

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE (U.S.T.H.B)

FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En : CHIMIE

Spécialité : Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques

Par : SAAD SAOUD FAIROUZ

Thème

**NOUVELLES MEMBRANES POLYMERES A
INCLUSION : APPLICATION AU TRANSPORT
FACILITE DE L'URANIUM ET DU MOLYBDENE**

Soutenu publiquement le : 04/ 07 /2009, devant le jury composé de :

Mr.M.A.BENABOURA	Professeur (USTHB)	Président
Mr. H. KERDJOUJ	Professeur (USTHB)	Directeur de thèse
Mr.M.M.TRARI	Professeur (USTHB)	Examineur
Mr. D.E. HADJ BOUSSAAD	Professeur (USD BLIDA)	Examineur
Mr. O. AROUS	Maître de Recherche (CRAPC)	Invité

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce manuscrit a été accompli au laboratoire d'Hydrométallurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire de la faculté de Chimie (USTHB) sous la direction de Monsieur le Professeur HACENE KERDJOUDJ que je tiens à remercier pour m'avoir accueillie dans son laboratoire. Son attention et ses recommandations mesurées, m'ont permis de mener à bien ces recherches. Sa gentillesse et ses encouragements et sa compréhension, m'ont été précieux.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur M. A. BENABOURA, Professeur à l'USTHB, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur D. E. HADJ BOUSSAAD, Professeur à l'USD Blida, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de l'examiner.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à Monsieur M. TRARI, Professeur à l'USTHB, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Toute ma gratitude va vers Monsieur OMAR AROUS, Maître de recherche (CRAPC, U.S.T.H.B), pour m'avoir guidée tout au long de ce travail. Sa disponibilité, son aide et ses précieux conseils, m'ont permis de le faire aboutir.

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. J'associe à ces remerciements Messieurs A. IGHZOU, R. LAARBI, SAYEM, BENOUDA, RAZIGUE, DJENNANE, et Melle Z. LAMARI.

Je tiens à remercier aussi tous mes collègues et mes amis (es) du laboratoire d'Hydrométallurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire, M. AMARA, S. AZOUG, O. SOUILAH.

Je remercie vivement N. TAHIR, N. KHERBOUCHE, F. MOHAMED- AZIZI, M. DOULACHE.

DEDICACES

Je dédie ce mémoire

A mes chers parents pour tous les sacrifices qu'ils ont consentis pour moi et l'intérêt qu'ils n'ont cessé de porter à mes études et à ma réussite.

Que le Bon Dieu leur prête longue et heureuse vie.

A mes frères, ma sœur et ma belle sœur

A Nabil Massbah

A Nassim et Chakib

A Rania, Ikram, Wissam

A tous mes amies et mes collègues.

Aux familles :

SAAD SAOUD

BEN HAMOUDA

ADJAOUT



Sommaire

Sommaire

Liste des figures.....	2
Liste des tableaux	8
Abréviations et symboles	10
Introduction générale	12
CHAPITRE I: GENERALITES SUR LE TRANSPORT A TRAVERS LES MEMBRANES LIQUIDES.....	15
I.1. Introduction	15
I.2. Les procédés membranaires et leurs principe de fonctionnement	16
I.3. Différents types de membranes liquides.....	18
I.3. 1. Membranes liquides épaisses.....	18
I.3. 2. Membranes liquides émulsionnées.....	19
I.3. 3. Membranes liquides supportées	20
I.3.4. Membranes polymères à inclusion.....	20
I.4. Phénomènes de transport à travers les membranes liquides.....	20
I .4.1. Mécanisme de transport.....	20
I.4.1 .1. Transport simple facilité.....	21
I.4.1 .2. Transport couplé.....	22
I.4.1 .2. 1. Le co-transport.....	22
I.4.1 .2.2. Le contre transport. La pompe à pH.....	22
I.4.1.3. Mécanisme de transport par saut des ions d'un site moléculaire à un autre.....	23
I.5. Mécanismes d'extractions.....	24
I.5.1. L'extraction par solvatation.....	24
I.5. 2 .L'extraction par formation de paires d'ions.....	24

I.5.3. L'extraction par formation de complexe	25
I.6. Equations et grandeurs caractérisant le transport.....	25
I.6. 1. Flux de transfert.....	25
I.6. 2. Perméabilité.....	25
I.6. 3. Facteur de séparation.....	26
I.7.conclusion.....	27
 CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES	
D'ETUDE.....	29
II.1. Produits chimiques.....	29
II.1.1. Le polymère de base.....	29
II.1.2. Les plastifiants.....	30
II.1.3. Le solvant.....	32
II.1.4. Les extractants.....	32
II.1.4.1. Acide diethyl-2 hexyl phosphorique (D2EHPA).....	34
II.1.4.2. Trioctylphosphine Oxyde (TOPO).....	35
II.1.4.3. Tributyl Phosphate(TBP).....	36
II.1.4.4. Tricapryl chlorure ammonium (Aliquat. 336).....	37
II. 2. Préparation des membranes.....	38
II. 3. Méthodes de caractérisation.....	38
II. 3. 1. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)	39
II. 3. 2. Diffraction des rayons-X (DRX).....	39
II. 3. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	39
II.3.4. Analyses thermo gravimétriques et Analyse enthalpique différentielle ATG/DSC)	40
II.3.5. angle de contact.....	40
II.4. La cellule utilisée.....	40

II.5. Les solutions.....	41
II.6. Analyses	41
CHAPITRE III: Caractérisation des membranes.....	43
III. 1. Introduction.....	43
III. 2. Caractéristiques physico- chimique des membranes	43
III.3. Caractérisations structurales des membranes.....	45
III.3.1. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier	45
III.3.2. Caractérisation par diffraction aux rayons X.....	49
III.3.3. Caractérisation par microscope électronique à balayage.....	50
III.3. 4. Caractérisation par ATG et DSC.....	54
III.4. Electrolyte fixé et électrolyte sorbé	59
III.5. Conclusion.....	61
CHAPITRE IV: Transport de l'Uranium et du Molybdène à travers les membranes polymères à inclusion.....	63
IV.1. Introduction	63
IV.2. Effet de la concentration en métal dans la phase amont.....	63
IV.3. Transport de l'uranium et du molybdène à travers les membranes polymères à inclusion.....	64
IV.4. Influence de la nature du plastifiant.....	68
IV.5. Influence de la nature du transporteur.....	70
IV.6. Calcul des perméabilités.....	70
IV.7. Application à la séparation de l'uranium et du molybdène.....	74
IV.8. Etude de la Stabilité de la Membrane polymère à inclusion.....	77
IV.9. Conclusion.....	78
CONCLUSION GENERALE.....	80
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	83



Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I

<u>Figure I.1</u> : Principe de transport à travers une membrane liquide.....	15
<u>Figure I.2</u> : Exemple d'une membrane liquide épaisse	18
<u>Figure I.3</u> : Mise en œuvre d'une membrane liquide émulsionnée.....	19
<u>Figure I.4</u> : Exemple de membranes liquides supportées	20
<u>Figure I.5</u> : Transport simple.....	21
<u>Figure I.6</u> : principe du co-transport.....	22
<u>Figure I.7</u> : Principe du contre-transport Pompe à pH.....	23
<u>Figure I.8</u> : Mécanisme de transport par saut d'un site moléculaire à un autre...	23

Chapitre II

<u>Figure II.1</u> : Formule générale du tri acétate de cellulose.....	29
<u>Figure II.2</u> : Schéma générale du Tris - (2-ethylhexyl) phosphate (TEHP).....	30
<u>Figure II.3</u> : Structure de 2-Nitro Phényl Octyl Ether (2-NPOE).....	30
<u>Figure II.4</u> : Formule semi développée du D2EHPA.....	34
<u>Figure II.5</u> : structure de Trioctylphosphine oxyde (TOPO).....	35
<u>Figure II.6</u> : structure de tributyl phosphate (TBP).....	36
<u>Figure II.7</u> : structure de TriCapryl chlorure ammonium (Aliquat336).....	37
<u>Figure II.8</u> : Photo détaillée de La cellule de transport.....	41

Chapitre III

<u>Figure III.1</u> : Spectre FTIR des membranes : (a) : TAC ; (b) : TAC-TEHP ; (c) : TAC-TEHP-D2EHPA ; (d) : TAC-TEHP-TOPO ; (e) : TAC-TEHP- ALIQUAT ; (f) : TAC-TEHP-TBP.....	45
--	----

Figure III.2: Spectre FTIR des membranes : (a) : TAC ; (b) : TAC-NPOE ; (c) : TAC-NPOE-D2EHPA ; (d): TAC-NPOE-TOPO ; (e) : TAC-NPOE-ALIQUAT ; (f) : TAC-NPOE-TBP.....	46
Figure III.3 : Diffractogrammes des membranes : (a) : TAC ; (b) : TAC-TEHP ; (c) : TAC-TEHP-D2EHPA ; (d): TAC-TEHP-TOPO ; (e) : TAC-TEHP-ALIQUAT ; (f) : TAC-TEHP-TBP.	49
Figure III. 4 : Diffractogrammes des membranes : (a) : TAC ; (b) : TAC-NPOE ; (c) : TAC-NPOE-D2EHPA ; (d): TAC-NPOE-TOPO ; (e) : TAC-NPOE-ALIQUAT ; (f) : TAC-NPOE-TBP.....	50
Figure III.5: Image M.E.B de la membrane TAC (surface)	51
Figure III.6: Image M.E.B de la membrane TAC (coupe verticale).....	51
Figure III.7 : Image M.E.B de la membrane TAC + NPOE (surface).....	51
Figure III. 8: Image M.E.B de la membrane TAC+NPOE (Coupe verticale)....	51
FigureIII.9 : Image M.E.B de la membrane TAC+TEHP (surface).....	51
Figure III.10: Image M.E.B de la membraneTAC+TEHP (Coupe verticale)....	51
Figure III.11: Image M.E.B de la membrane TAC+TEHP+D2EHPA (Surface)	52
Figure III.12: Image M.E.B de la membrane TAC+TEHP+D2EHPA (Coupe verticale).....	52
Figure III.13: Image M.E.B de la membrane TAC+NPOE+D2EHPA (Surface).....	52
FigureIII.14: Image M.E.B de la membrane TAC+NPOE+D2EHPA (Coupe verticale).....	52
FigureIII.15: Image M.E.B de la membrane TAC+TEHP+TOPO (Surface).....	52
Figure III.16: Image M.E.B de la membrane TAC+TEHP+TOPO (Coupe verticale).....	52
Figure III.17: Image M.E.B de la membrane TAC+NPOE+TOPO (Surface)....	53
Figure III.18: Image M.E.B de la membrane TAC+NPOE+TOPO (Coupe verticale).....	53
FigureIII.19: Image M.E.B de la membrane TAC-TEHP-ALIQUAT (Surface).	53
Figure III.20: Image M.E.B de la membrane TAC-TEHP-ALIQUAT (Coupe verticale).....	53

