrée et de sortie (vers / de la membrane) en fonction du temps de transport de l'uranium à travers la MLS : Celgard 2500, TOPO/chloroforme : 10^{-2} M, $[U(VI)] = 0.01$ M

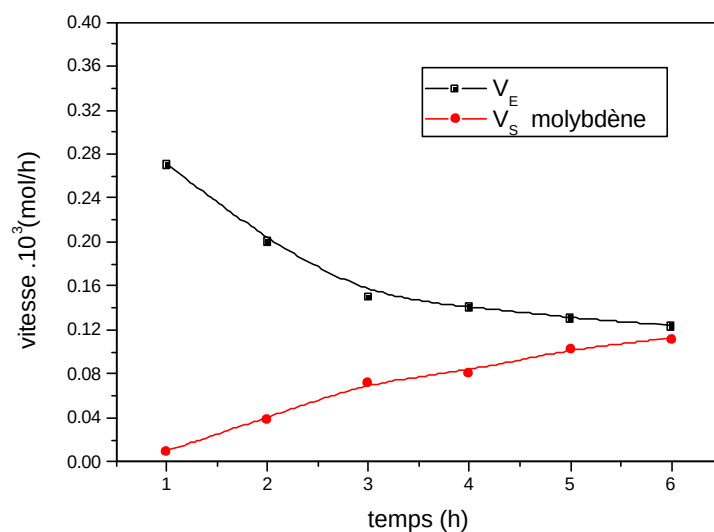
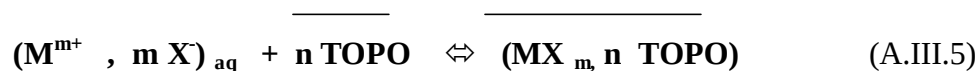


Figure A.III.11: Evolution des vitesses d'entrée et de sortie (à / de la membrane) en fonction du temps de transport de molybdène à travers la MLS: Celgard 2500 TOPO/chloroforme : 10^{-2} M, [Mo (VI)] = 0.01 M

A.III.2.5. Expression de la perméabilité P:

L'équilibre d'extraction des espèces métalliques obéit à l'équilibre thermodynamique suivant :



MX_m : représente le sel à extraire dissout dans la phase aqueuse en présence de l'anion X^- .
 n : est le nombre de molécules de TOPO nécessaires à l'extraction d'un seul cation dans la phase organique.

$MX_m, n \text{ TOPO}$: est le complexe formé entre le TOPO et le sel extrait dans la phase organique.

CHAPITRE A. III : Transport facilité de U (VI) et Mo (VI) à travers les MLS

Le flux dans la membrane est relié à la concentration C du métal à l'instant t dans la phase aqueuse d'alimentation, au volume V de cette dernière et à la surface de la membrane par :

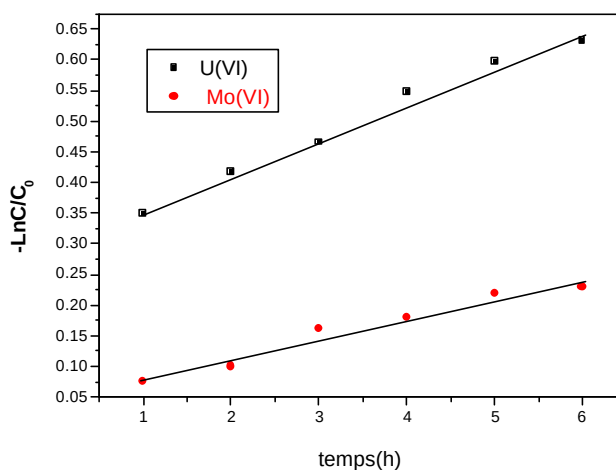
$$J = -\frac{dC}{dt} \cdot \frac{V}{S} \quad (\text{A.III.6})$$

L'intégration de l'équation (A.III.6) donne :

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\frac{S}{V} \cdot P \cdot t \quad (\text{A.III.7})$$

C_0 est la concentration initiale du métal dans la phase d'alimentation et P le coefficient de perméabilité.

La figure A.III.12 représente la variation de $-\ln C/C_0$ en fonction du temps pour les deux éléments métalliques : uranium et molybdène.



**Figure A.III.12 : Variation de $-\ln C/C_0$ en fonction du temps. MLS :
TOPO/chloroforme 0.01M, Support celgard 2500 imprégné pendant 3j, [Métal]=0.01M**

CHAPITRE A. III : Transport facilité de U (VI) et Mo (VI) à travers les MLS

Les pentes des droites (figure A.III.12) permettent d'accéder aux valeurs des facteurs de perméabilité représentée dans le tableau A.III.1

Tableau A.III.1 : Valeurs des facteurs de perméabilité de l'uranium et du molybdène.

**MLS : TOPO/chloroforme 0.01M, Support Celgard 2500 imprégné pendant 3j,
[métal]=0.01M.**

Métal	P (cm/s).10⁵
U (VI)	8.36
Mo (VI)	4.42

A.III.2.6. Application à la séparation uranium - molybdène :

Nous avons étudié la séparation de l'uranium et du molybdène à partir d'une solution synthétique équimolaire 10⁻² M.

La figure A.III.13 représente l'évolution des concentrations des deux ions en phase aval en fonction du temps de transport.

Pour apprécier la possibilité de séparation entre deux métaux M₁ et M₂ on définit un facteur de séparation F

$$F = \frac{[M_1]_f / [M_2]_f}{[M_1]_i / [M_2]_i} \quad (A.III.8)$$

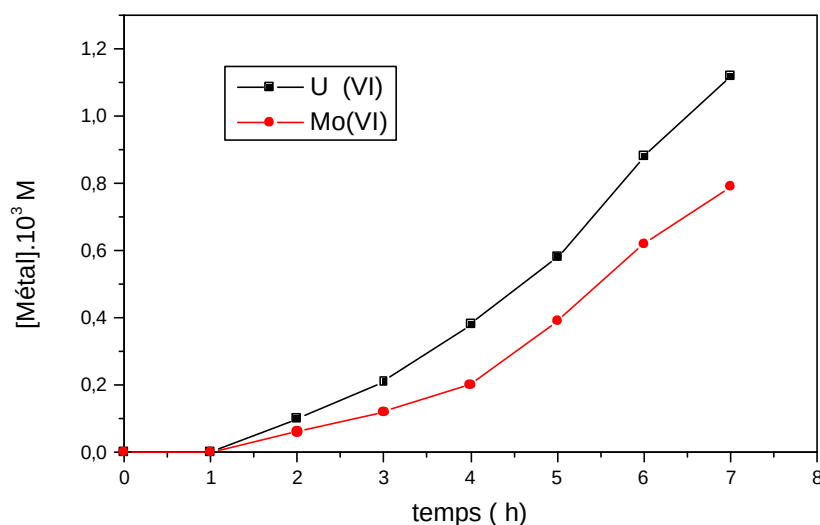
Où [M₁]_i est la concentration initiale en métal M₁ en solution.

[M₁]_f est la concentration finale en métal M₁ en solution.

[M₂]_i est la concentration initiale en métal M₂ en solution

[M₁₂]_f est la concentration finale en métal M₂ en solution.

La valeur du facteur de séparation d'uranium et du molybdène calculé après 7h de transport est de **1.57**



**Figure A.III.13 : Evolution de la concentration des deux ions métalliques dans le compartiment aval en fonction du temps. MLS : support Celgard 2500
[TOPO] = 0.01M / chloroforme, [Métal] = 0.01M.**

A.III.2.7. Etude de la stabilité de la MLS :

Pour caractériser la stabilité de la membrane liquide supportée, nous avons réalisé des expériences répétées de transport de l'uranium en renouvelant les solutions d'alimentation et de récupération toutes les 24 h, sans changement de la membrane.

La figure A.III.14 représente la variation des flux de transfert de l'uranium en fonction de nombre d'expériences répétées de transfert. On observe que le flux reste presque invariant durant les six 6 premiers jours d'activité. Au delà de 6 jours le flux chute (Le même phénomène a été déjà observé pour un autre système de membrane [44])

La décroissance des flux est attribuée selon C.Hill [84] :

- à la diminution de la porosité de la membrane
- à la diminution de l'épaisseur de la membrane liquide après perte de phase organique.
- à une extraction excessive des sels métalliques qui diminuent la concentration du transporteur dans la membrane liquide supportée.

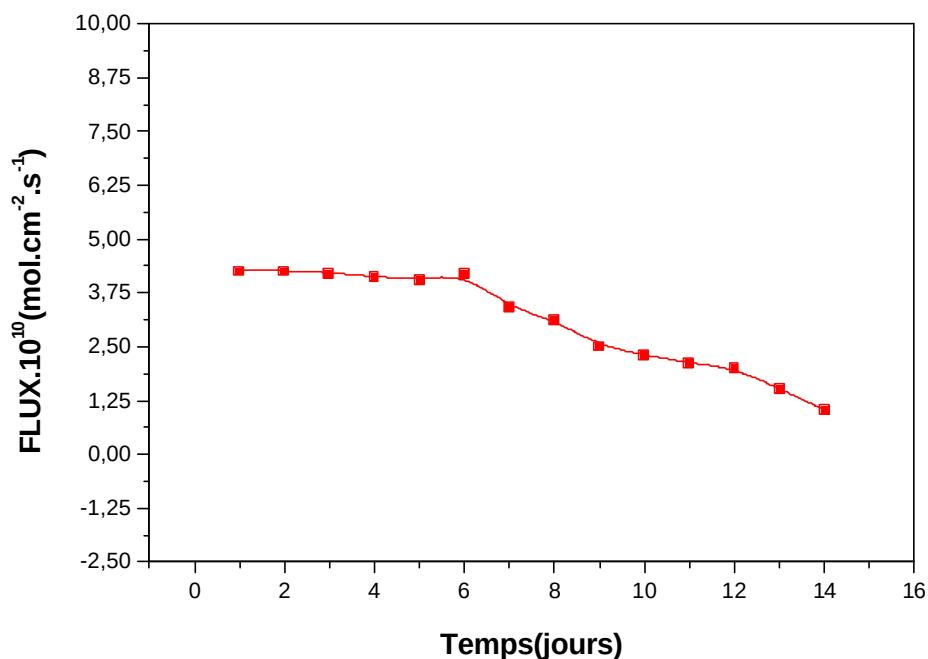


Figure A.III.14: Evolution des flux de transport de l'uranium en fonction du nombre de jours d'activité de la membrane. MLS: celgard 2500, TOPO/chloroforme : 10^{-2} M [U (VI)] = 0.01 M

A.III.2.8. Conclusion:

Les résultats obtenus montrent que la membrane liquide supportée contenant le TOPO présente une assez bonne stabilité et que cette dernière pouvait atteindre une durée de fonctionnement de six jours.

Malgré leurs avantages ; les membranes liquides supportées ne connaissent pas encore d'applications industrielles ; la raison majeure pour cela est l'instabilité de la membrane et sa durée de vie insuffisante pour offrir une application industrielle performante ; d'où l'élaboration de nouvelles membranes appelées membranes à sites complexants fixes.

PARTIE B

*Les Membranes à Sites complexants
Fixes (MSF) contenant le
Trioctylphosphine oxyde comme
transporteur*

CHAPITRE B.I



*Elaboration et caractérisation des membranes à
sites complexants fixes contenant le
trioctylphosphine oxyde comme transporteur*

Chapitre B.I

Elaboration et caractérisation des membranes à sites fixes contenant le trioctylphosphine oxyde comme transporteur

B.I.1. Position de problème et travaux antérieurs:

Malgré leurs avantages, les membranes liquides supportées ne sont pas encore appliquées à l'échelle industrielle à cause de :

- L'instabilité de la membrane (faible durée de vie de support) à cause de sa détérioration sous l'action du solvant qui provoque la réduction de ses pores [77] ceci est dû à
- La perte de la phase organique due à la dissolution [4].
- La formation des boules d'émulsions [5].
- La différence de pression à travers la membrane ou l'évaporation [85].
- La composition chimique du support [5].
- La méthode de préparation de la membrane [70].

Afin de résoudre le problème de perte d'extractant, plusieurs chercheurs ont essayé d'incorporer le transporteur dans une matrice polymère et de le fixer à l'intérieur des pores lors de la formation de la membrane. Ce type de membranes est appelé membranes à sites complexants fixes (MSF).

Durant cette dernière décennie, plusieurs travaux ont été publiés dans le domaine de la synthèse et caractérisations de cette nouvelle génération de membranes en utilisant divers polymères en particulier le triacétate de cellulose (TAC).

M. Sugiura a étudié le transport des terres rares à travers une membrane à base de triacétate de cellulose (TAC) ainsi que l'effet du plastifiant sur le transport de Zn [86-87] et plus récemment il a étudié le transport des lanthanides [88] et l'effet de plusieurs paramètres tel que l'effet du sel d'ammonium quaternaire sur le transport des lanthanides [89-90].

Chapitre B.I : Elaboration et caractérisation des membranes à sites fixes (MSF)

J.D.Lamb et Y.Nazarenko ont étudié le transport de Pb^{2+} à travers une MSF contenant le TOPO comme transporteur [91] et la séparation des cations K^+ , Rb^+ , Na^+ par une MSF contenant le DB18C6[92].

La théorie du mécanisme de transport à travers les MSF a été décrite par **EL Cussler** [93] et **R.D.Noble** [94-95]. Ce mécanisme de transport a été vérifié par **Bradley D.Smith** [96-97] lors du transport d'acide aminé et des carbohydrates.

M.F.Paugam et J.Buffle ont réalisé une étude comparative entre les mécanismes de transport à travers les MLS et les MSF [98].