<u>Figure III.21:</u> Image M.E.B de la membrane TAC-NPOE-ALIQUAT (Surface).....	53
<u>Figure III.22:</u> Image M.E.B de la membrane TAC-NPOE-ALIQUAT (Coupe verticale).....	53
<u>Figure III.23:</u> Image M.E.B de la membrane TAC-TEHP-TBP (Surface).....	54
<u>Figure III.24:</u> Image M.E.B de la membrane TAC-TEHP-TBP (Coupe verticale).....	54
<u>Figure III.25:</u> Image M.E.B de la membrane TAC-NPOE-TBP (Surface).....	54
<u>Figure III.26:</u> Image M.E.B de la membrane TAC-NPOE-TBP (Coupe verticale).....	54
<u>Figure III.27:</u> Thermogramme ATG des membranes TAC et TAC-2.NPOE et TAC-TEHP.....	55
<u>Figure III.28:</u> Thermogrammes ATG/ DSC de la membrane TAC-2-NPOE-D2EHPA.....	55
<u>Figure III.29:</u> Thermogrammes ATG /DSC de la membrane TAC-TEHP-D2EHPA.....	56
<u>Figure III.30 :</u> Thermogrammes ATG /DSC de la membrane TAC-2-NPOE-TOPO.....	56
<u>Figure III.31 :</u> Thermogrammes ATG/DSC de la membrane TAC-TEHP-TOPO.....	57
<u>Figure III.32 :</u> Thermogrammes ATG/DSC de la membrane TAC-2-NPOE-ALIQUAT.....	57
<u>Figure III.33 :</u> Thermogrammes ATG /DSC de la membrane TAC-TEHP-ALIQUAT.....	58
<u>Figure III.34 :</u> Thermogrammes ATG/DSC de la membrane TAC-TEHP-TBP.....	58
<u>Figure III.35 :</u> Thermogrammes ATG/DSC de la membrane TAC-2-NPOE-TBP.....	59

Chapitre IV

<u>Figure IV.1:</u> Variation du flux de transport de l'uranium en fonction de la concentration du métal dans le compartiment d'alimentation.....	64
<u>Figure IV.2 :</u> Evolution de la concentration en métal dans les compartiments amont et aval en fonction du temps pour la membrane TAC-2.NPOE-TBP.....	65
<u>Figure IV.3:</u> Evolution de la concentration en métal dans les compartiments amont et aval en fonction du temps pour la membrane TAC-TEHP-TBP.....	65
<u>Figure IV.4 :</u> Evolution de la concentration en métal dans les compartiments amont et aval en fonction du temps pour la membrane TAC-2.NPOE-TOPO...	66
<u>Figure IV.5 :</u> Evolution de la concentration en métal dans les compartiments amont et aval en fonction du temps pour la membrane TAC-TEHP-TOPO.....	66
<u>Figure IV.6 :</u> Evolution de la concentration en métal dans les compartiments amont et aval en fonction du temps pour la membrane TAC-2.NPOE-ALIQUAT.....	67
<u>Figure IV.7 :</u> Evolution de la concentration en métal dans les compartiments amont et aval en fonction du temps pour la membrane TAC-TEHP-ALIQUAT..	67
<u>Figure IV.8 :</u> Evolution de la concentration en métal dans le compartiment aval en fonction du temps pour les membranes TAC-TEHP-TBP, TAC-2NPOE-TBP.....	68
<u>Figure IV.9 :</u> Evolution de la concentration en métal dans le compartiment aval en fonction du temps pour les membranes TAC-TEHP-TOPO, TAC-2NPOE-TOPO.....	68
<u>Figure IV.10 :</u> Evolution de la concentration en métal dans le compartiment aval en fonction du temps pour les membranes TAC-TEHP-ALIQUAT, TAC-2NPOE-ALIQUAT.....	69
<u>Figure IV.11:</u> Variation de $-\ln C/C_0$ en fonction du temps. Membrane : TAC-2NPOE-TBP.....	70
<u>Figure IV.12:</u> Variation de $-\ln C/C_0$ en fonction du temps .Membrane : TAC-TEHP-TBP.....	70
<u>Figure IV.13:</u> Variation de $-\ln C/C_0$ en fonction du temps. Membrane : TAC-2NPOE-TOPO.....	71
<u>Figure IV.14 :</u> Variation de $-\ln C/C_0$ en fonction du temps.Membrane : TAC-TEHP-TOPO.....	71

<u>Figure IV.15:</u> Variation de $-\ln C/C_0$ en fonction du temps. Membrane : TAC-2NPOE-ALIQUAT.....	72
<u>Figure IV.16:</u> Variation de $-\ln C/C_0$ en fonction du temps. Membrane : TAC-TEHP-ALIQUAT.....	72
<u>Figure IV.17:</u> Evolution de la concentration des deux ions métalliques dans le compartiment aval en fonction du temps. Membrane : TAC-2NPOE-TBP.....	74
<u>Figure IV.18 :</u> Evolution de la concentration des deux ions métalliques dans le compartiment aval en fonction du temps. Membrane: TAC-2NPOE-TOPO.....	74
<u>Figure IV.19:</u> Evolution de la concentration des deux ions métalliques dans le compartiment aval en fonction du temps. Membrane: TAC-TEHP-TBP.....	75
<u>Figure IV.20:</u> Evolution de la concentration des deux ions métalliques dans le compartiment aval en fonction du temps. Membrane: TAC-TEHP-TOPO.....	75
<u>Figure IV.21 :</u> Evolution des flux de transport en fonction du nombre de jours d'activité de la membrane.....	76



Liste des tableaux

Liste des tableaux

<u>Tableau I. 1</u> : Différentes expressions des flux de transfert.....	16
<u>Tableau I. 2</u> : Les procédés membranaires et leurs applications.....	17
<u>Tableau II.1</u> : Propriétés physiques des trois polymères les plus utilisés dans PIMs...	29
<u>Tableau II.2</u> : Propriétés physico-chimiques du TEHP.....	31
<u>Tableau II.3</u> : Propriétés physico-chimiques du 2-NPO E.....	31
<u>Tableau II.4</u> : Principaux travaux réalisés dans le domaine des membranes polymères à inclusion.....	33
<u>Tableau II. 5</u> : Propriétés physico-chimiques du D ₂ EHPA.....	34
<u>Tableau II .6</u> : Propriétés physico-chimiques du TOPO.....	35
<u>Tableau II. 7</u> : Propriétés physico-chimiques du TBP.....	36
<u>Tableau II. 8</u> : Propriétés physico-chimiques du Aliquat 336.....	37
<u>Tableau III.1</u> : Caractéristiques physico -chimiques des membranes synthétisées.....	44
<u>Tableau III.2</u> : Valeurs des pics et les radicaux correspondants du TAC, Plastifiants, extractants obtenus par FTIR.....	47
<u>Tableau III.3</u> : Valeurs des pics et les radicaux correspondants des membranes plastifiées par TEHP obtenus par FTIR.....	48
<u>Tableau III.4</u> : Valeurs des pics et les radicaux correspondants des membranes plastifiées par 2.NPOE obtenus par FTIR.....	48
<u>Tableau III.5</u> : Nombre d'électrolytes sorbés et fixés par PIMs.....	60
<u>Tableau III.6</u> : Nombre des sites complexants des PIMs.....	60
<u>Tableau III.7</u> : effet de la nature de l'extractant sur la synthèse des PIMs.....	61
<u>Tableau IV.1</u> : flux du transport de l'uranium et du molybdène à travers les membranes polymères à inclusion.....	69
<u>Tableau IV.2</u> : Variation des coefficients de perméabilité en fonction de la nature d'ions métallique pour les membranes plastifiées par NPOE.....	73
<u>Tableau IV.3</u> : Variation des coefficients de perméabilité en fonction de la nature d'ions métallique pour les membranes plastifiées par TEHP.....	73
<u>Tableau IV.4</u> : facteurs de séparation d'uranium et du molybdène.....	76



Abréviations et symboles

ABREVIATION ET SYMBOLES

ALIQUAT.336 : Tri capryl chlorure ammonium.

D2EHPA : acide diethyl-2hexylphosphorique.

F: facteur de séparation.

J_M: flux de transfert des ions métalliques en ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

MSF : membrane à site fixes.

2NPOE : 2-nitrophényloctyléther.

P : coefficient de perméabilité en (cm^2/s).

PIM : membrane polymère à inclusion.

PVC: Polychlorure de vinyle.

TBP : Tributyl Phosphate.

TBC :Tributyrate de cellulose .

TEHP : Tris - (2-ethylhexyl) phosphate.

TOPO : Trioctylphosphine Oxyde.



Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Dans le domaine de la chimie extractive et séparative l'une des étapes fondamentales dans la conduite des procédés est l'opération de concentration et de purification. Cette étape fait appel à des techniques de plus en plus élaborées et qui répondent le mieux aux impératifs de pureté. Parmi ces techniques celles qui utilisent des membranes sélectives ont connu au cours de ces dernières décennies un développement important tant sur le plan des processus physico-chimiques mis en jeu que sur le plan des installations industrielles. L'élément fondamental étant le matériau membranaire, c'est donc sur l'élaboration et les modes de fonctionnement de ce dernier que les efforts ont le plus porté.