Plus récemment, l'étude structurale des MSF est apparue nécessaire pour une meilleure compréhension des phénomènes de transport d'ions métalliques à travers les membranes à sites fixes. Les travaux effectués au sein de notre laboratoire par **Gherrou Abdelaziz** et **Arous omar** et en synthétisant des membranes à base du polymère TAC ainsi que leurs caractérisations par plusieurs techniques (FTIR, MEB et DRX) ont été publiés récemment [4-5].

Pour améliorer la stabilité des membranes à sites fixes, il faut synthétiser des membranes qui présentent de très bonnes propriétés physico-chimiques telles que :

- ? La résistance mécanique.
- ? La résistance chimique.
- ? L'hydrophobie.
- ? La porosité.
- ? L'homogénéité.
- ? La permselectivité.

Dans cette partie, nous nous proposons de préparer et caractériser des membranes à base de triacétate de cellulose contenant le TOPO comme transporteur :

- du point de vue des propriétés physiques et structurales.
- du point de vue des propriétés de transport et de séparation de l'uranium et du molybdène

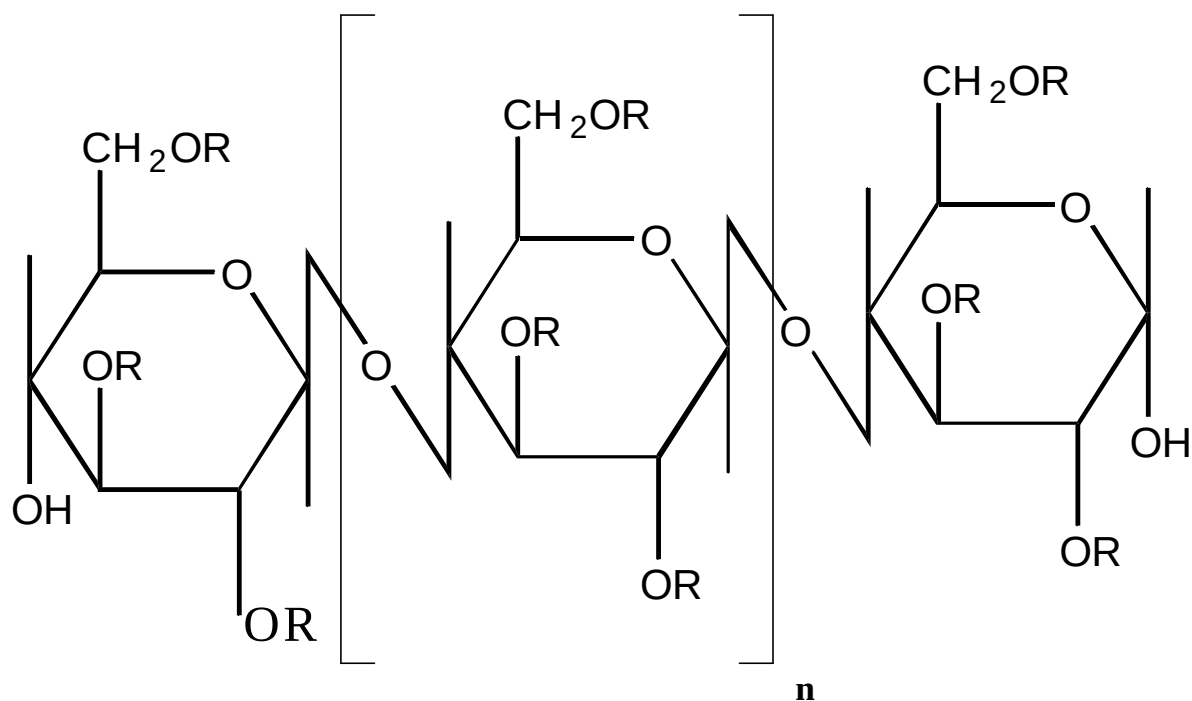
B.I.2. Partie expérimentale :

B.I.2.1. Produits :

Les produits utilisés pour l'élaboration des membranes sont :

- le triacétate de cellulose (TAC), produit fluka.
- le 2-nitrophényloctyléther (2NPOE), produit fluka.
- le chloroforme, produit fluka.
- le trioctylphosphine oxyde (TOPO), produit fluka.

Les figures B.I.1 et B.I.2 représentent respectivement les structures du polymère et du plastifiant utilisé pour l'élaboration des membranes à sites fixes.



R = COCH₃ (Cellulose triacétate).

Figure B.I.1: Structure du triacétate de cellulose (TAC).

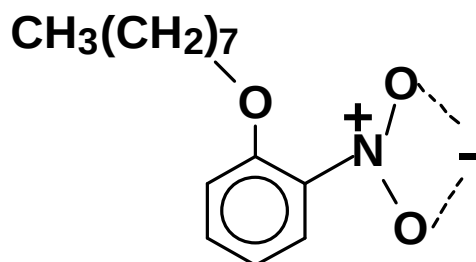


Figure B.I.2: Structure de 2- nitrophenol octyl éther (2-NPOE).

B.I.2.2.Elaboration des membranes :

Les membranes ont été préparées en suivant le protocole expérimental suivant :

- la dissolution de triacétate de cellulose dans le solvant organique (chloroforme.)
- ajout sous agitation du plastifiant (2NPOE).
- ajout de transporteur (TOPO)
- évaporation lente du solvant dans une boîte pétri de 9 cm de diamètre pendant 24 heures.
- récupération de la membrane après mouillage à l'eau bidistillée.

Nous avons remarqué que les quantités de TAC et de plastifiant influent sur la préparation de la membrane car :

L'utilisation de faible quantité de TAC donne une membrane qui se colle sur la paroi de la boîte de pétri et qu'un volume élevé de plastifiant donne des membranes trop molles qui se déchirent facilement.

Après les essais de préparation de ces membranes ; les quantités adéquates de TAC et 2NPOE pour obtenir une membrane homogène de surface $63,62 \text{ cm}^2$ sont :

- 0.2 g de TAC dissous dans 20 ml de chloroforme.
- 0.2 ml de 2NPOE.

Différentes membranes ont été préparées en faisant varier la masse de transporteur de 0.015 à 0.135g.

B.I.3. Résultats et discussion :**B.I.3.1. Caractéristiques physico- chimique des membranes :**

Le tableau B.I.1 regroupe les compositions en poids de transporteur, les densités, les épaisseurs et la teneur en eau des différentes membranes élaborées.

Tableau B.I.1: Caractéristiques physico -chimiques de la membrane à sites fixes.

Membrane	Composition TAC-NPOE-TOPO (g /ml / g)	épaisseur (m m)	masse/surface (mg /cm²)	teneur en eau (%)
TAC	0.2 / 0 / 0	10	4.88	32.6
TAC-2NPOE	0.2 / 0.2 / 0	15	6.11	22.5
TAC-2NPOE-TOPO	0.2 / 0.2 / 0.045	31	6.59	13.8
TAC-2NPOE-TOPO	0.2 / 0.2 / 0.090	34	7.38	6.6
TAC-2NPOE-TOPO	0.2 / 0.2 / 0.135	37	8.17	3.8

On remarque, d'une part que l'épaisseur de la membrane contenant le transporteur est supérieure à l'épaisseur de la membrane de référence (TAC-2NPOE) et d'autre part l'épaisseur de la membrane contenant le transporteur augmente avec la quantité du TOPO et que l'insertion du transporteur dans la matrice polymère fait diminuer la teneur en eau d'où l'obtention de membrane de plus en plus hydrophobe.

Chapitre B.I : Elaboration et caractérisation des membranes à sites fixes (MSF)

B.I.3.2. Electrolyte fixé et électrolyte sorbé :

Sous agitation, la membrane est mise en équilibre dans 50 ml d'une solution d'acétate d'uranyle 0.01M pendant 24 h. La détermination du nombre de moles d'électrolytes restant dans la solution permet de connaître le nombre de moles d'électrolyte sorbé et fixés sur la membrane.

La membrane saturée est ensuite soumise au relargage dans un volume de 50 ml d'eau bidistillée pendant 24h.

Le nombre de moles d'électrolytes qui passent en solution représente le nombre de moles d'électrolytes sorbés et la différence entre le nombre de moles d'électrolytes retenus dans la membrane et le nombre de moles d'électrolytes sorbés représente le nombre de moles d'électrolytes fixés.

Sachant que le TOPO forme des complexes 1 : 2 avec les ions U (VI). Le nombre de moles des sites fixés (TOPO) sur la membrane sera donc égale à deux fois le nombre de U (VI) fixés par la membrane.

Le tableau B.I.2 représente le nombre de sites moléculaires complexants des MSF. Nombre de mole d'uranium dans 50 ml est 5.10^{-4} moles.

Tableau B.I.2 : Nombre de moles des sites complexants des MSF
(Surface de la membrane est de 3.79 cm^2)

membrane	Nombre de sites complexant par gramme de membrane
TAC-2NPOE-TOPO (0.2g /0.2 ml/ 0.045g)	$2,7103.10^{18}$
TAC-2NPOE-TOPO (0.2g /0.2 ml/ 0.09g)	$6,9260.10^{18}$
TAC-2NPOE-TOPO (0.2g /0.2 ml/ 0.135g)	$5,6380.10^{18}$

Les résultats de tableau B.I.2 montre bien que l'augmentation de la masse de transporteur (trioctylphosphine oxyde) fait augmenter sensiblement le nombre de moles des sites complexant fixes mais au delà de 0.09 g en TOPO, le nombres de moles des sites complexants fixes dans la membranes diminuent.

B.I.3.3. Caractérisation structurales des membranes :

B.I.3.3.1. Analyse des surfaces de la MSF au microscope électronique à balayage MEB :

Les figures (B.I.3- B.I.6) représentent les photographies des différentes membranes observées en surface par un microscope électronique à balayage ESEM XL 30 (phillips).

La morphologie de TAC (figure B.I.3) montre que la membrane constituée de polymère triacétate de cellulose seul présente une structure poreuse avec une distribution uniforme des pores d'autre part la membrane TAC-2NPOE présente une structure dense avec remplissage des pores par le 2NPOE (figure B.I.4).

La membrane contenant le transporteur TAC-NPOE-TOPO se présente sous forme d'hexagones (figure B.I.5), pentagone plus au moins grands, assez homogène qui résulte en une structure dense. Par ailleurs, quand la quantité de transporteur dans la membrane atteint la valeur 0.135g; celle ci présente des agrégats (figure B.I.6) ceci explique en partie la légère diminution du nombre de sites fixe sur la membrane quand la quantité du TOPO augmente.

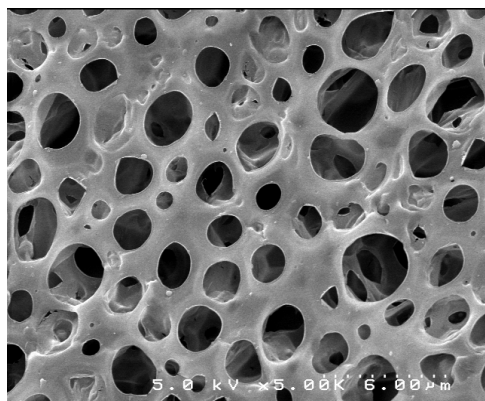


Figure B.I.3 : Micrographie au MEB de la membrane TAC.

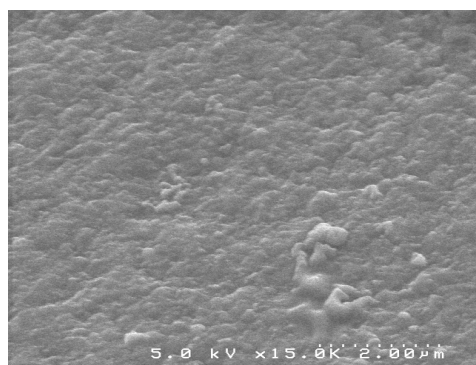


Figure B.I.4 : Micrographie au MEB de la membrane TAC-2NPOE.

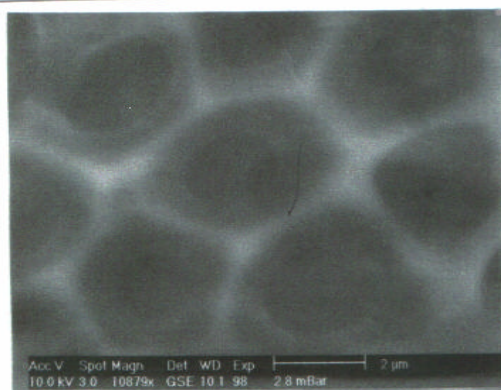


Figure B.I.5 : Micrographie au MEB de la membrane TAC-2NPOE-TOPO ($m_2 = 0.09g$)

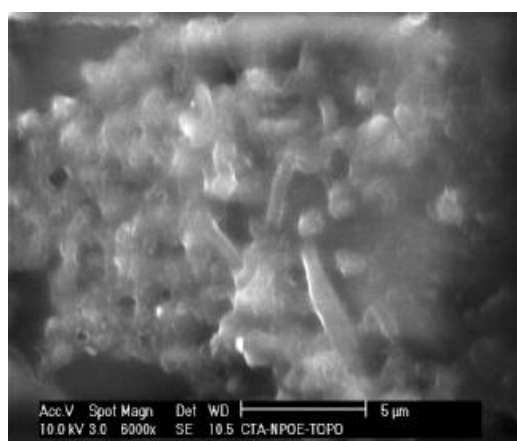


Figure B.I.6 : Micrographie au MEB de la membrane TAC-2NPOE-TOPO ($m_3 = 0.135g$)

B.I.3.3.2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier :

Les spectres FTIR sont obtenus en plaçant un échantillon de la membrane dans un spectromètre FTIR (Perkin Elmer).

Les figures (B.I.7-B.I.10) représentent respectivement les spectres FTIR du TOPO sous forme de pastille de KBr et des différentes membranes élaborées : TAC, TAC-NPOE et TAC-NPOE-TOPO.

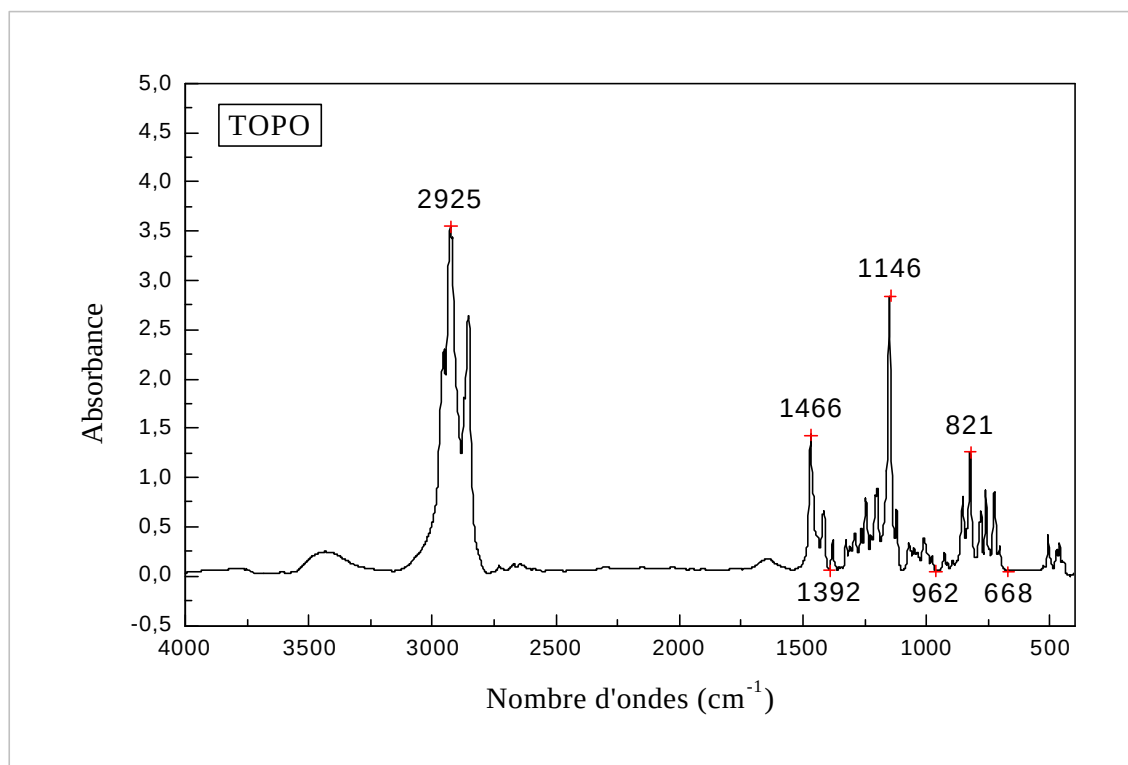


Figure B.I.7 : Spectre FTIR de TOPO sous forme de pastille en KBr.

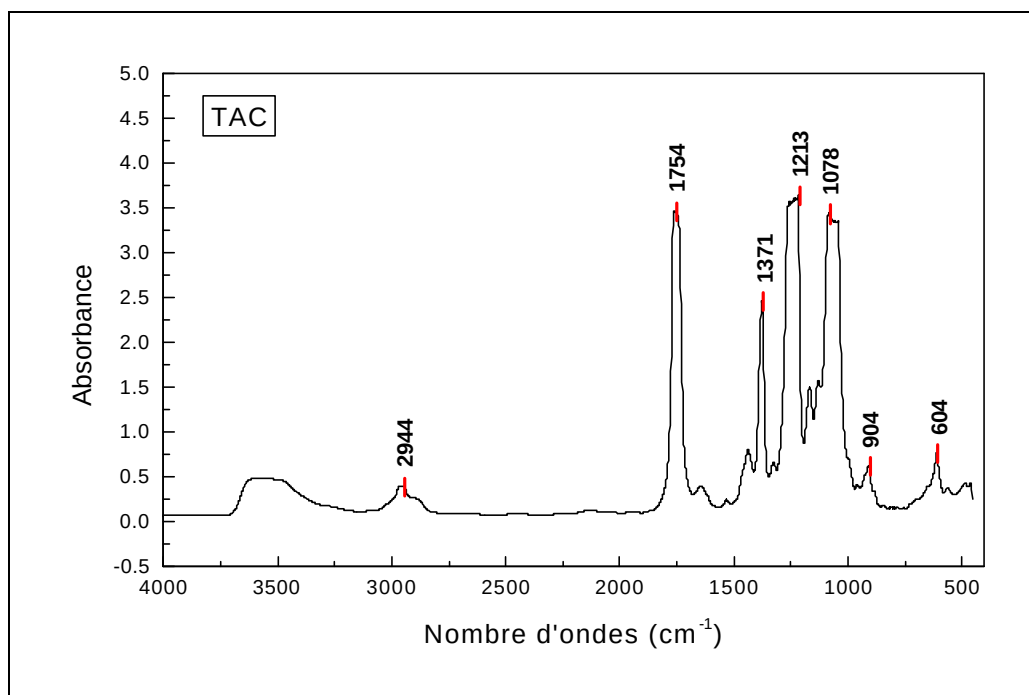


Figure B.I.8 : Spectre FTIR de la membrane TAC

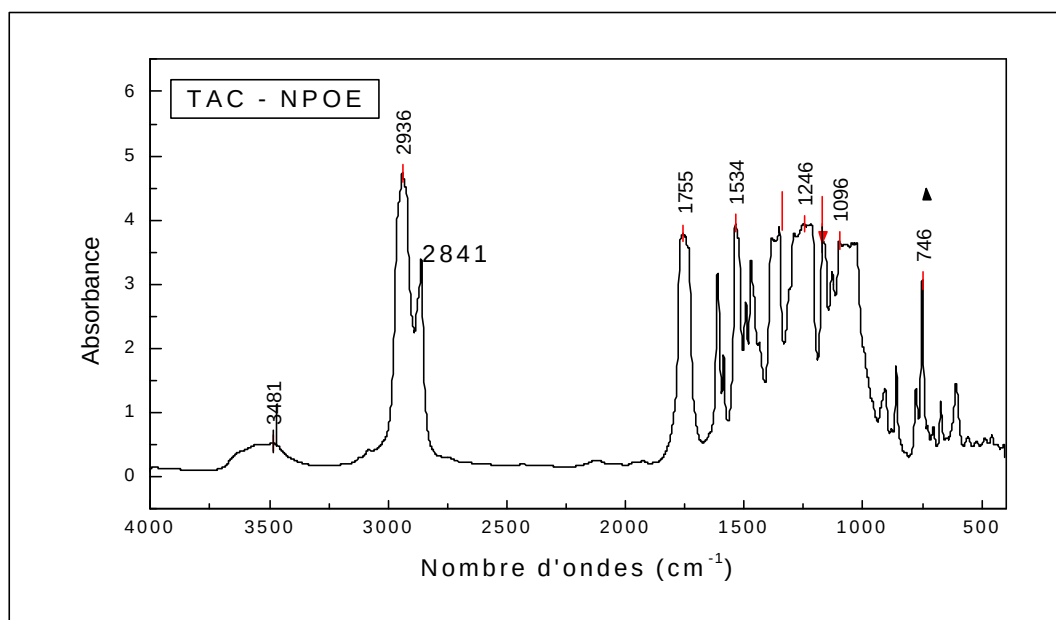


Figure B.I.9 : Spectre FTIR de la membrane TAC-NPOE

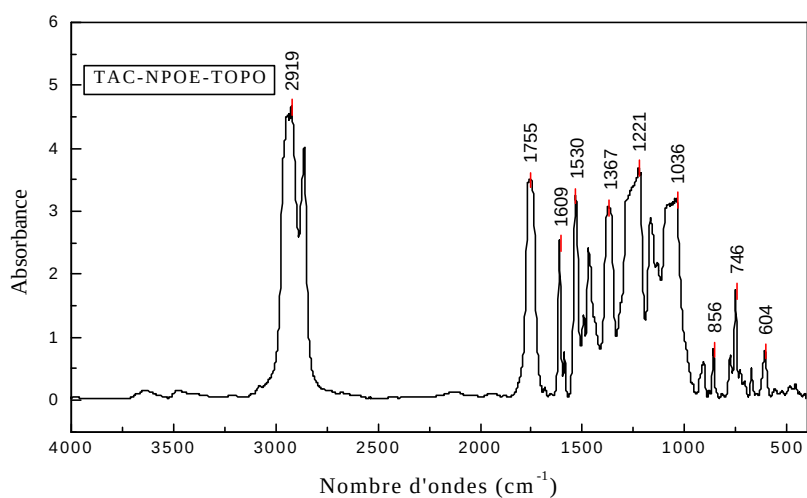


Figure B.I.10 : Spectre FTIR de la membrane TAC-NPOE-TOPO

La figure (B.I.7) représente le spectre FTIR de TOPO sous forme de pastille de KBr, les pics les plus intéressants caractérisant le trioctylphosphine oxyde sont :

- le groupement C-H à 2925cm^{-1} .
- la liaison P=O à 1146 cm^{-1} .
- la liaison $\text{PCH}_2\text{—}$ à 1466cm^{-1} .

La figure (B.I.8) représente le spectre FTIR de TAC ; parmi les pics les plus intéressants la bande d'absorption située à 1754 cm^{-1} qui est attribué pour le groupement carbonyle (C=O). Deux bandes situées à 1213 cm^{-1} et 1078 cm^{-1} correspondantes aux liaisons C-O-C

symétrique et asymétrique. Un pic moins intense se trouve à 2940 cm^{-1} attribué pour la liaison C-H et un large pic à 3500 cm^{-1} attribué à la liaison O-H.

Dans le spectre FTIR de la membrane de référence TAC-NPOE (Figure B.I.9) on retrouve les pics correspondants aux liaisons C=O et C-O-C de TAC, des pics intense propre au NPOE apparaît à une bande située à 1534 cm^{-1} attribué pour NO_2 ainsi que la liaison C-N

Chapitre B.I : Elaboration et caractérisation des membranes à sites fixes (MSF)

située à 1348 cm^{-1} . Les -CH_3 de l'octyl apparaissent à 1465 cm^{-1} , les $\text{-CH}_2\text{-}$ à 2852 cm^{-1} et la liaison C-O-C du NPOE apparaît à 1127 cm^{-1} .

La figure (B.I.10) représente le spectre FTIR de la membrane TAC-2NPOE-TOPO dans lequel on retrouve les même bandes trouvé auparavant avec un léger déplacement vers les faibles valeurs de nombre d'onde. On remarque aussi que la bande correspondante à O-H n'apparaît plus dans le spectre ; ce qui peut être expliqué par sa réaction lors de la formation de la membrane.

Le tableau B.I.3 présente les valeurs des pics et les fonctions correspondantes des différentes membranes préparées obtenus à partir des spectres FTIR représentées dans les figures (B.I.8-B.I.10) ainsi que le spectre FTIR du TOPO sous forme de pastille en KBr représenté dans la figure (B.I.7).

Tableau B.I.3 : Valeurs des pics et radicaux correspondants obtenus par FTIR

	Valeur de pic (cm ⁻¹)	Radical correspondant
TOPO	2925	C-H
	1466	PCH ₂
	1146	P=O
TAC	3534	O-H
	2944	C-H
	1370	-CH ₃
	1754	C=O
	1213	C-O-C (symétrique)
	1078	C-O-C (asymétrique)
TAC-2NPOE	3481	O-H (TAC)
	2841	-CH ₂ - (NPOE)
	1755	C=O (TAC)
	1534	NO ₂ (NPOE)
	1488	-CH ₃ de l'octyl (NPOE)
	1325	C-N (NPOE)
	1248	R-O-CH ₂ (NPOE, CTA)
	1169	C-O-C (NPOE)
	1096	C-O-C (TAC)
TAC-2NPOE-TOPO	Les mêmes bandes avec un léger déplacement vers les faibles valeurs de nombre d'ondes et disparition de la bande O-H	
	1449	PCH ₂
	1142	P=O

A la lumière de ces résultats, nous concluons que des interactions de type liaison hydrogène ont eu lieu lors de la formation de la membrane

B.I.3.3.4. Diffraction des rayons X :

Les membranes sont analysées par un diffractomètre (BRUKER D8) en utilisant une anticathode de cuivre.

La figure **B.I.11** représente le diffractogramme RX du trioctylphosphine oxyde ; elle montre que le trioctylphosphine oxyde (TOPO) à une structure cristalline contrairement aux membranes sans et avec transporteur qui ne diffractent pas les rayons X.