Notre travail s'inscrit dans le cadre des objectifs assignés au groupe de recherche « Hydrométallurgie » du laboratoire d'Hydrométallurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire. Il concerne le développement et l'utilisation d'un type particulier de membranes utilisant les concepts de l'extraction liquide-liquide et se basent sur l'utilisation de molécules organiques agissant comme complexants sélectifs de métaux contenus dans une phase aqueuse. Ces membranes appartenant à la famille des membranes liquides ont connu d'importantes modifications au fil des ans depuis leur première apparition au début des années soixante. Nous pouvons à l'heure actuelle distinguer quatre catégories :

- ❖ Les membranes liquides épaisses [1] qui utilisent une phase organique ou phase d'extraction constituée d'un extractant dissous dans un solvant non miscible à l'eau incorporée entre deux phases aqueuses, la phase en amont constituant la solution d'alimentation et la phase en aval constituant la solution réceptrice. Elles appartiennent à la première génération.
- ❖ Les membranes liquides émulsionnées [2] dans lesquelles la phase organique d'extraction forme une émulsion de type « eau dans huile dans eau ». Elles sont dites de deuxième génération
- ❖ Les membranes liquides supportées [3] constituées d'un support polymérique microporeux imprégné d'une phase organique d'extraction incorporée entre les

deux phases aqueuses d'alimentation et de réception. Elles constituent la troisième génération de membranes liquides.

- ❖ La quatrième génération utilise des films polymères dans lesquels est incorporée à l'état solide la molécule organique assurant le transfert du métal de la phase en amont vers la phase en aval. Appelées initialement membranes à sites complexants fixes elles sont plus connues aujourd'hui sous la dénomination de membranes polymères à inclusion (PIMs) [4] à [30].

Notre travail fait suite aux travaux entrepris au laboratoire sur les deux dernières générations de membranes liquides. Il concerne l'élaboration et la caractérisation de nouvelles membranes polymères à inclusion ainsi que l'étude des propriétés de transport à travers ces membranes. Ces membranes à base de triacétate de cellulose se différencient par le choix du plastifiant, la nature du transporteur ainsi que par le mécanisme de transport. La caractérisation physico-chimique des membranes a été réalisée par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, par diffraction de RX, par microscopie électronique à balayage et par thermogravimétrie DSC. Les grandeurs conventionnelles caractérisant les membranes en fonctionnement (flux de transfert, perméabilité) ont été déterminées pour le transport de l'uranium et du molybdène.

Le présent mémoire comporte quatre chapitres :

- ❖ le premier chapitre est relatif à une présentation générale des membranes liquides, de leur mode de fonctionnement et des procédés qui en découlent.
- ❖ le second chapitre est consacré aux méthodes expérimentales d'études utilisées dans ce travail.
- ❖ le troisième chapitre concerne les caractéristiques et les propriétés physico-chimiques des séries de membranes élaborées et leurs incidences sur les propriétés de transfert du molybdène et de l'uranium.
- ❖ dans le quatrième chapitre sont rassemblés les résultats expérimentaux relatifs au transport de l'uranium et du molybdène ainsi que leur discussion.



CHAPITRE I

GENERALITES SUR LE TRANSPORT A

TRAVERS

LES MEMBRANES LIQUIDES

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LE TRANSPORT A TRAVERS

LES MEMBRANES LIQUIDES

I.1. Introduction :

Les procédés conventionnels de séparation et de concentration utilisés en hydrométallurgie sont aujourd'hui reconsidérés à travers une nouvelle génération de procédés utilisant des membranes synthétiques. Durant ces dernières années un regain d'intérêt a été accordé à l'élaboration de nouvelles membranes utilisant des extractants spécifiques d'espèces métalliques.

Une membrane liquide est définie comme une interphase séparant deux milieux liquides ou gazeux et permettant le passage de certaines espèces chimiques d'une phase d'alimentation vers une phase réceptrice. Le principe de transport à travers une telle membrane liquide est illustré par la figure I.1.

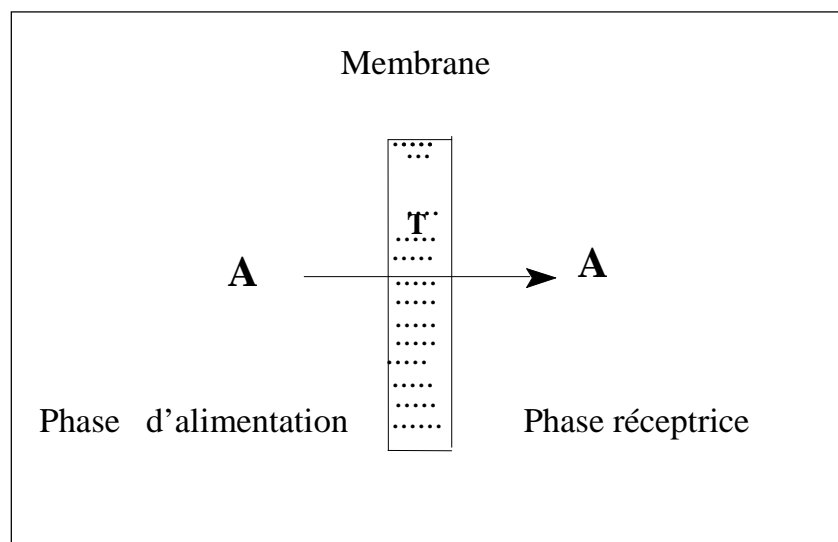


Figure I.1 : Principe de transport à travers une membrane liquide.

Ce transporteur T est incorporé au sein d'un support .Il peut être fixe ou mobile.

I.2. Les procédés membranaires et leurs principe de fonctionnement :

On peut classer les procédés membranaires selon la nature de la membrane, La force motrice et la nature des phases. La force motrice peut être provoquée par un gradient de pression, de température, de potentiel chimique ou de potentiel électrique. L'expression générale des flux de transfert des ions est donnée par la relation.

$$\mathbf{J = - L .dF/ dx} \qquad \mathbf{(I-1)}$$

F = Concentration, Température, Pression, Champ électrique.

L est une constante.

Le tableau I.1 regroupe les expressions des flux de transfert en fonction de nature de la force motrice, ainsi que le phénomène physico- chimique mis en jeu.

Tableau I. 1 : Différentes expressions des flux de transfert

Type de Flux	Equation correspondante	Phénomène
Masse	$J_m = - D. dC/ dx$ (Loi deFick)	Diffusion
Volume	$J_v = - L_P . dP / dx$ (loi de Darcy)	Perméabilité
Température	$J_h = - K. dT / dt$ (loi de Fourier)	Conductivité thermique
Champ électrique	$J_e = - dE / R dx$ (loi d'Ohm)	Conductivité électrique

Parmi les procédés membranaires on site :

- ✓ Microfiltration [31].
- ✓ Ultrafiltration [32].
- ✓ Osmose inverse [33].
- ✓ Thermo osmose [34].
- ✓ Distillation par membrane [35].
- ✓ Electrodialyse [36-39].
- ✓ Electro-électrodialyse [40-43].
- ✓ Séparation de gaz [44].
- ✓ Pervaporisation [45].
- ✓ Dialyse [46-48].

Le tableau I. 2 regroupe l'ensemble des procédés de séparation basés sur l'utilisation des membranes.

Tableau I. 2 : Les procédés membranaires.

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 Donnan	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 $R_p=0.05-5\mu\text{m}$	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, exploitation minières, agro-alimentaire

I.3. Différents types de membranes liquides:

Depuis l'apparition des membranes liquides au début des années soixante jusqu'à ce jour, d'importants progrès ont été réalisés. On distingue actuellement quatre types de membranes liquides :

I.3. 1. Membranes liquides épaisses :

Le principe consiste à mettre en contact une solution organique avec deux solutions aqueuses. L'étude du transport se fait au moyen du dispositif pont de Schulmann (**tube en U**) [49] (Figure.I.2.a) Mais ce système a été modifié [1] par l'introduction d'un cylindre tournant (Figure.I.2. b). Dans ce type de système, le volume de la phase membranaire est important par rapport aux phases d'alimentation et réceptrice ce qui nécessite l'utilisation d'une quantité considérable de l'agent transporteur.

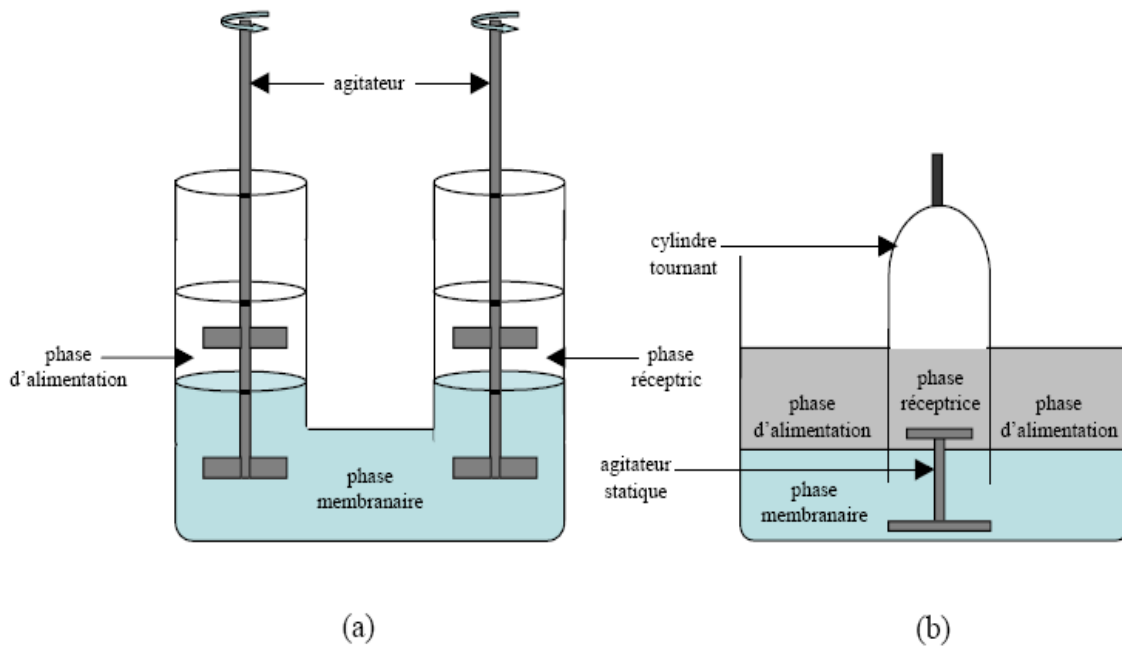


Figure I.2: Exemple d'une membrane liquide épaisse :

a) pont de Schulmann (tube en U).

b) cellule avec une cloche tournante.