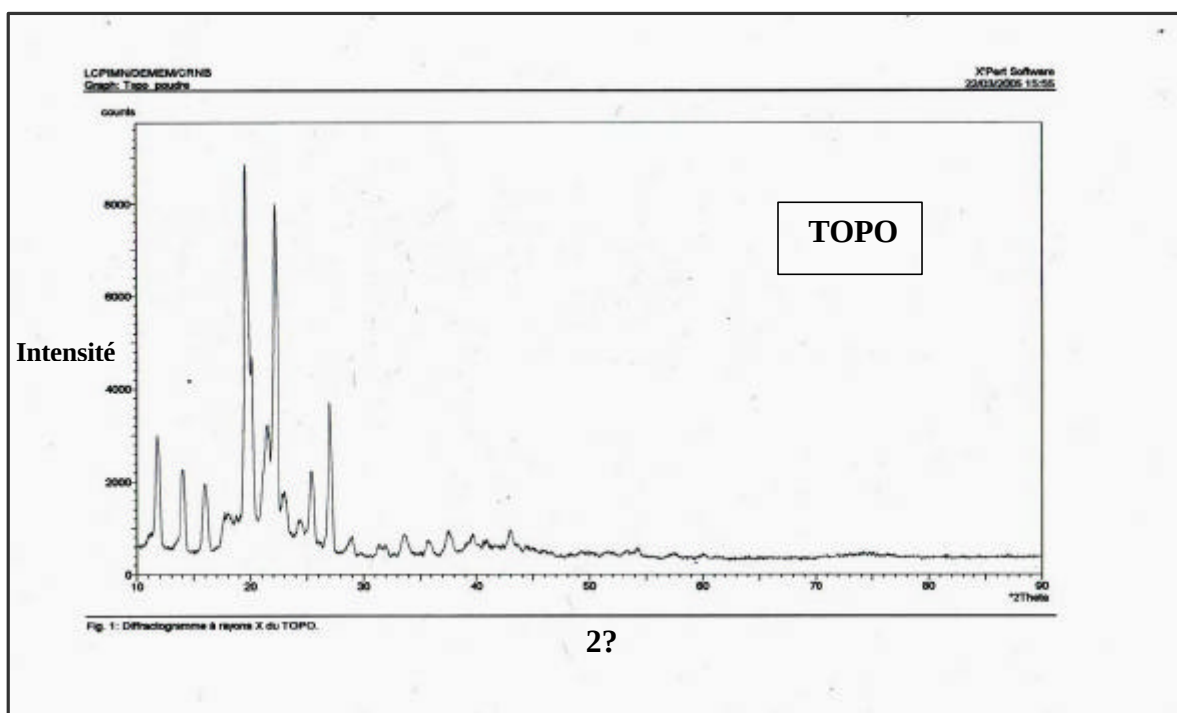


Figure B.I.11: Diffractogramme RX de trioctylphosphine oxyde.

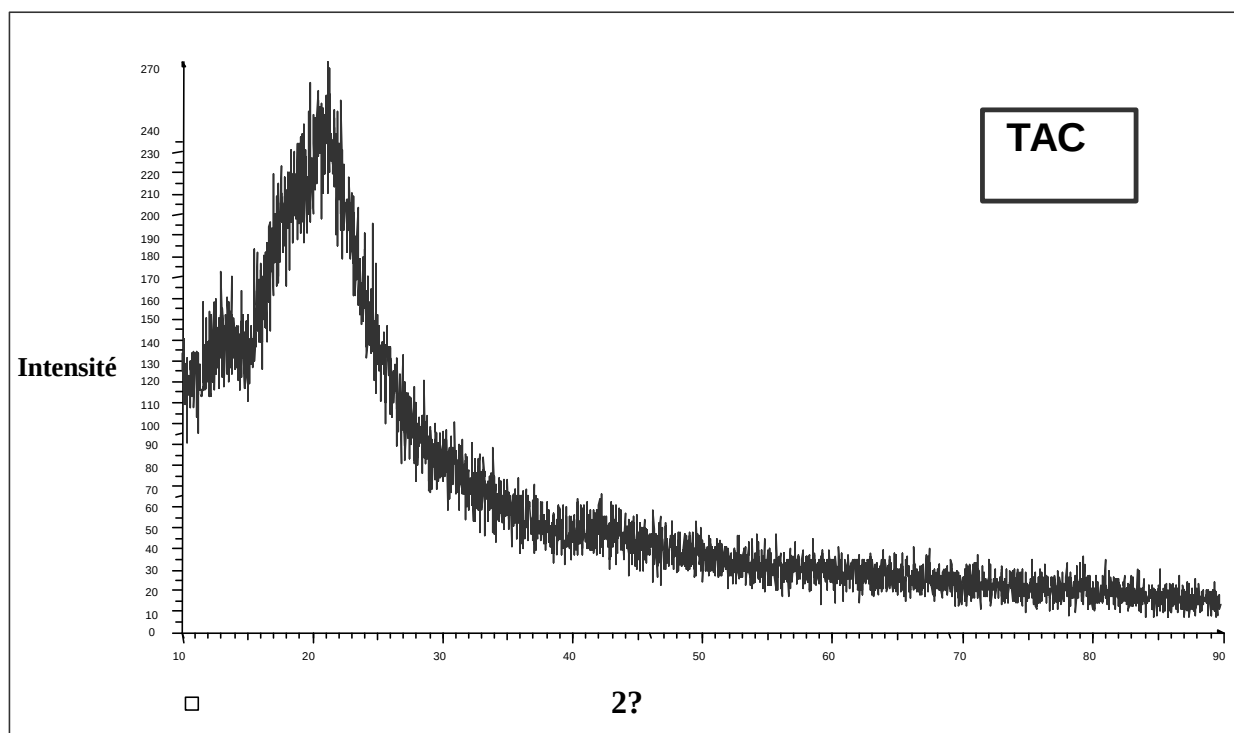


Figure B.I.12 : Diffractogramme RX de la membrane TAC.

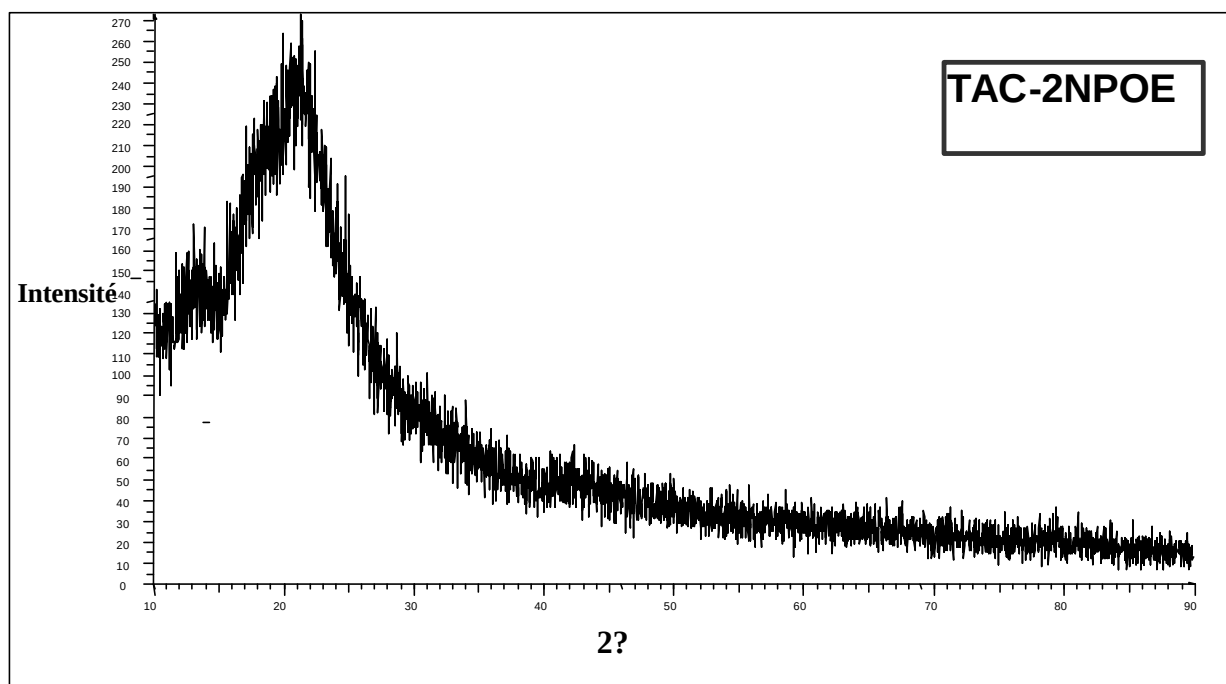


Figure B.I.13: Diffractogramme RX de la membrane TAC-2NPOE.

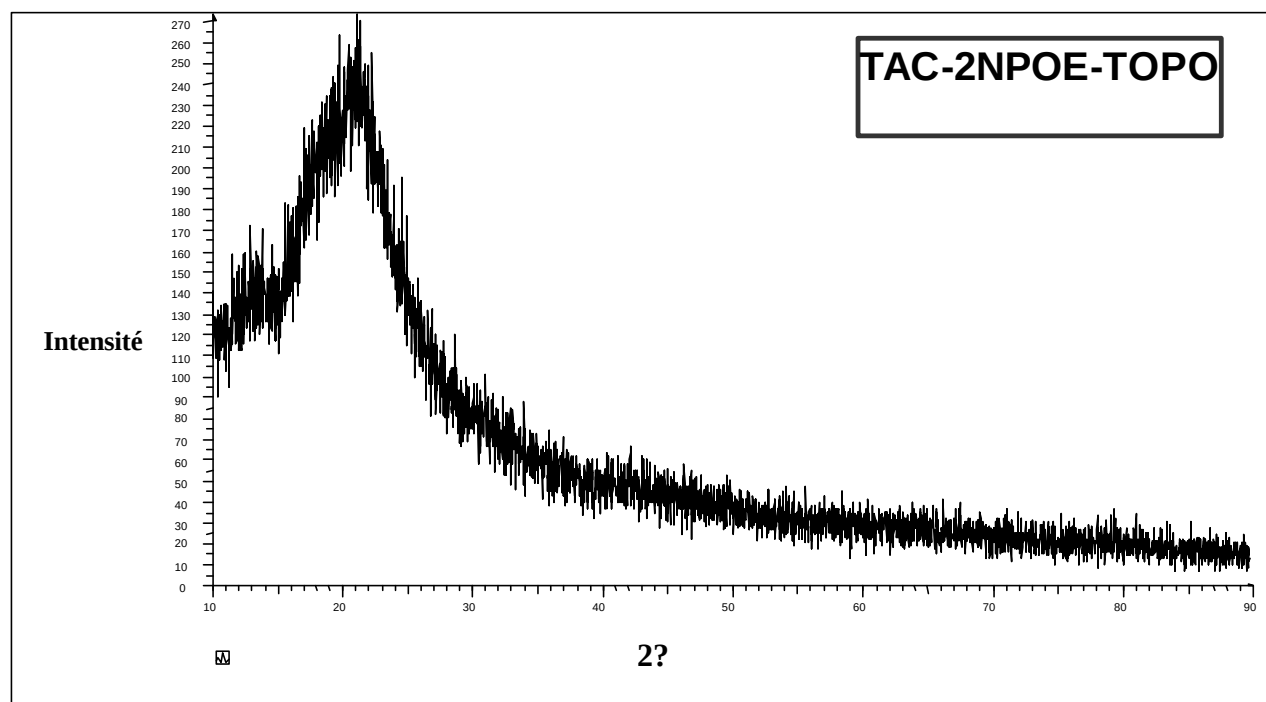


Figure B.I.14: Diffractogramme RX de la membrane TAC-2NPOE-TOPO.

Les figures (B.I.12- B.I.14) représentent les diffractogrammes RX réalisés sur des échantillons de membranes (sans et avec transporteur). Ces diffractogrammes montrent que les membranes sans et avec transporteur ne présentent aucune diffraction (absence de cristallisation au sein de la membrane) ; elles sont amorphes.

L'analyse par diffraction X nous permet de prévoir le mécanisme de transport à travers la membrane à sites fixes [99-100] qui serait :

- Le mécanisme par saut d'un site moléculaire à un autre quand la membrane est cristalline
- Le mécanisme par diffusion de transporteur quand la membrane est amorphe.

B.I.3.4. Conclusion :

Nous avons montré dans ce chapitre que le TOPO peut être utilisé comme complexant fixe sur la matrice polymère de triacétate de cellulose pour former des membranes de caractéristiques physico –chimique et structurales adéquates pour l'application aux transport d'ions métalliques.

- Les compositions optimales des constituants de la membrane (polymère, transporteur et plastifiant) pour une surface de 69.62 cm^2 sont :
 - 0.2 g de triacétate de cellulose dissous dans 20 ml de chloroforme.
 - Une masse de TOPO variables (0.015g-0.135g).
 - Un volume de 0.2 ml de 2-NPOE.
 -
- Les membranes TAC-NPOE et TAC-NPOE-TOPO sont denses alors que la membrane constituée du polymère seul est poreuse.
- Des interactions de type liaison hydrogène ont eu lieu lors de la formation de la membrane.
- Les membranes sans et avec transporteur ne diffractent pas les rayons X alors que le trioctylphosphine oxyde présente une structure cristalline.

CHAPITRE B.II

*Transport de l'uranium et du molybdène à travers
les membranes à sites complexants fixes
(MSF)*

Chapitre B.II

Transport de l'Uranium et du Molybdène à travers les membranes à sites fixes contenant le trioctylphosphine oxyde comme transporteur

B.II.1. Introduction :

Le transport de l'uranium et du molybdène en vue de leur séparation à travers les membranes à sites complexants fixes est une application de nos membranes élaborées. Ce transport se fait selon un mécanisme réactionnel bien déterminé.

Pour une meilleure compréhension des MSF; beaucoup de chercheurs ont opté pour l'étude du mécanisme de transport des ions métalliques à travers les MSF [94-98]. D'après la bibliographie; deux mécanismes de transport peuvent exister.

B.II.2. Mécanisme de transport à travers les membranes à sites complexants fixes :

Le mécanisme de transport d'ions métalliques à travers une membrane à sites fixes dépend de la structure de la membrane (amorphe ou cristalline). On distingue deux types de mécanismes :

- Mécanisme de transport par diffusion de transporteur si la structure est amorphe.
- Mécanisme de transport par saut d'un site fixe à un autre dans le cas où la membrane présente une structure cristalline [48].

B.II.2.1. Mécanisme de transport par diffusion de transporteur :

Dans le cas de transport par diffusion, le transporteur T complexe le métal M à la 1^{ère} interface, le complexe TM diffuse à travers la membrane, jusqu'à la 2^{ème} interface dans la phase aval où s'opère la décomplexation. T rediffuse ensuite vers la phase amont. Ce type de transport est réalisé avec un extractant solvant, le cas de notre transporteur : le trioctylphosphine oxyde (TOPO).

La figure B.II.1 illustre bien le mécanisme par diffusion de transporteur.

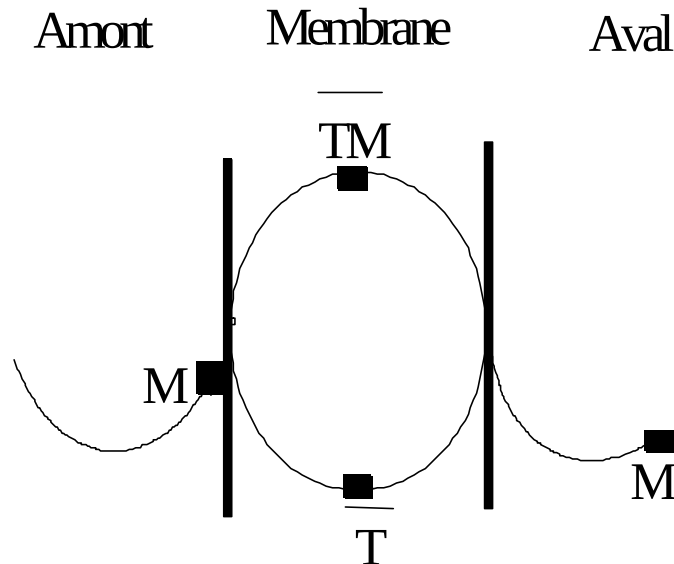
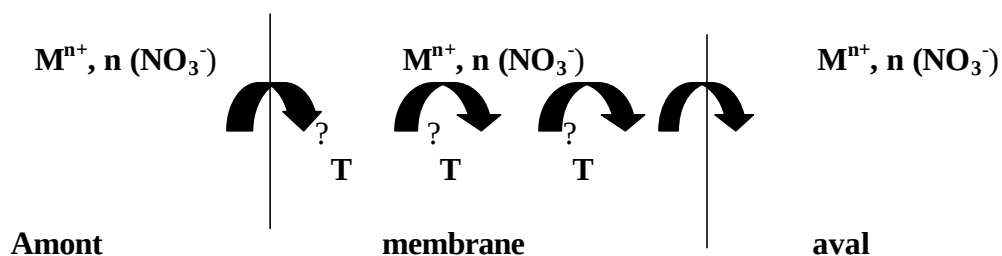


Figure B.II.1: Mécanisme de transport facilité simple.

B.II.2.2. Mécanisme de transport par saut des ions d'un site moléculaire à un autre :

Ce type de transport est attribué pour les membranes à sites fixes présentant une structure cristalline. Le transport des ions M^{n+} se fait par sauts de ses ions métalliques d'un site moléculaire à un autre selon le mécanisme représenté dans la figure B.II.2 : [97-98], [2]



?

T : présente le transporteur (site fixe) dans la membrane.

Figure B.II.2 : Mécanisme de transport par saut d'un site moléculaire à un autre.

B.II.3. Résultats et discussion:

B.II.3.1.Effet de la quantité de transporteur fixée dans la membrane :

L'effet de la quantité de transporteur (le trioctylphosphine oxyde) fixée dans la membrane a été examiné en utilisant des membranes préparées à partir de quantités variables en TOPO et en fixant la quantité de TAC à 0.2g et de NPOE à 0.2 ml.

Le transport de l'uranium a été effectué en utilisant les différentes membranes préparées (chap.B.I).

La figure B.II.3 représente la variation des flux de transport de l'uranium en fonction de la masse de transporteur fixée dans la membrane.

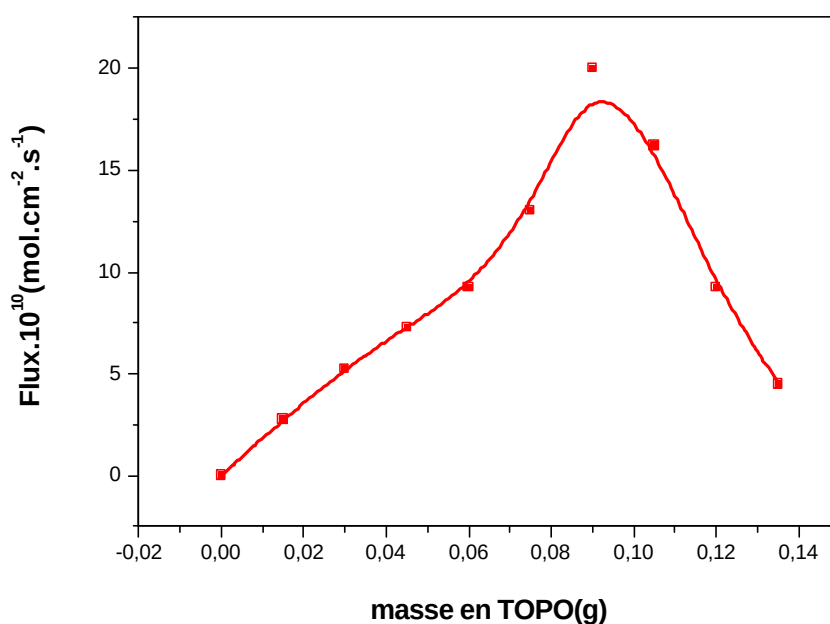


Figure B.II.3: Evolution des flux de transport de l'uranium en fonction de la masse du transporteur fixé dans la membrane.

On observe que le flux de transport de l'uranium augmente avec la masse de transporteur pour atteindre un maximum à une masse de 0.09g. Au-delà de cette valeur le flux

chute brusquement; ce résultat est probablement dû, d'une part, à la limite de solubilité du TOPO dans la phase organique et d'autre part à la diminution du nombre de sites fixes dans la membrane.

L'évolution de la concentration de l'uranium transporté à travers des membranes contenant des quantités variables en extractant est représentée dans la figure B.II.4.

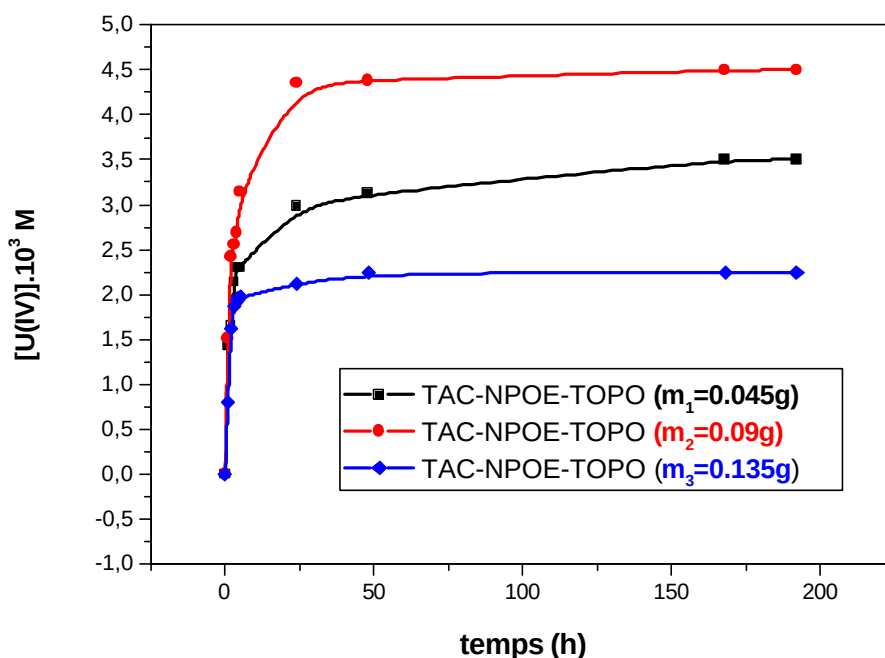


Figure B.II.4: Variation de la concentration de l'uranium dans la phase aval en fonction du temps. MSF : TAC (0.2g) -NPOE (0.2ml) -TOPO (m_1 , m_2 et m_3).

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité du transport est meilleure dans le cas de la membrane à sites fixes de masse $m_2 = 0.09 \text{ g}$, d'où le choix de cette membrane pour le reste de notre travail.

B.II.3.2. Effet de la concentration en métal dans la phase amont:

La figure B.II.5 représente l'évolution des flux de transfert de l'uranium en fonction de la concentration initiale du métal dans la phase d'alimentation. Nous remarquons que le flux de transport augmente légèrement avec la concentration du métal dans la gamme de concentration 10^{-5} - 10^{-3} M et atteint une valeur très importante à la concentration 10^{-2} M. Ceci confirme les résultats obtenus dans le cas de la membrane liquide supportée.

Ce résultat nous a amené à fixer la concentration de l'uranium dans le compartiment d'alimentation à 10^{-2} M pour tout le reste de notre travail.

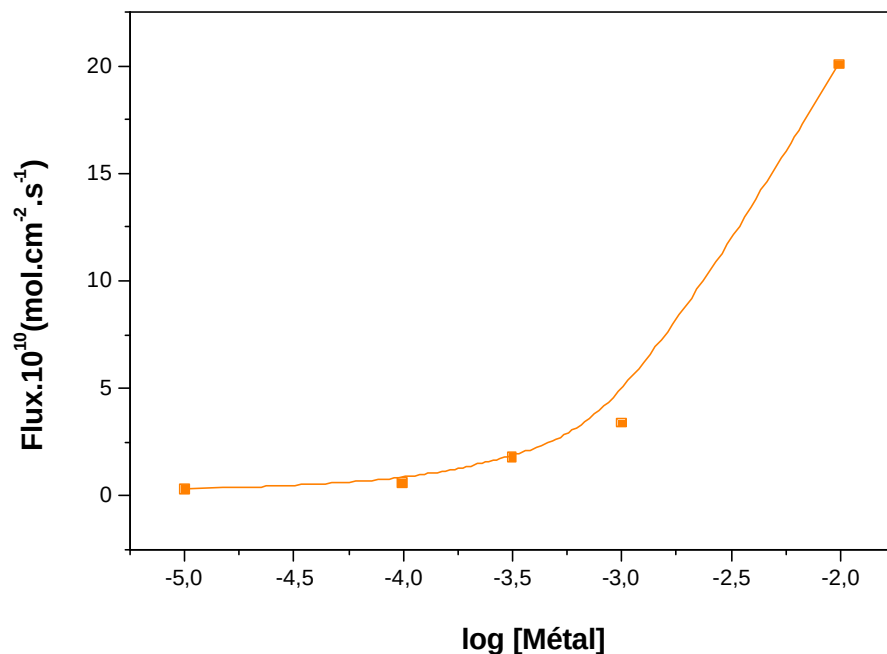


Figure B.II.5: Variation du flux de transport de l'uranium en fonction de la concentration initiale en métal dans le compartiment d'alimentation

B.II.3.3. Transport de l'uranium et du molybdène à travers les MSF :

La figure B.II.6 représente l'évolution des concentrations des deux ions dans les phases amont et aval en fonction du temps.

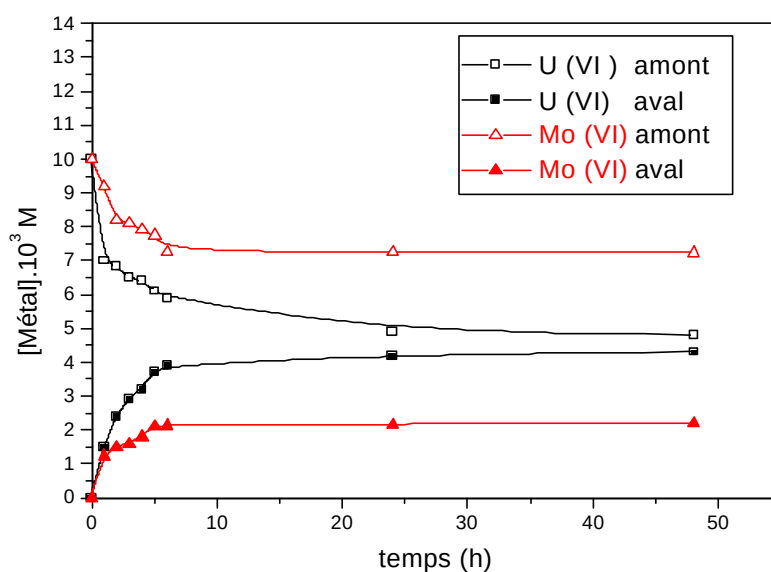


Figure B.II.6: Evolution de la concentration en métal dans les compartiments amont et aval en fonction du temps pour la membrane TAC-2NPOE-TOPO (m_2). $[\text{Métal}] = 10^{-2} \text{ M}$.

Les quantités récupérées dans la phase aval augmentent tandis que celles ayant quitté la phase amont diminuent; on observe la même évolution que dans le cas de la membrane liquide supportée mais les concentrations en aval sont plus importantes.

B.II.3.4. Les vitesses de transport:

Les vitesses d'entrées et de sorties de l'uranium et du molybdène dans le cas de la membrane à sites fixes ont été calculées selon les formules (A.III.2) et (A.III.3) du chapitre A.III (page 36).

Chapitre B.II: Transport de l'uranium et du molybdène à travers les MSF

Les figures B.II.7-B.II.8) représentent l'évolution des vitesses d'entrée et de sortie vers la / de la membrane en fonction du temps de transfert.