I.3. 2. Membranes liquides émulsionnées :

L'élaboration de ce type de membrane s'effectue par la mise en contact d'une phase aqueuse (qui est la phase réceptrice) avec un solvant organique contenant un tensio-actif et un extractant agissant comme transporteur.

Le tensio-actif est choisi de manière à obtenir une émulsion « eau dans huile » qui assure l'encapsulation de la phase aqueuse dans la phase organique [2] (Figure.I.3).

Dans une deuxième étape l'émulsion est mise en contact avec la phase aqueuse d'alimentation. Cette étape consiste à mettre en contact les gouttelettes avec la phase d'alimentation à l'aide d'une agitation plus douce que lors de la première étape. Le transfert des constituants est effectué de l'extérieur vers l'intérieur.

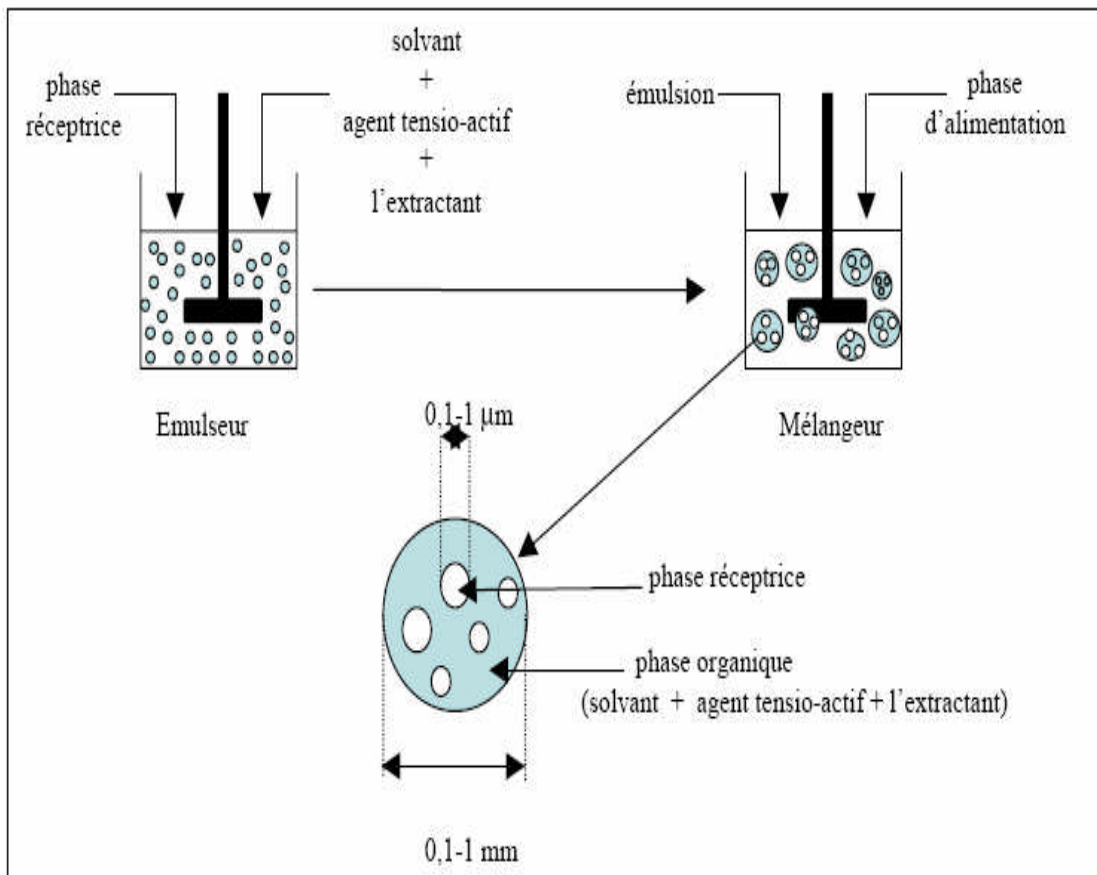


Figure I.3 mise en œuvre d'une membrane_liquide émulsionnée.

I.3.3. Membranes liquides supportées :

Le terme membrane liquide supportée définit les membranes hydrophobe micro- poreuses dont les pores contiennent une phase organique (Figure.I.4.a). Ce terme se réfère également aux membranes liquides soutenues des deux côtés par des supports solides micro- poreux (Figure.I.4.b), le support est un film polymère hydrophobe.

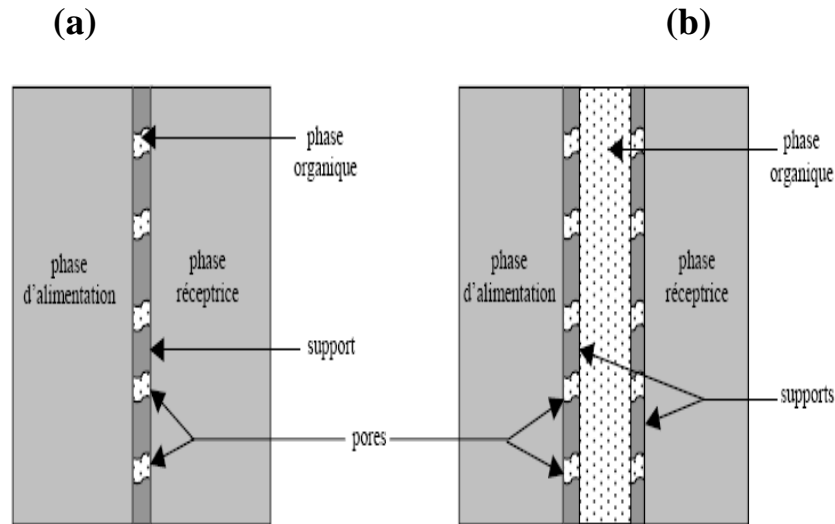


Figure I.4. : Exemple de membranes liquides supportées.

- a) la phase organique introduite dans des pores d'un support solide.
- b) la phase organique comprise entre deux supports solides poreux.

I.3.4. Membranes polymères à inclusion :

Une membrane polymère à inclusion appelée (PIM) est un film constitué d'un support polymérique incluant à l'intérieur de sa matrice un transporteur et un plastifiant [4-30].

I.4. Phénomènes de transport à travers les membranes liquides :

Le transport à travers une membrane liquide est l'association d'une complexation à la première interface (phase I. membrane) et une décomplexation à la deuxième interface (membrane. phase II).

I .4.1. Mécanisme de transport :

En général, le transfert d'une espèce à travers une membrane liquide est le résultat d'une diffusion simple et d'un transport facilité. La diffusion simple est considérée par la suite

comme un phénomène négligeable par rapport au transport facilité. Ceci permet de proposer un mécanisme comprenant les étapes suivantes :

- 1- Sorption de l'espèce A à l'interface de la phase d'alimentation.
- 2- réaction entre l'espèce A et le transporteur T à la première interface (formation du complexe).
- 3- diffusion du complexe AT de la phase membranaire à la deuxième interface.
- 4- décomplexation du complexe et régénération du transporteur à la deuxième interface.
- 5- diffusion de l'espèce A au voisinage de la phase réceptrice.

Deux types de transport facilité sont à distinguer :

- le transport simple facilité.
- le transport couplé.

1.4.1.1. Transport simple facilité:

Dans le cas d'un transport simple facilité, la phase d'alimentation contient une seule espèce chimique. Le complexe AT formé à la première interface diffuse à travers la membrane jusqu'à la deuxième interface où l'espèce A est libérée dans la phase réceptrice. Lorsque les concentrations dans les phases d'alimentation et réceptrice sont égales le transfert s'arrête (Figure.I.5).

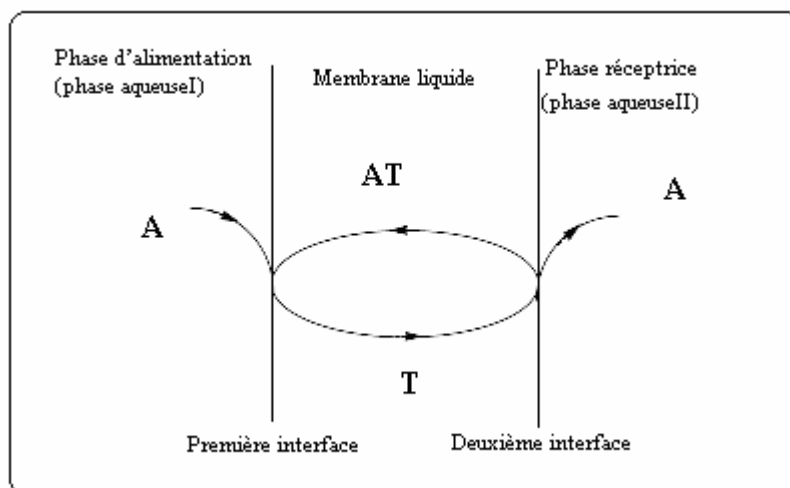


Figure I.5: Transport simple

I.4.1 .2. Transport couplé :

Dans un transport couplé, la phase d'alimentation contient deux espèces qui sont capables de former un complexe dans la membrane. Deux cas sont à distinguer : le co-transport et le contre transport.

I.4.1 .2. 1. Le co-transport:

Le co-transport est observé lors du transfert d'une paire d'ions de type (M^{m+} ; mX^-).

La paire d'ions est complexée et extraite réversiblement par un transporteur **T**. (Figure I.6).

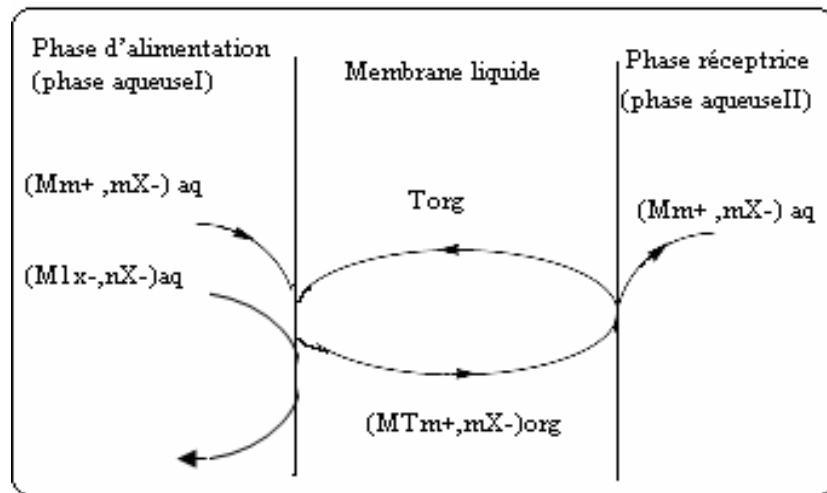


Figure I.6 : principe du co-transport.

Ce type de transport s'applique aux ligands neutres, le cation est accompagné par un anion (contre ion). Le co-transport couplé est particulièrement intéressant lorsque la phase d'alimentation peut être chargée avec l'anion X^- . Ce dernier fourni par un sel M_1X . La force motrice du transport est alors la différence de concentration en X^- entre le compartiment d'alimentation et le compartiment contenant la phase réceptrice. Le cation et l'anion migrent dans la même direction. Dans ces conditions, le transport de M sous forme de MX peut devenir quantitatif.

I.4.1 .2.2. Le contre transport. La pompe à pH :

Lorsque la membrane contient un transporteur acide, le transport du cation se fait par échange cation - proton. Les directions du flux du cation et du proton sont inversées (Figure I.7).

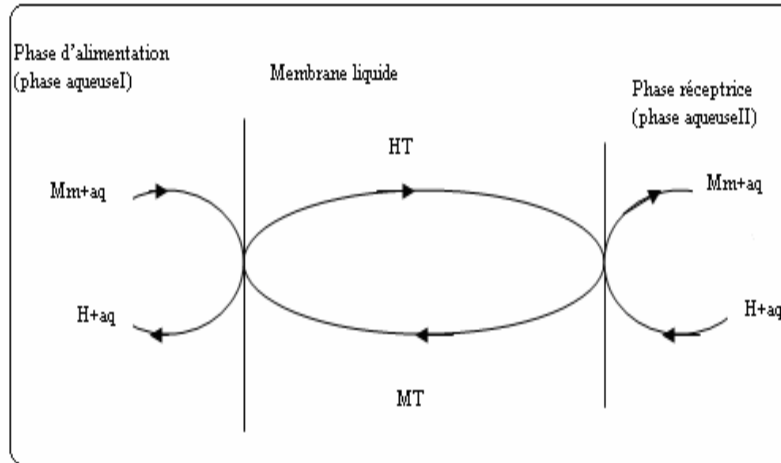


Figure I.7. Principe du contre-transport Pompe à pH.

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

I.4.1.3. Mécanisme de transport par saut des ions d'un site moléculaire à un autre : Ce type de transport est attribué pour les membranes polymères à inclusion 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 I.8. [50-52].

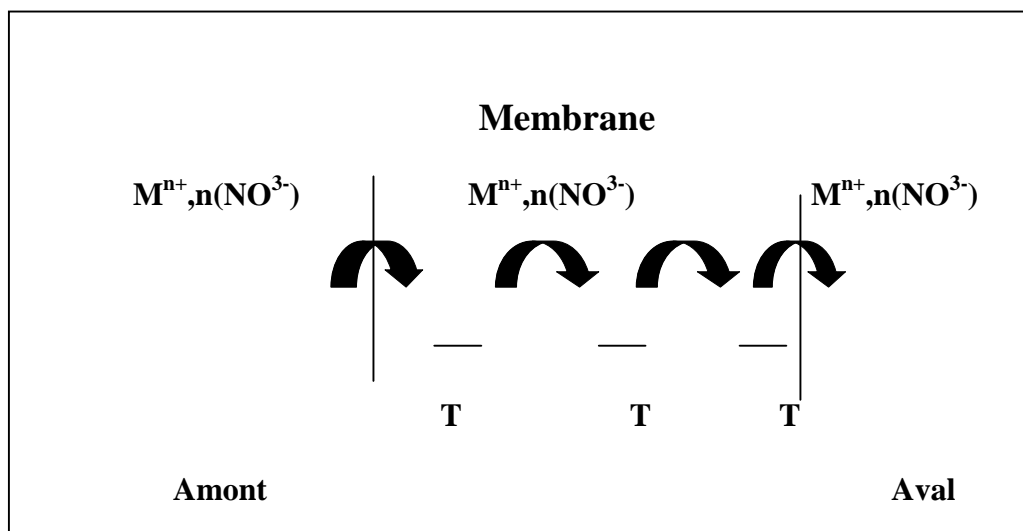


Figure I.8: Mécanisme de transport par saut d'un site moléculaire à un autre.

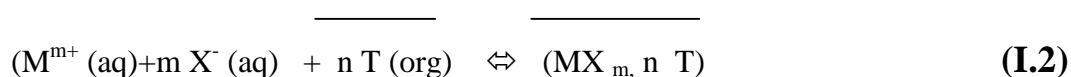
T: présente le transporteur dans la membrane.

I.5. Mécanismes d'extractions

Trois grands types de mécanisme d'extraction sont généralement considérés.

I.5.1.. L'extraction par solvatation:

Ce type d'extraction repose sur une solvatation d'une espèce moléculaire dans la matrice de la membrane. L'ion métallique est alors extrait sous forme d'une espèce neutre. Les transporteurs utilisés sont polaires contenant généralement un atome de phosphate : le phosphate de tributyl (TBP), Le trioctylphosphine oxyde (TOPO) Les interactions mises en jeu lors de l'extraction sont causées par la liaison phosphoryle. L'atome d'oxygène, donneur d'un doublet électronique, peut former des complexes avec les espèces chimiques en présence des nitrates selon la réaction de solvatation suivante :

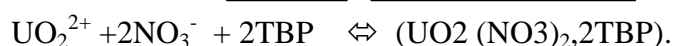


MX_m : représente le sel à extraire dissout dans la phase aqueuse en présence de l'anion X^- .

n: est le nombre de molécules de transporteur nécessaires à l'extraction d'un seul cation dans la membrane.

$\text{MX}_{m, n} \text{T}$: est le complexe formé entre le transporteur et le sel extrait dans la membrane.

Exemple: Extraction de l'uranium par TBP [53].

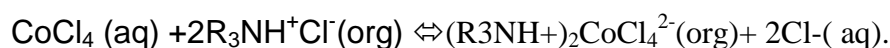


I.5.2 .L'extraction par formation de paires d'ions :

Dans ce type d'extraction, l'extractant est sous forme d'un gros cation organique permettant le passage du métal sous forme métallo-anionique Ma^{n-x} , dans la phase membranaire. L'anion forme une paire d'ions entre le réactif cationique et le complexe métallique anionique selon la réaction suivante :



Exemple : extraction du cobalt par aliquat [54].



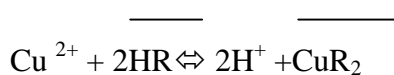
I.5.3. L'extraction par formation de complexe :

Généralement les extractants les plus utilisés dans ce type d'extraction sont les extractants échangeurs de cations, l'extractant est un acide faible HL et le métal est sous forme de cation:



les extractants les plus courants sont les acides organo-phosphoriques (D2EHPA) et carboxyliques.

Exemple: Extraction du cuivre par LIX 64: notée HR [55]:



I.6. Equations et grandeurs caractérisant le transport:

Les grandeurs qui caractérisent le transport à travers des membranes sont :

I.6. 1. Flux de transfert

$$J_M = \Delta n / S \cdot \Delta t \quad (\text{I.5})$$

Δn : variation de nombre de mole dans le compartiment aval pendant un temps Δt .

S: la surface active de la membrane.

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

I.6. 2. Perméabilité :

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



MX_m : représente le sel à extraire dissout dans la membrane en présence de l'anion X^- .

n : est le nombre de molécules du transporteur nécessaires à l'extraction d'un seul cation dans la matrice de polymère .

MX_m , n transporteur : est le complexe formé entre le transporteur et le sel extrait dans la membrane.

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 :

$$J = -\frac{dC}{dt} \cdot \frac{V}{S} \quad (\text{I.7})$$

L'intégration de l'équation (I.7) donne :

$$Ln \frac{C}{C_0} = -\frac{S}{V} \cdot P \cdot t \quad (\text{I.8})$$

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

I.6. 3. Facteur de séparation:

Pour apprécier la possibilité de séparation entre deux métaux M_1 et M_2 on définit un facteur de séparation F

$$F = \frac{[M_1]_f / [M_2]_f}{[M_1]_i / [M_2]_i} \quad (\text{I.9})$$

Où $[M_1]_i$ est la concentration initiale en métal M_1 en solution.

$[M_1]_f$ est la concentration finale en métal M_1 en solution.

$[M_2]_i$ est la concentration initiale en métal M_2 en solution

$[M_2]_f$ est la concentration finale en métal M_2 en solution.

I.7. Conclusion:

Les procédés membranaires s'appliquent à la séparation de substances chimiques dans divers domaines :

- **en chimie et pétrochimie** : séparation des gaz et extraction de vapeurs nocives.
- **en métallurgie ou en biotechnologie** : récupération de produits à haute valeur ajoutée.
- **dans le domaine de l'environnement** : dépollution de l'air et de l'eau (osmose inverse, nano filtration...).
- **dans le domaine du transport** : membrane pour pile à combustible, matériaux composites.
- **dans le domaine agro-alimentaire** : corps plastiques creux, emballages...
- **dans le domaine biomédical** : dialyse...