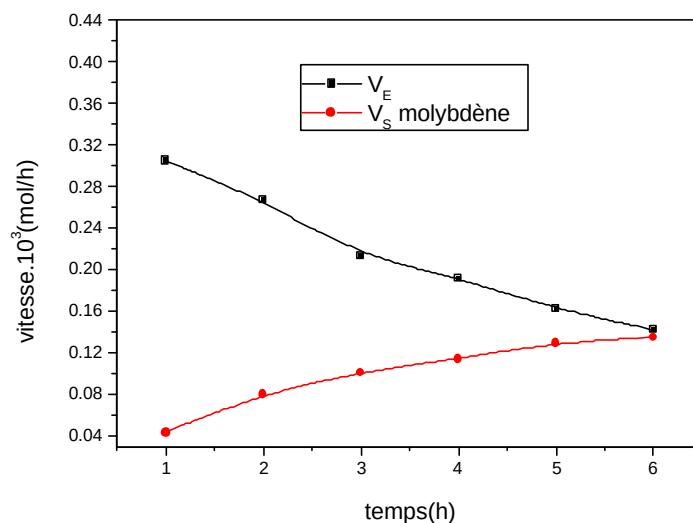


Figure B.II.7: Evolution des vitesses d'entrée et de sortie en fonction du temps de transport du molybdène. MSF : TAC-NPOE-TOPO (m_2). $[Mo]_i = 0.01M$.

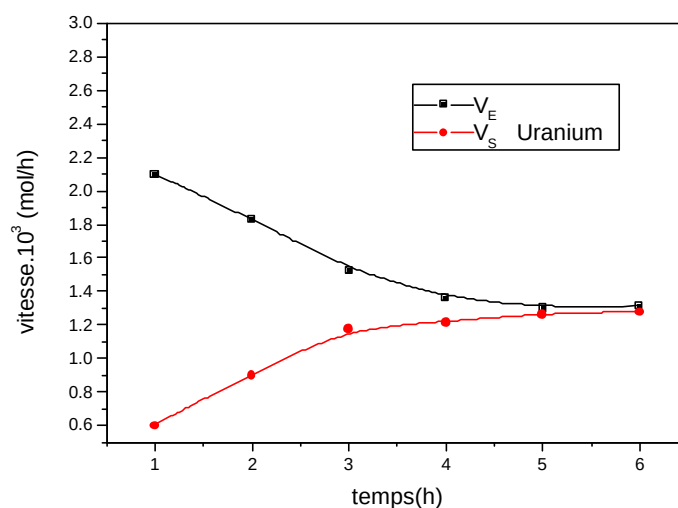


Figure B.II.8: Evolution des vitesses d'entrée et de sortie en fonction du temps de transport de l'uranium. MSF: TAC-NPOE-TOPO (m_2). $[U]_i = 0.01M$

Chapitre B.II: Transport de l'uranium et du molybdène à travers les MSF

On observe comme dans le cas des MLS que les vitesses d'entrée et de sortie sont sensiblement différentes ($V_E > V_S$) et qu'elles s'égalisent au bout de 6 heures de transport pour les deux métaux.

II.3.5. Calcul des perméabilités :

Les perméabilités ont été déterminées en traçant $-\ln \frac{C}{C_0} = f(t)$

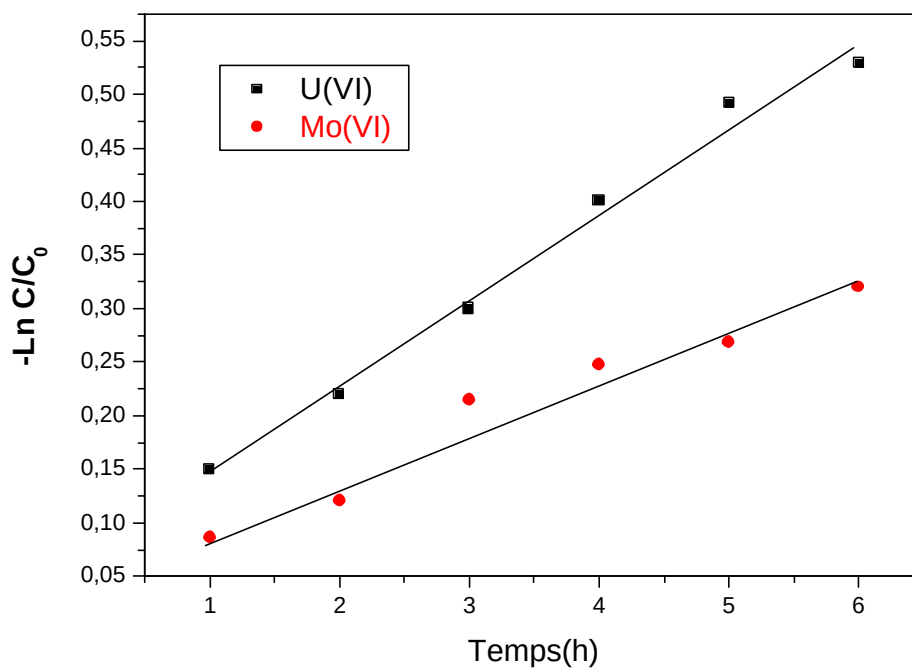


Figure 48: Variation de $-\ln C/C_0$ en fonction du temps.

MSF : TAC-NPOE-TOPO (0.2g-0.2ml-0.09g).[métal]=0.01M

Les pentes des droites (figure B.II.9) permettent d'accéder aux valeurs des facteurs de perméabilité représentée dans le tableau B.II.1 qui montre que la membrane est beaucoup plus perméable à l'uranium qu'au molybdène.

Tableau B.II.1: Variation des coefficients de perméabilité en fonction de la nature d'ions métallique.

Métal	P (cm/s).10 ⁵
U (VI)	10.85
Mo (VI)	6.79

B.II.3.6. Application à la séparation de l'uranium et du molybdène à travers la MSF :

Nous avons étudié la séparation de l'uranium et du molybdène à partir d'une solution synthétique équimolaire 10^{-2} M en uranium et en molybdène.

La figure B.II.10 représente l'évolution des concentrations des deux ions en phase aval en fonction du temps de transport. Le facteur de séparation de l'uranium et du molybdène calculé après 7h de transport est de 2.625

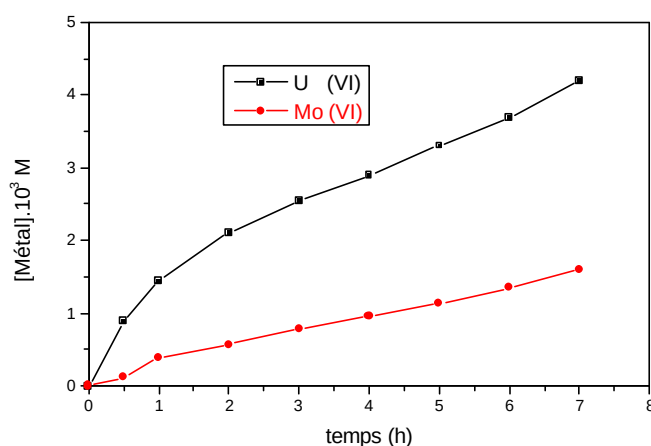


Figure B.II.10: Evolution de la concentration des deux ions métalliques dans le compartiment aval en fonction du temps. MSF: TAC-2NPOE-TOPO (m_2). $[Métal] = 0.01 M$.

B.II.3.7.Stabilité de la Membrane à Sites Fixes:

Pour caractériser la stabilité de la membrane à sites fixes, nous avons réalisé des expériences répétées de transport de l'uranium en renouvelant les solutions d'alimentation et de récupération toutes les 24 h, sans changement de la membrane.

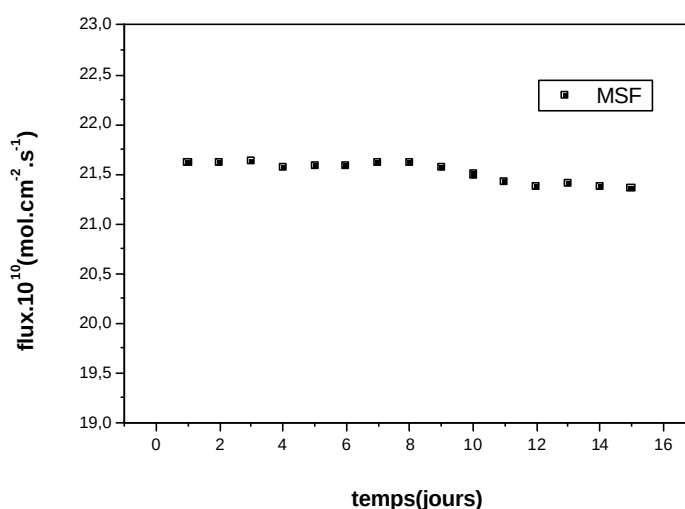


Figure B.II.11 : Evolution des flux de transport en fonction du nombre de jours d'activité de la membrane. [U (VI)]=10⁻² M, membrane : TAC-2NPOE-TOPO (m₂)

La figure B.II.11 représente l'évolution des flux de transport de l'uranium en fonction de nombres de jours d'activités. Nous remarquons que le flux de transport de l'uranium est presque invariables pendant un temps d'activité de 15 jours ce qui nous permet de dire que la membrane à sites complexants fixes présente une bonne stabilité.

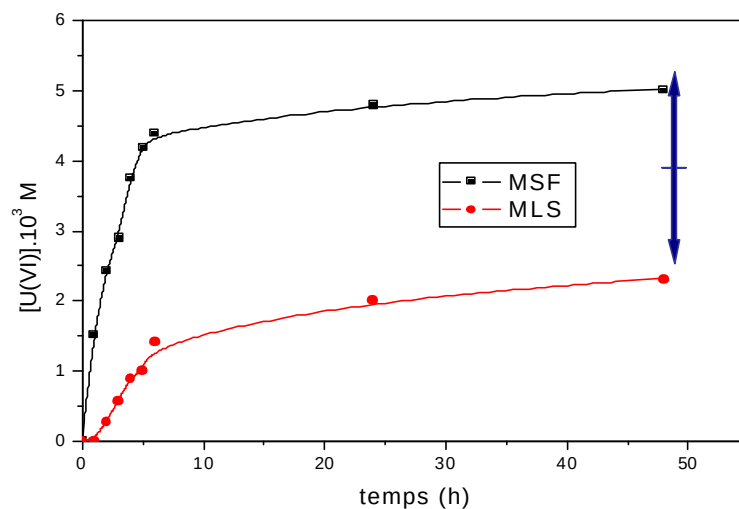
Le résultat obtenu montre que l'immobilisation de trioctylphosphine oxyde dans la matrice polymérique permet une meilleure stabilité en plus de l'augmentation des valeurs de flux de transport obtenus.

B.II.3.8. Etude comparative entre les deux types de membranes utilisées (MLS et MSF) :

On regroupant les résultats obtenus lors de l'utilisation des deux types de membranes nous avons fait une comparaison entre les MLS et les MSF.

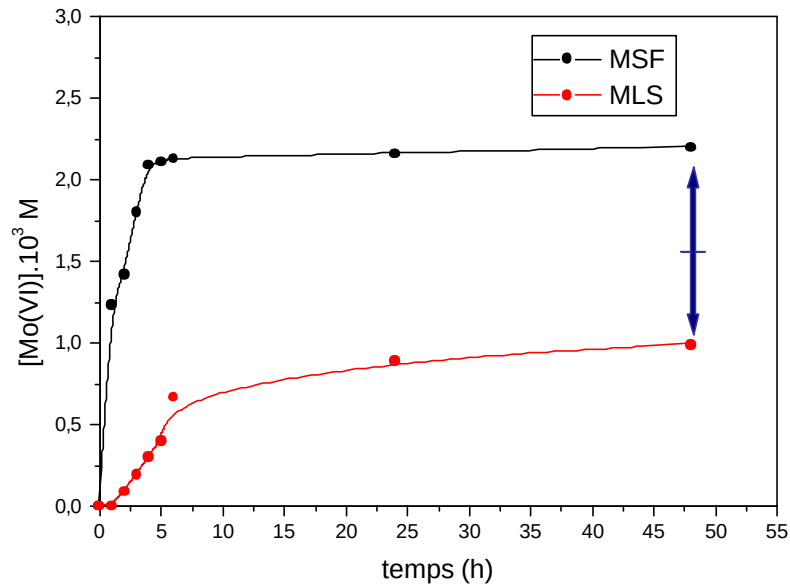
Les figures B.II.12- B.II.13 représentent respectivement l'évolution de la concentration des deux métaux dans le compartiment aval en fonction du temps avec les deux types de membranes MLS et MSF.

Nous remarquons que l'immobilisation du TOPO dans la matrice polymère permet un meilleur transport de l'uranium et du molybdène et que l'écart est plus important



? C=2.9

Figure B.II.12: Evolution de la concentration de l'uranium dans le compartiment aval en fonction du temps avec les deux types de membranes : MLS, MSF



? C=1.21

Figure B.II.13: Evolution de la concentration du molybdène dans le compartiment aval en fonction du temps avec les deux types de membranes MLS et MSF.

B.II.3.9. Etude de la stabilité de la MSF :

La stabilité de la membrane à sites fixes a été étudiée en réalisant des cycles d'expériences continues en renouvelant les deux phases aqueuses, d'alimentation et de réception, chaque 24 heures sans changer de support.

La figure B.II.14 représente l'évolution du flux de transport de l'uranium en fonction du nombre de jours d'activité de la membrane.

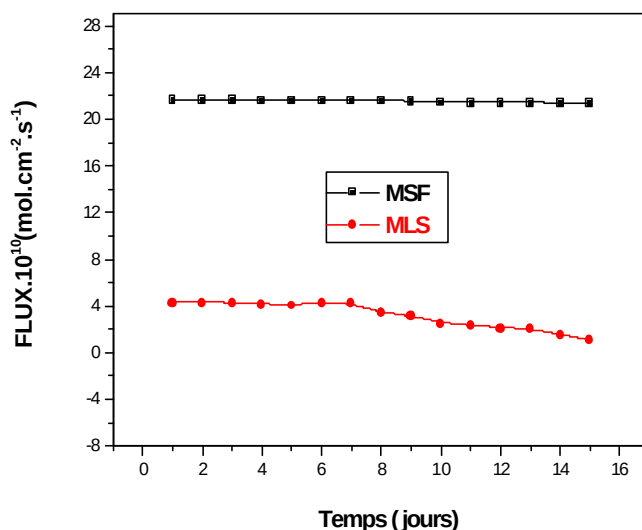


Figure B.II.14: Evolution des flux de transport de l'uranium en fonction du nombre de jours d'activité. MSF : m (TAC) = 0.2g, V (NPOE) = 0.2ml, m (TOPO) = 0.09g. MLS: Polypropylène (Celgard 2500), [TOPO] = 0.01M, CHCl₃.

Nous remarquons que les flux de transport obtenus avec la technique de la membrane à sites fixes sont nettement supérieurs à ceux obtenus en utilisant une membrane liquide supportée.

Le calcul des différents rapports flux (MSF) / flux (MLS) (varie entre 2 et 5) montre bien que l'efficacité du transport des ions U (VI) et Mo (VI) est beaucoup plus importante en utilisant une membrane à sites fixes.

Les résultats obtenus montrent que, contrairement au cas de la membrane liquide supportée, les flux de transport restent constants après deux semaines de transports. Ceci est dû au fait que dans le cas de la membrane liquide supportée, la phase organique commence à pénétrer dans les phases aqueuses après un certain nombre de jours d'activité, par contre le transporteur dans le cas de la membrane à sites fixes reste fixé sur la membrane. Ainsi, les flux de transport obtenus avec la MSF sont supérieurs à ceux obtenus avec la MLS. Par conséquent, le nouveau type de membrane (MSF); au regard de sa stabilité ouvre de larges perspectives pour son application au traitement des solutions hydrométallurgiques à grande échelle.

Chapitre B.II: Transport de l'uranium et du molybdène à travers les MSF

Le tableau B.II.2 récapitule les résultats obtenus en comparant la membrane liquide supportée et la membrane à sites complexants fixes.

Tableau B.II.2 : Comparaison de l'efficacité du transport de l'uranium et du molybdène entre une Membrane Liquide Supportée (MLS) et une Membrane à Sites Fixes (MSF).

	MLS	MSF	MSF/MLS
Concentration maximale en aval ($M \cdot 10^3$)			
U (VI)	1.90	4.80	
Mo (VI)	0.99	2.20	
Flux. $10^{10} \cdot \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$			
U (VI)	4.20	20.5	4.88
Mo (VI)	3.00	7.50	2.50
Perméabilité $\cdot 10^5$ (cm/s)			
U (VI)	8.36	10.85	
Mo (VI)	4.42	6.79	
Vitesse à l'équilibre $V_E = V_s$ (mol/h)			
U (VI)	0.32	1.30	
Mo (VI)	0.08	0.12	
Facteur de séparation U- Mo			
F^U	1.41	2.62	
Mo			

B.II.4. Conclusion:

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'une quantité critique de 0.09 g en TOPO ne peut pas être dépassée pour préparer une bonne membrane de 62.63 cm² de surface.

Des flux de transport de l'uranium et du molybdène à travers la membrane à sites fixes plus importants que ceux obtenus avec les membrane liquide supportée (MLS) peuvent être atteints.

L'étude de la stabilité de la membrane à sites à fixe a montré que les flux de transfert des ions U (VI) restent constants après une durée d'activité de deux semaines, ce qui confère une stabilité très importante à ce nouveau type de membranes et ouvre de larges perspectives quant à son utilisation à l'échelle industrielle.

Conclusion générale



Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans l'axe de recherche du laboratoire d'hydrométallurgie et de chimie inorganique moléculaire, il s'agit de mettre en œuvre des techniques avancées de la recherche pour le transport et la séparation d'ions métalliques notamment l'uranium et le molybdène en solution. Il s'agit des membranes liquides supportées et les membranes à sites complexants fixes.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressé à la possibilité d'utiliser le trioctylphosphine oxyde TOPO comme transporteur de l'uranium et du molybdène à travers une membrane liquide supportée MLS et son immobilisation dans une matrice polymère pour former une membrane à sites complexants fixes (MSF)

La première partie a été consacrée à la détermination des paramètres fondamentaux qui influent sur le transport facilité de l'uranium et du molybdène à travers une membrane liquide supportée :

- La durée d'imprégnation du support polymérique,
- La nature et concentration du transporteur,
- La concentration initiale du métal dans le compartiment amont,
- La nature et caractéristiques physico-chimiques du support

Les résultats obtenus montrent que :

- Une durée de 3 jours est largement suffisante pour effectuer un transport efficace des ions métalliques,
- Le support Celgard 2500 qui possède une faible épaisseur et une grande porosité est celui qui a donné de meilleurs flux de transfert,
- Le TOPO est un meilleur extractant de l'uranium.

Dans la deuxième partie du travail, nous avons élaborer une nouvelle série de membranes appelées membranes à sites complexants fixes (MSF) dont le transporteur est fixé dans la matrice du polymère (Triacétate de Cellulose). Les membranes synthétisées ont été

Conclusion Générale

caractérisées par différentes techniques tels que : Infra rouge à transformée de Fourier (FTIR), Diffraction des Rayons X (DRX) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

Les résultats obtenus ont montré que l'épaisseur et la masse surfacique augmentent avec la quantité du transporteur. Les valeurs obtenues pour les teneur en eau montrent que les membranes sont assez fortement hydrophobes.

L'analyse des différentes membranes par microscopie électronique à balayage a révélé que la membrane constituée uniquement du polymère TAC est poreuse dans tout le volume (pratiquement 50% de porosité) et que la répartition des pores est uniforme sur toute la surface. Par ailleurs, les membranes TAC-NPOE-TOPO ont une structure dense où tous les pores sont remplis par le NPOE et le transporteur.

Des flux de transport de l'uranium et du molybdène plus importants que ceux obtenus avec les MLS peuvent être atteints.

L'étude de la stabilité de la membrane à sites fixes a montré que les flux de transfert des ions U (VI) restent constants après une durée d'activité de 15 jours ce qui confère une stabilité très importante à ce nouveau type de membranes et ouvre de larges perspectives quant à son utilisation à l'échelle industrielle.

BIBLIOGRAPHIE



BIBLIOGRAPHIE

- [1].A. Gherrou, Thèse de doctorat d'état; USTHB, Avril, 2001, Alger.
- [2].A.J.B.Kemperman, D.Bargeman, T.V.D.Boomaard, H.Starthnam. Sep. Sci. Techn. 31 (20) (1996) 2733-2762.
- [3].A.M.Neplenborek, D.Bargeman, C.A.Smolders. J. Memb. Sci. 67 (1992) 133-148.
- [4].O. Arous, H.Kerdjoudj, P.Seta. J. Memb. Sci. 241 (2004) 177-185.
- [5].A. Gherrou, H.Kerdjoudj, R.Molinari, E.Drioli, P.Seta. J.Memb.Sci. 228 (2004) 149-157.
- [6].Jiang Jiang, Tood.D.Krauss, Louis.E.Brus*.j.Phys.Chem.B. 104 (2000) 11936-11941.
- [7].A. Oubouzar, thèse de magister, USTHB.1983, Alger.
- [8].A. Meddour, Thèse de magister, CDM/ LSO.1983, Alger.
- [9].Jacky Kress et Alexandre Novak. J. Chem. Phys. 67 (1977) 506-508.
- [10].Lorenz, J.K.Ellis, A.B.J.Am.Chem.Soc.120 (1998) 10970-10975.
- [11].Cecconie.T, Freiser. H. Anal.Chem. 62 (1990) 622-627.
- [12].Satoshi Kusakabe. Solv Extr and Ion Exch.15 (2) (1997) 219-229.
- [13].Takehiro.kojima.Talanta. 36 (1989) 603-605.
- [14].Tingchia Huang, Chee-ChangHuang.Solv Extr and Ion Exch.15 (5) (1997) 837-862.
- [15].Tatsya Sekine, Ichiro Ninornya.Massyuki Tebakari et Jinji Noro.Bull.Chem.Soc.japan 70 (1997) 1385-1392.
- [16].R.Meera.R.Luxmi Varma.M, Reddy.Radio.Chimica.Acta. 92 (2004)17- 24.
- [17] A.Tsuguchi, Ohashi A, Choi SY.Imura H.Anal .Sci, Nov, 18(11) (2002) 1227-1233.
- [18].Nobno Suzuki, Makoto Takahashi et HisanoriImmura. Japan Analytica.Chemica.160 (1984) 79-85.
- [19].Antonio Florido, Ignasi Casas, JosepGarcia-Raurich Rina.Arads Yellin et A braham Warchansky.Anal.Chem.72 (2000)1604 -1610.
- [20].Young-Sang Kim, Gypo In, Jong-Moon Choi et Chi-Woo Lee.Bull.korean .Chem.Soc. 21(9) (2000) 123-127.
- [21].Unirau Hicsonmez et Meral Eral. J. Alloy and Compouds. 271(1998) 620-624.

Bibliographie

- [22].K.R.Chitra, A.G.Gaikward, G.D.Surender, A.D.Damodaram.J.Memb.Sci.125 (1997) 268-273.
- [23].P.S Kulkarni, S.Mukhopadhyay,M .P.Bekay et S.Kghosh.Hydrometallurgy. 64 (2002) 49-58.
- [24].A.Kumar, R.Haddad. Gbenzal.R.Ninon A.M.Sastre.J.Memb.Sci.174 (2000) 17-25.
- [25].John D.Lamb, Aexender Y.Nazarenko.J.Memb.Sci.134 (1997) 255-259.
- [26].Luo.C.S; Chang, F.C.Ych.Y.C.Anal.Chem. 54 (1982) 233-241.
- [27].Serebrennikova, N.Kukushikina.I.Plotnikova, Anal.Chem.37 (1982) 485-492.
- [28].Choi Y, Moon SH. Korea .Environ Mont Assers, Jul, 70(2) (2001) 167-178.
- [29].Murray, C.B.Norris, D.J.Bavendi, M.G.J.Am.Chem.Soc, 115 (1993) 8706-8712.
- [30]. C. Qian, Kim F,Mal,Tsui F,Yang P,Liu J.J.Am.Soc.Feb, 126(4) (2004) 1195-1202.
- [31].Celso de Mello Donega, Slepheon G.Hickey, Sader F.wister, Daniel Vanmaekelbergh et Andries Meyerink.J.Phys.Chem, 107 (2003) 489-496.
- [32].Silvia Gomez, Laurent Erades,KarinePhilippot, Brino Caudret.Vincent Colliere.Olivier Balmes et Jan-LovBovin.Chem.Comm.30 (2001) 1474 -1475.
- [33].Mark Green and Paul O'Brien.Chem.commun.31 (2001) 1912-1913.
- [34].Mark Green, Nicholas Allsop, Gareth Wakefield, Peter.J.Dobson et Jhon.L.Huthison. J. Mater.Chem, 12 (2002) 2671-2674.
- [35]. S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks et A. Moser, Science. 287 (2000) 198-205.
- [36]. S.J. Park, S. Kim, S. Lee, Z. G. Khim, K. Char et T. Hyeon, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 8581-8590.
- [37]. M. Green and P. O'Brien, Chem. Commun. 183 (2000) 122-130.
- [38]. I. R. Weitz, J. L. Sample, R. Ries, E. M. Spain et J. R. Heath,J. Phys. Chem. B. 104 (2000) 4288-4295.
- [39].Gérard Cote, Technique de l'ingénieur, J₂.
- [40].M.Rumeau, F. Aulas et B.Tyburce, Actualité Chimique. 6 (1980) 13-19.
- [41].A.Maurel, Technique de l'ingenieur, J₁.
- [42].P.Guiraldeno, Technique de l'ingénieur J₃.
- [43].S.Sourirajan,* reverse osmosis*, logos press, london,eng and Academic press, New York, N.Y.1970.