Les domaines d'applications des films polymères sont l'emballage, le flaconnage, les matériaux composites, les membranes de séparation, la peinture, les revêtements imperméables.

Les axes de recherche sont orientés vers :

- Matériaux Composites à renforts naturels.
- Membranes permselectives.
- Traitements de surface (plasma froid et modification chimique).
- Mélanges de polymères.
- Nanomatériaux.
- Simulation des phénomènes de transfert dans les matériaux.



CHAPITRE II

**TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET
METHODES D'ETUDE**

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES D'ETUDE

II.1. Produits chimiques :

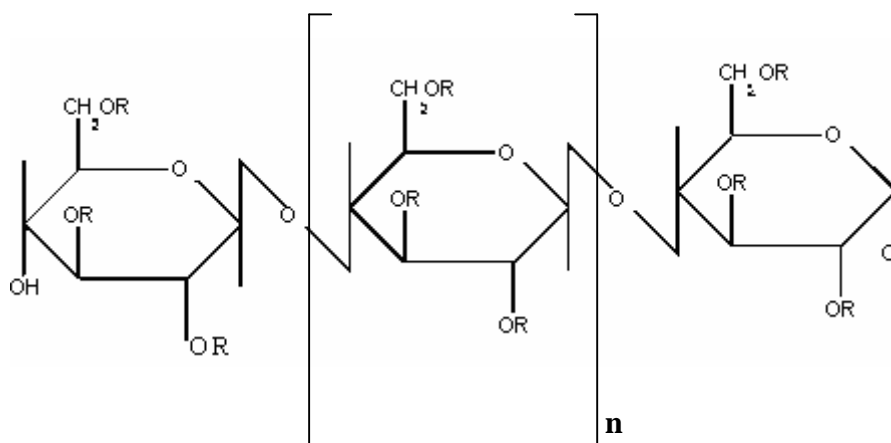
II.1.1. Le polymère de base :

Il constitue le matériau de base servant de support pour le transporteur. Le tableau II.1 rassemble les principaux polymères utilisés pour l'élaboration des films membranaires denses ou microporeux.

Tableau II.1 : Propriétés physiques des trois polymères les plus utilisés dans PIMs

Polymère	Tg (°C)	Caractérisation	Référence
Poly vinyl chlorure (PVC)	80	Légèrement cristallin, amorphe .thermoplastique	[56]
Triacétate de cellulose (TAC)	non disponible	Degré de cristallinité élevé, thermoplastique, polaire.	[56]
Tributyrate de cellulose (TBC)	non disponible	Degré de cristallinité élevé, thermoplastique	[56]

Nous avons, pour notre travail choisi d'utiliser le triacétate de cellulose TAC (produit Fluka), La figure.II.1 représente la formule semi développée de TAC.



R = H (Cellulose) , R = COCH₃ (Acétate Cellulose).

Figure II.1 : Formule générale du tri acétate de cellulose.

Chapitre II: Techniques expérimentales et méthodes d'étude

II.1.2. Les plastifiants:

Le plastifiant est utilisé pour donner au polymère les propriétés mécaniques requises. Il doit présenter une viscosité moyenne qui assure la solubilité et la mobilité du transporteur.

Nous avons au cours de ce travail utilisé deux plastifiants :

- tris - (2-ethylhexyl) phosphate (TEHP), produit Fluka.
- 2-nitrophényloctyléther (2NPOE), produit Fluka.

Les figures II.2 et II.3 donnent les formules développées de ces deux composés.

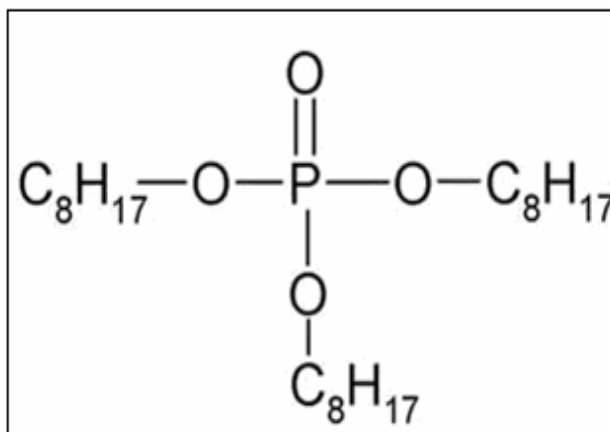


Figure II.2: Schéma générale du tris - (2-ethylhexyl) phosphate (TEHP).

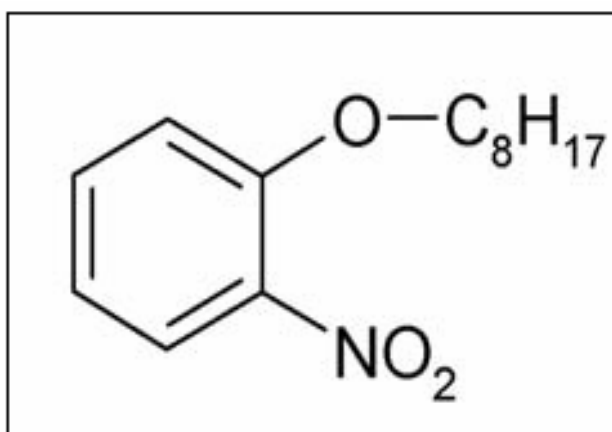


Figure II.3: structure de 2-nitro phényl octyl éther (NPOE).

Chapitre II: Techniques expérimentales et méthodes d'étude

Les tableaux II.2 et II.3 résument les propriétés physico-chimiques du TEHP et du 2NPOE

Tableau II.2: Propriétés physico-chimiques du TEHP

Composition	C (66.26%), H (11.733%), O (14.724 %), P (7.132 %)
Formule	C ₂₄ H ₅₁ O ₄ P
Etat Physique	Liquide Incolore
Masse Molaire (g.mol⁻¹)	434.64
Point d'ébullition	220 °C
Densité (g /Cm³)	0.926 at 20 °C
Indice de Réfraction	1.4426 at 20 °C
Viscosité (mPa.s)	10.2
Constante diélectrique	4.8

Tableau II.3: Propriétés physico-chimiques du NPOE.

Formule	C ₁₄ H ₂₁ O ₃ N
Etat Physique	Liquide jaune
Masse Molaire (g.mol⁻¹)	434.64
Point d'ébullition	198 °C
Densité (g /Cm³)	1.94 at 20 °C
Viscosité (mPa.s)	12.8
Constante diélectrique	24

On attribue le succès de plastifiants NPOE dans les PIM à leurs hautes constantes diélectriques et en plus leurs viscosités qui sont relativement basses [57, 59] .

Il faut noter par ailleurs que le TEHP possède en outre des propriétés complexantes lui permettant de jouer aussi un rôle d'extractant de métaux. En effet, il a été notamment utilisé pour l'extraction de métaux trivalents [60-61].

Chapitre II: Techniques expérimentales et méthodes d'étude

II.1.3. Le solvant:

Il sert à dissoudre le polymère de base, le plastifiant et le transporteur. Afin d'éviter toute réaction dans la membrane le solvant doit être inerte, parfaitement non miscible à l'eau, non volatil et de tension interfaciale suffisamment élevée. [62-64].

Le solvant utilisé au cours de ce travail est le chloroforme (produit Fluka).

II.1.4. Les transporteurs :

Le transporteur utilisé dans les membranes liquides est un complexant utilisé généralement en extraction liquide-liquide. Il doit présenter les propriétés suivantes :

- hydrophobe, pour éviter sa pénétration vers les phases aqueuses [65].
- neutre ou chargé [66].
- acide ou basique [67].
- former des complexes très stables avec les ions à extraire présenter des coefficients de distribution très élevés avec l'ion à transporter [68].

Les extractants utilisés dans ce travail sont :

- acide diethyl-2hexylphosphorique (D2EHPA).
- trioctylphosphine oxyde (TOPO).
- tributyl phosphate (TBP).
- Tri capryl chlorure ammonium connu sous le nom commercial de ALIQUAT336.

Chapitre II: Techniques expérimentales et méthodes d'étude

Un nombre important de travaux ont été réalisés ces dernières décennies pour l'application des membranes polymère à inclusion à l'extraction de divers cations métalliques pour les extractants utilisés. Le tableau II.4 regroupe les principaux travaux.

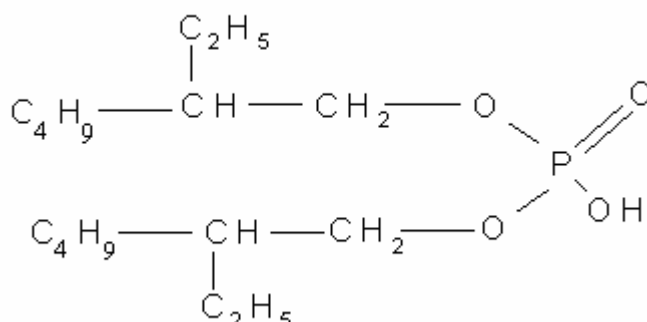
Tableau II.4 : Principaux travaux réalisés dans le domaine des membranes polymères à inclusion.

Extractants	Elément à transporter à travers une PIM	Référence
Aliquat 336	Cd (II), Cu(II)	[69]
	Au (III)	[70]
	Pt (IV)	[71]
	Pd (II)	[72]
	Cr (VI)	[73]
TBP	U (VI)	[74, 21, 75]
D2EHPA	Pb (II)	[19]
	Cd(II), Zn(II), Cu(II)	[28]
	Zn(II)	[20]
TOPO	Sr (II)	[9]

Chapitre II: Techniques expérimentales et méthodes d'étude

II.1.4.1. Acide diethyl-2 hexyl phosphorique:

L'acide diethyl-2 hexyl phosphorique, D2EHPA est un diester mono acide dont la formule semi développée est donnée sur la figure.II.4.