Bibliographie

- [44]. A. Gherrou, Thèse de Magister, USTHB.1997, Alger.
- [45]. M. Amara, Thèse de Magister, USTHB.1998, Alger.
- [46]. J.P.Brun, procédé de séparation par membrane, Ed Masson 1989.
- [47].S.I.toi . I.Nakamura et T.Kawara. Desalination. 32 (1980) 383-391.
- [48].M.Amara.H.Kerdjoudj.Sep and Purif .Techn. 29 (2002) 79-87.
- [49].M.Amara.H.Kerdjoudj.Hydrometallurgy. 65 (2002) 59-68.
- [50].DJ.Akretche , A.Gherrou, H.Kerdjoudj.Hydrometallurgy. 46 (1997) 287-301.
- [51].D.P.Pierrari. Récent Progress en Electrodialysis. 17 (1976) 569-573.
- [52].D. Morisson, G. Freyser, Desalination. 33 (1983) 383-392.
- [53].D.E.Akretche, H.Kerdjoudj, C.Gavach, Hydrometallurgy. 34 (1993) 231-240.
- [54]. D.E.Akretche, S.Kara Slimane et H.Kerdjoudj, Hydrometallurgy. 38 (1995) 189-195.
- [55].S. Mazrou, thèse de Magister, USTHB.1995.Alger
- [56]. A.T.Cherif, E.Dauverchain, C.Gavache. Information.Chimie. 311(1989)165-171.
- [57].R.Rautenbach et R.Albrecht. Membrane Processes.1980.
- [58].M.Mulder, Basic Principles of membrane Technology, Kluwer Academic, Dordrecht 1991.
- [59].D.Y.Takigawa.Sep.Sci.Tech. 27 (3) (1992) 325-339.
- [60].R.H.Balckmer et J.H.Hedman, memb.Oxy.Enr.Appou. 16 (1979)955-1002.
- [61].O.Arous, Thèse de Magister, USTHB, 2000.Alger.
- [62].ELReefy.S, A.Selim Y.T.Aly.H.F, J.Radio.Anal and Nucl.Chem. 30 (1998) 130-139.
- [63].M.Lezsko et E.Nahlik, j.mem.Sci. 31 (1987) 177-182.
- [64].EL.Sayed. Hydrometallurgy. 68 (2003) 51-60.
- [65].O.Loiacono, E.Drioli et R.Molinari, J.Memb.Sci. 28 (1986) 123-131.
- [66].W.J.Kolff et H.T.J.Berk, Acta Med.Scand. 117 (1994) 121-128.
- [67].S. Lylinnos.Sifiniades. Theodore. Largman, Allen.A.Tunick et Fred.W.Koff
Hydrometallurgy. 23 (1981) 201-212.
- [68]. A.Gherrou,H.Kerdjoudj.R.Molinari et E.Drioli.Sep.Sci.Tech. 39 (8) (2002) 1.
- [69].A.Gherrou, H.Kerdjoudj.R.Molinari et E.Drioli.Sep.Sci.Tech. 36 (10) (2001) 2289-2304.
- [70].A.Gherrou,H.Kerdjoudj.R.Molinari et E.Drioli.Sep.Sci.Tech. 37 (10) (2002) 2317-2336.

Bibliographie

- [71].A.Gherrou, H.Kerdjoudj: Desalination. 17 (2002) 144 -231.
- [72].O.Arous.A.Gherrou.H.Kerdjoudj. Desalination.161 (2004) 295-303.
- [73].C.S.Kedari,S.S.Pandit, Ramangam: J.Mem.Sci.16 (1999)187-196.
- [74].Vande Voorde, I.Pinoy: J. Memb. Sci. 32 (2004) 56-62.
- [75].K.H.Lee, D.F.Evans et E.L.Cussler.Aiche J. Mem. Sci. 24 (5)(1978) 860-867.
- [76].F.Zha. A.G.Fane, C.Fell et R.Sholfild.J.Mem.Sci. 75 (1992) 69-80.
- [77].O.Arous.A.Gherrou.H.Kerdjoudj.Sep.Sci.Tech. 39 (2004) 1-13.
- [78].R.M.Izatt.J.J.Christensen, Macro.Chem. 1 (1979) 219-254.
- [79].O.Heitzsch.K.Gloe.H.Stephan et E.Weber, Solv, Extr.Ion.Exch. 12(3)(1994) 475-496.
- [80].Y.Markus et A.S.Kertes.Ion.Exch and Solv.Extr of M. Complexes.wiley. Interscience London. 1969.
- [81].S..Umetani.,K. Sasayama..Matsiu.Anal.Chem.Acta. 134 (1982) 135-141.
- [82].M.Yoshikazu, H. Matsuyama et al.Hydrometallurgy. 23 (1990) 232-241.
- [83].M. Minoz.C.Palet et Valiente, Anal.Lett. 23 (8) (1990) 1591-1606.
- [84].C.Hill, J.F.Doazol, H.Roquette, S.Eymard, B.Tournois, J. Memb.Sci. 144 (1996) 73-80.
- [85].P.R.Danesi, L.Reishley .Yinger, P.Rickert.J.Memb.Sci. 31 (1987) 117-145.
- [86].M.Sugiura.M.Kikkawa et S.Urita. Sep.Sci.Techn. 22 (1987) 2263-2268.
- [87]. M.Sugiura.M.Kikkawa et S.Urita.J.Memb.Sci. 42 (1989) 47-54.
- [88]. M.Sugiura.Sep.Sci.Techn. 27 (1992) 269-276.
- [89].M.Sugiura.Sep.Sci.Techn.28 (1993) 1453-1463.
- [90]. M.Sugiura.Sep.Sci.Techn.27 (1994) 229-231.
- [91]. J.D.Lamb.Y.Nazarenko.J.Memb.Sci. 134 (1997) 255-259.
- [92].J.D.Lamb.Y.Nazarenko.J.Memb.Sci.11 (1996) 291-295.
- [93].EL .Cussler.J.Memb.Sci.43 (1989) 149-464.
- [94].R.D.Noble.J.Memb.Sci.60 (1991) 297-306.
- [95].R.D.Noble.J.Memb.Sci.75 (1992) 121-129.
- [96].Tracey.A.Munro et Bradley D.Smith. Chem.Commun.133 (1997) 2167-2178.
- [97].Jennifer .A. Riggs et Bradley .D.Smith. J.Am.Chem.Soc.119 (1997) 2765-2766.
- [98].M.F.Paugam.J.Buffle.J.Memb.Sci.147 (1998) 207 -215.
- [99].N.S.Murthy, S.T.Correale, H.Minor, Macromolecules. 24 (1991) 1185-1204.
- [100].G.Vancso, D.Sentvy, I.Tomka, J. Appl. Poly. Sci. 42 (1991) 1351-1365.

Titres des figures



Titres des figures

Figure A.I.1 : Le trioctylphosphine oxyde.

Figure A.I.2 : Procédé de synthèse de TOPO à base de POCl_3 .

Figure A.II.1 : Principe de transport à travers une membrane.

Figure A.II.2 : Principe général de l'électrodialyse.

Figure A.II.3 : Electro-électrodialyse d'une solution de sulfate de métal.

Figure A.II.4 : Principe de la dialyse.

Figure A.II.5 : Représentation schématique de la microfiltration, de l'ultrafiltration et de l'osmose inverse.

Figure A.II.6 : Position des techniques de séparation par membrane en fonction de la taille des particules retenues.

Figure A.II.7 : Schéma d'une : (a) Membrane liquide supportée (MLS)
(b) Membrane liquide émulsionnée (MLE).

Figure A.II.8 : Préparation d'une membrane liquide émulsionnée.

Figure A.II.9 : Transport d'ions métalliques à travers la MLS.

Figure A.III.1 : La cellule de transport.

Figure A.III.2 : Schéma détaillé de la cellule de transport.

Figure A.III.3 : Variation des flux de transport de l'uranium en fonction de la concentration initial de l'uranium dans le compartiment d'alimentation.

Figure A.III.4 : Evolution du flux de transport de l'uranium en fonction de la concentration du transporteur.

Figure A.III.5 : Evolution de la concentration de l'uranium en aval en fonction du temps d'imprégnation. MLS : support celgard 2500, TOPO/chloroforme 10^{-2}M .

Figure A.III.6 : Micrographie au MEB du support imprégné pendant 24h.

Figure A.III.7 : Micrographie au MEB du support imprégné pendant 3 jours.

Figure A.III.8 : Micrographie au MEB du support imprégné pendant 5 jours.

Figure A.III.9 : Evolution de la concentration en métal dans les compartiments amont et aval à travers la MLS : support Celgard 2500 imprégné pendant 3j dans une solution TOPO/chloroforme 0.01M, $[\text{U (VI)}] = 0.01 \text{ M}$.

Figure A.III.10 : Evolution des vitesses d'entrée et de sortie (vers / de la membrane) en fonction du temps de transport de l'uranium à travers la MLS : Celgard 2500, TOPO/chloroforme: 10^{-2}M , $[\text{U (VI)}] = 0.01\text{M}$.

Titres des figures

Figure A.III.11 : Evolution des vitesses d'entrée et de sortie (à / de la membrane) en fonction du temps de transport de molybdène à travers la MLS: celgard 2500.TOPO/chloroforme : 10^{-2} M, [Mo (VI)] =0.01 M

Figure A.III.12 : Variation de $-\ln C/C_0$ en fonction du temps. MLS : TOPO/chloroforme 0.01M, support celgard 2500 imprégné pendant 3j, [Métal]=0.01M.

Figure A.III.13 : Evolution de la concentration des deux ions métalliques dans le compartiment aval en fonction du temps. MLS : support Celgard 2500. [TOPO] = 0.01M / Chloroforme , [Métal] =0.01M.

Figure A.III.14 : Evolution des flux de transport de l'uranium en fonction du nombre de jours d'activité de la membrane. MLS: celgard 2500, TOPO/chloroforme : 10^{-2} M. U (VI)] =0.01 M.

Figure B.I.1 : Structure du triacétate de cellulose.

Figure B.I.2 : Structure du 2- nitrophenoloctyl éther 2-NPOE.

Figure B.I.3 : Micrographie au MEB de la membrane TAC.

Figure B.I.4 : Micrographie au MEB de la membrane TAC-2NPOE.

Figure B.I.5 : Micrographie au MEB de la membrane TAC-2NPOE-TOPO (m_2 =0.09g).

Figure B.I.6 : Micrographie au MEB de la membrane TAC-2NPOE-TOPO (m_3 =0.135g)

Figure B.I.7 : Spectre FTIR de TOPO sous forme de pastille en KBr.

Figure B.I.8 : Spectre FTIR de la membrane TAC.

Figure B.I.9 : Spectre FTIR de la membrane TAC- NPOE.

Figure B.I.10 : Spectre FTIR de la membrane TAC-NPOE-TOPO.

Figure B.I.11 : Diffractogramme RX de trioctylphosphine oxyde.

Figure B.I.12 : Diffractogramme RX de la membrane TAC.

Figure B.I.13 : Diffractogramme RX de la membrane TAC-2NPOE.

Figure B.I.14 : Diffractogramme RX de la membrane TAC-2NPOE-TOPO.

Figure B.II.1 : Transport facilité simple.

Figure B.II.2 : Mécanisme de transport par saut d'un site moléculaire à un autre.

Figure B.II.3 : Evolution du flux de transport de l'uranium en fonction de la masse du transporteur fixé dans la membrane.

Titres des figures

Figure B.II.4 : Variation de la concentration de l'uranium dans la phase aval en fonction du temps. MSF : TAC (0.2g) –NPOE (0.2ml) -TOPO (m_1 , m_2 et m_3).

Figure B.II.5 : Variation du flux de transport de l'uranium en fonction de la concentration initiale en métal dans le compartiment d'alimentation.

Figure B.II.6 : Evolution de la concentration en métal dans les compartiments amont et aval en fonction du temps pour la membrane TAC-2NPOE-TOPO (m_2). $[\text{Métal}] = 10^{-2} \text{ M}$.

Figure B.II.7 : Evolution des vitesses d'entrée et de sortie en fonction du temps de transport du molybdène. MSF : TAC-NPOE-TOPO (m_2). $[\text{Mo}]_i = 0.01 \text{ M}$.

Figure B.II.8 : Evolution des vitesses d'entrée et de sortie en fonction du temps de transport de l'uranium. MSF: TAC-NPOE-TOPO (m_2). $[\text{U}]_i = 0.01 \text{ M}$.

Figure B.II.9 : Variation de $-\ln C/C_0$ en fonction du temps. MSF: TAC-NPOE-TOPO (0.2g-0.2ml-0.09g). $[\text{métal}] = 0.01 \text{ M}$.

Figure B.II.10 : Evolution de la concentration des deux ions métalliques dans le compartiment aval en fonction du temps. MSF : TAC-2NPOE-TOPO (m_2). $[\text{Métal}] = 0.01 \text{ M}$.

Figure B.II.11 : Evolution des flux de transport en fonction du nombre de jours d'activité de la membrane. $[\text{U (VI)}] = 10^{-2} \text{ M}$, membrane : TAC-2NPOE-TOPO (m_2).

Figure B.II.12 : Evolution de la concentration de l'uranium dans le compartiment aval en fonction du temps avec les deux types de membranes : MLS, MSF.

Figure B.II.13 : Evolution de la concentration du molybdène dans le compartiment aval en fonction du temps avec les deux types de membranes MLS, MSF.

Figure B.II.14 : Evolution des flux de transport de l'uranium en fonction du nombre de jours d'activité. MSF : m (TAC) = 0.2g, v (NPOE) = 0.2ml, m (TOPO) = 0.09g. MLS: Polypropylène (Celgard 2500), $[\text{TOPO}] = 0.01 \text{ M}$, CHCl_3 .

Titres des tableaux



Listes des tableaux

	N° de page
Tableau A.II.1 : Classification des procédés membranaires selon leurs force motrice.....	14
Tableau A.II.2 : Les procédés membranaires et leurs applications.....	15
Tableau A.II.3 : Caractéristiques de quelques supports membranaires.....	25
Tableau A.III.1: Valeurs des facteurs de perméabilité de l'uranium et du molybdène. MLS : TOPO/chloroforme 0.01M, Support Celgard 2500 imprégné pendant 3j, [métal]=0.01M.....	40
Tableau B.I.1 : Caractéristiques physico -chimiques de la membrane à sites fixes.....	49
Tableau B.I.2 : Nombre de sites complexants des MSF.....	50
Tableau B.I.3 : Valeurs des pics et radicaux correspondants obtenus par FTIR.....	57
Tableau B.II.1 : Variation des coefficients de perméabilité en fonction de la nature d'ions métallique dans le cas de la MSF.....	71
Tableau B.II.2 : Etude comparative entre la MLS et la MSF.....	76