FigureII.4: Formule semi développée du D2EHPA.

Les propriétés physico-chimiques du D₂EHPA (produit Fluka) sont regroupées dans le tableau II.5.

Tableau II.5 : Propriétés physico-chimiques du D₂EHPA.

Composition	C(59.60 %), H(10.94 %), O(19.85 %), P(9.61 %)
Poids moléculaire	322,42
Point d'ébullition (°C)	165°C
Indice de réfraction	1,4471
Densité d (g.cm⁻³)	0,977
pKa1	3,5
Viscosité (Pa s) à (20°C)	5,6
Tension de surface (dyne.cm⁻¹)	34.0 ± 3.0

Il est important de noter que, malgré un point d'ébullition de 165°C, le D₂EHPA se dégrade pour des températures supérieures à 50°C. La solubilité dans l'eau du D₂EHPA est très faible, puisque inférieure à 3.10⁻⁴ mol.L⁻¹ à 25°C. Cette dernière diminue encore lorsque l'acidité de la phase aqueuse augmente.

Chapitre II: Techniques expérimentales et méthodes d'étude

II.1.4.2. Trioctylphosphine oxyde (TOPO):

Le Trioctylphosphine oxyde (TOPO) est parmi les composés organophosphorés les plus utilisés dans l'extraction de métaux. C'est un solide sous forme de cristaux blanc, soluble dans le kérosène, alcool, benzène, hexane, chloroforme et autres...

Aucune décomposition chimique du TOPO n'est observée à température ambiante. La structure de trioctylphosphine oxyde est présentée dans la figure II.5.

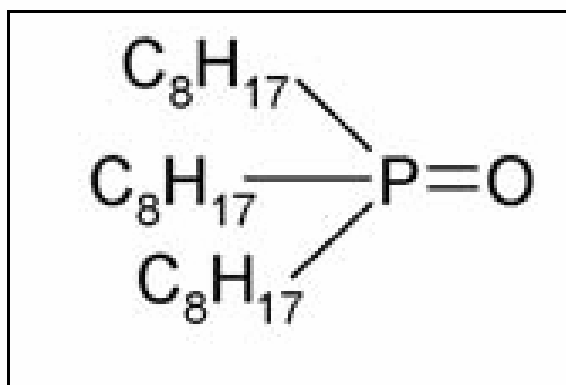


Figure.II.5: structure de Trioctylphosphine oxyde (TOPO).

Les propriétés physico-chimiques du TOPO (produit Fluka) sont regroupées dans le tableau II.6.

Tableau II.6: Propriétés physico-chimiques du TOPO.

Composition	C(74.49 %), H(13.19 %), O(4.14 %), P(8.18 %)
Poids moléculaire (g/mol)	386,65
Point de fusion (°C)	55-60
Point d'ébullition (°C)	180-205
Densité d (g.cm⁻³)	0,88

Chapitre II: Techniques expérimentales et méthodes d'étude

II.1.4.3. Tributyl phosphate:

Le Tributyl phosphate (TBP) est parmi les composés organophosphorés les plus utilisés dans l'extraction de métaux. La structure de tributyl phosphate est présentée dans la figure II.6.

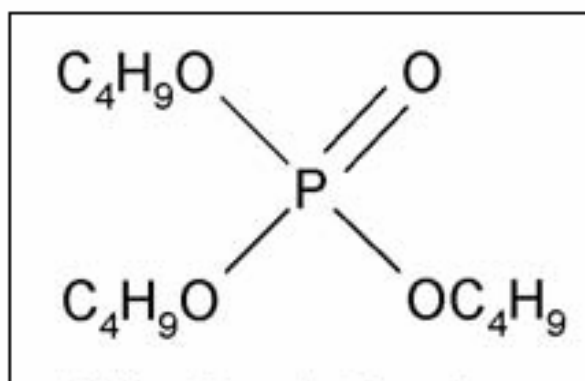


Figure II.6: structure de tributyl phosphate (TBP).

Les propriétés physico-chimiques du TBP (produit BDH) sont regroupées dans le tableau II.7.

Tableau II.7 : Propriétés physico-chimiques du TBP.

Composition	C(54.07 %), H(10.14 %), O(24.03 %), P(11.76 %)
Poids moléculaire	266,32
Point d'ébullition (°C)	180°C
Indice de réfraction	1,424
Densité d (g.cm⁻³)	0,98
Viscosité (Pa.s)	3.56

Chapitre II: Techniques expérimentales et méthodes d'étude

II.1.4.4. Tricapryl chlorure ammonium (Aliquat. 336):

La structure du tricapryl chlorure ammonium est donnée par la figure II.7. Le radical capryl R est une chaîne à 10 Carbones (C₁₀H₂₁)

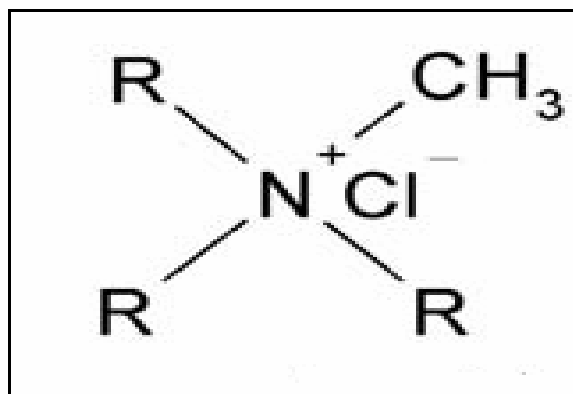


Figure II.7: structure de Tricapryl chlorure ammonium (Aliquat 336).

Les propriétés physico-chimiques du Aliquat 336 (produit Fluka) sont regroupées dans le tableau II.8.

Tableau II.8 : Propriétés physico-chimiques de l'Aliquat 336.

La formule chimique	C ₂₅ H ₅₄ ClN
Poids moléculaire (g/mol)	404.16
Point de fusion (°C)	-20°C
Point d'ébullition (°C)	225°C
Densité d (g.cm⁻³)	0,884
Viscosité (Pa.s)	1500 a 30°C

II. 2. Préparation des membranes :

Les membranes utilisées dans ce travail ont été élaborées à l'aide d'un mélange polymère de base/plastifiant/transporteur dissout dans le solvant. Ces proportions des constituants du mélange sont déterminantes pour les propriétés mécaniques et de transport de la membrane. Nous avons utilisé plusieurs rapports polymère/plastifiant/complexant afin d'obtenir une membrane présentant des propriétés acceptables. Afin d'obtenir un film homogène en surface et en volume, nous avons utilisé un dispositif permettant de réaliser un dépôt mince sur une lame de verre. Ce dispositif consiste en une « tournette » appelée spin coater, modèle p 7600 séries (specialty coating system Inc), la vitesse de rotation est fixée à 300 tours /minute. Après évaporation complète du solvant, la membrane est décollée de la plaque de verre à l'aide d'un non solvant en l'occurrence l'eau distillée.

Plusieurs expériences préalables ont permis de définir le protocole opératoire suivant :

- en dissolvant 0.4g de triacétate de cellulose dans 40ml de chloroforme. Un volume de 0.4 ml de TEHP ou 2.NPOE est rajouté à la solution sous agitation mécanique pendant quatre heures. Une quantité de 0.2 g du transporteur (TOPO, D2EHPA, TBP, ALIQUAT) est dissoute dans la solution polymère – plastifiant pendant 30 minutes. La solution obtenue déposée sur une plaque de verre (21cm/16cm) soumise à une rotation à l'aide d'un spin coater, Elle permet d'obtenir un dépôt uniforme et par conséquent une membrane de morphologie homogène. Après évaporation totale du solvant la membrane est décollée de son support.

Les membranes ont été ensuite caractérisées pour le transport du molybdène et de l'uranium.

II. 3. Méthodes de caractérisation :

Les membranes élaborées ont été caractérisées par différentes méthodes :

- Spectroscopie Infrarouge (FTIR).
- Diffraction des Rayons-X (DRX).
- Microscopie électronique à balayage (MEB).
- Analyses thermogravimétrique et analyse enthalpique différentielle à balayage (ATG/DSC).

Chapitre II: Techniques expérimentales et méthodes d'étude

II.3.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR):

C'est une méthode d'analyse qui permet d'identifier les espèces chimiques présentes dans les matériaux, comme elle peut permettre la compréhension des phénomènes et mécanismes réactionnels qui régissent la transformation de ces espèces.

Le spectromètre utilisé est le Perkin Elmer (spectrum one) avec un nombre de balayage égal à 10 et une résolution de 2cm^{-1} .

Le spectre obtenu s'étale sur un domaine de fréquence allant de 4000 à 500 cm^{-1} .

II. 3.2. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX):

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres, polymère ...) des produits cristallisés.

L'analyse a été effectuée par un diffractomètre, à l'aide d'un appareil de marque BRUKER D8 en utilisant une anticathode de cuivre.

II.3.3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB):

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie basée sur les interactions électrons matière. Elle fournit des informations sous forme d'images lumineuses.

L'appareil utilisé est de type ESEM XL 30 (phillips).

Chapitre II: Techniques expérimentales et méthodes d'étude

II.3.4. ANALYSES THERMO GRAVIMETRIQUE ET ANALYSE

ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (ATG/DSC) :

L'analyse thermique différentielle (DSC) couplée avec l'analyse thermogravimétrie (ATG) est une technique qui permet de mesurer la différence de température et la perte de poids entre une substance donnée et un matériau de référence, soumis aux mêmes traitements thermiques. L'avantage de cette technique est sa sensibilité, toutes les variations d'enthalpie sont clairement observables, et chaque substance donne une courbe caractéristique. Elle est utilisée pour étudier les transformations de phases. L'un des objectifs de l'analyse thermique est de connaître le comportement des solides pendant le processus de décomposition.

L'appareil d'analyse thermique et thermo gravimétriques simultanées de marque SETARAM type TG 96.

II.3.5. ANGLE DE CONTACT : est l'angle au cours de laquelle un liquide / vapeur d'interface répond à la surface solide. L'angle de contact est spécifique pour un système donné et elle est déterminée par les interactions entre les trois interfaces. Le plus souvent, le concept est illustré avec une petite goutte de liquide reposant sur une surface horizontale plane solide. La forme de la gouttelette est déterminé par les jeunes liaison. L'angle de contact ne se limite pas à une séparation liquide / vapeur d'interface, elle est également applicable à l'interface de deux liquides ou deux vapeurs.

II.4. La cellule utilisée :

La cellule de transport utilisée est constituée de :

- de deux demi-cellules en Téflon.
- deux moteurs synchrones reliés à des générateurs de courant de tension réglable.
- de deux agitateurs en baguettes de verre.
- de deux joints en viton résistants aux phases organiques.
- de tiges filetées assurant le serrage des demi- cellules.
- d'un support microporeux.

La figure II.8 montre en détail la partie essentiel de la cellule (le placement de la membrane entre les deux demi cellules).

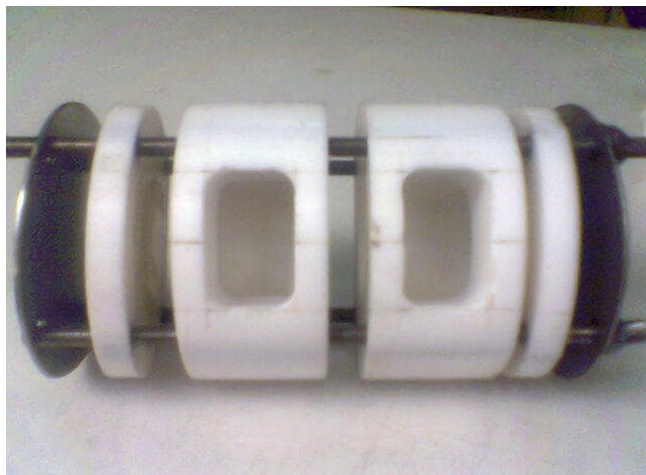


Figure II.8: Photo détaillée de La cellule de transport

II.5. Les solutions :

Pour le transport de l'uranium les solutions d'alimentation ont été préparées à partir de nitrate d'uranyle $(\text{NO}_3)_2 \text{UO}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ et il est transporté sous forme cationique (UO_2^{2+}). Pour le transport de molybdène les solutions d'alimentation ont été préparées à partir d'heptamolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et il est transporté sous forme anionique $(\text{MoO}_4)^{2-}$ (Fluka). la solution réceptrice est constituée d'eau bidistillée.

Le volume des solutions d'alimentation et de réception est de 80 ml.

II.6. Analyses :

Des prélèvements de 0.5 ml de la phase d'alimentation et de réception contenant l'élément métallique sont analysés régulièrement à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type JASCO-V-530.

-Pour le dosage d'uranium par l'Arsenazo III les réactifs utilisés sont : para nitrophénol, NH_4OH , HCl ; EDTA, CH_2COOH , Arsenazo III et le dosage effectuée à $\text{pH}=2.5$, Le dosage de l'uranium a été réalisé à une longueur d'onde de 651 nm [76].

-Pour le dosage du molybdène par la méthode utilisant le thiocyanate, les réactifs utilisés sont : H_2SO_4 , CuSO_4 , acide ascorbique, KSCN et le dosage a été réalisé à une longueur d'onde de 459 nm [76].



CHAPITRE III

CARACTERISATION DES MEMBRANES

CHAPITRE III**CARACTERISATION DES MEMBRANES****III. 1. Introduction :**

Il s'agit, dans le présent chapitre de déterminer les paramètres physico-chimiques caractérisant les membranes et ayant une incidence directe avec les propriétés de transport en l'occurrence les flux de transfert, les perméabilités ainsi que la sélectivité des membranes. Nous distinguerons les caractéristiques hors de l'équilibre (membrane seule) et les caractéristiques à l'équilibre c'est-à-dire celles de la membrane en fonctionnement.

III. 2. Caractéristiques physico- chimique des membranes :

Le tableau III.1 regroupe les valeurs obtenues des principales caractéristiques physico-chimiques des membranes élaborées en fonction de leur composition en masse des trois constituants principaux. L'analyse des résultats nous a amenés aux conclusions suivantes :

- Le plastifiant dont le rôle est d'assurer la membrane une bonne tenue mécanique exerce une influence notable sur les propriétés physico-chimiques des membranes. Il augmente l'épaisseur de la membrane, diminue la teneur en eau et permet de rendre la membrane très hydrophobe à l'exception de celles contenant le DEHPA comme transporteur.
- Les épaisseurs des membranes varient selon la composition de 10 à 30 μm . Elles sont comparables aux épaisseurs des autres types de membranes.
- L'incorporation des extractants augmente l'épaisseur des membranes. Les membranes les moins épaisses sont obtenues avec le TEHP comme plastifiant.
- Les valeurs des masses surfaciques sont du même ordre de grandeur et sont comparables à celles obtenues avec d'autres membranes polymères à inclusion [77-78].

Tableau III.1: Caractéristiques physico -chimiques des membranes synthétisées.

Membrane	Masse de polymère/plastifiant/transporteur (g)	Masse/surface (mg/cm ²)	Epaisseur (µm)	Teneur en eau (%)	Angle de contact (°)
TAC	0.4	2.88	10	36	42.37
TAC-TEHP	0.4 / 0.4	4.536	12	12	86.54
TAC-NPOE	0.4 / 0.4	5.095	15	11	83.77
TAC -TEHP-D2EHPA	0.4 / 0.4 / 0.2	11.226	25	35	18.43
TAC-TEHP-TOPO	0.4 / 0.4 / 0.2	5.652	18	6.66	85.59
TAC-TEHP-ALIQUAT	0.4 / 0.4 / 0.2	5.732	14	9.09	89.62
TAC-TEHP-TBP	0.4 / 0.4 / 0.2	8.121	20	5.26	86.39
TAC -NPOE-D2EHPA	0.4 / 0.4 / 0.2	7.882	27	54.28	27.54
TAC-NPOE-TOPO	0.4 / 0.4 / 0.2	7.324	20	4.76	91.06
TAC-NPOE-ALIQUAT	0.4 / 0.4 / 0.2	5.114	30	14.28	84.22
TAC-NPOE -TBP	0.4 / 0.4 / 0.2	6.369	23	9.67	87.54

III.3. Caractérisations structurales des membranes :**III.3.1. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier :**

Pour exprimer les résultats, réaliser des comparaisons et mettre en évidence les modifications structurales apportées par l'ajout des composantes essentielles de la membrane, nous avons choisi de représenter sur une même figure les spectres du polymère de base, du film plastifié et de la membrane contenant le transporteur.

Les figures III.1 à III.2 représentent les spectres FTIR obtenus.

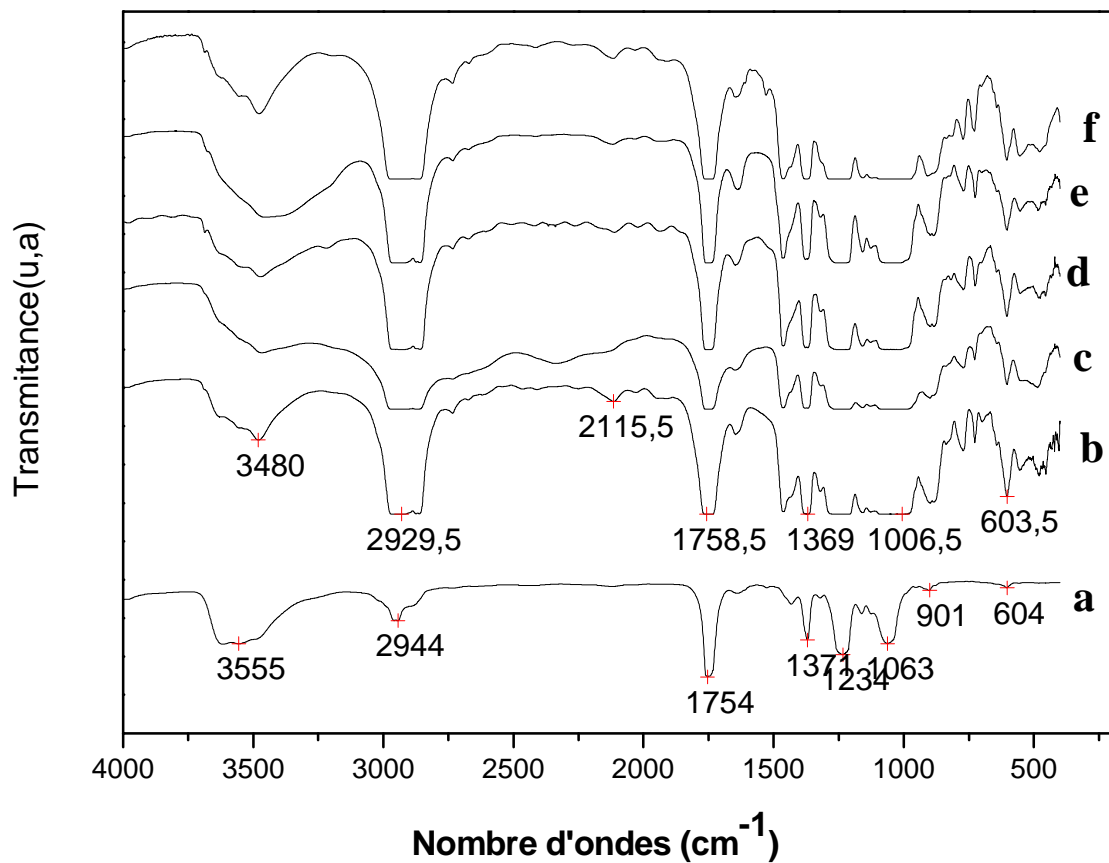


Figure III.1: Spectre FTIR des membranes : (a) : TAC ; (b) : TAC-TEHP ; (c) : TAC-TEHP-D2EHPA ; (d): TAC-TEHP-TOPO ; (e) : TAC-TEHP-ALIQUAT ; (f) : TAC-TEHP-TBP.

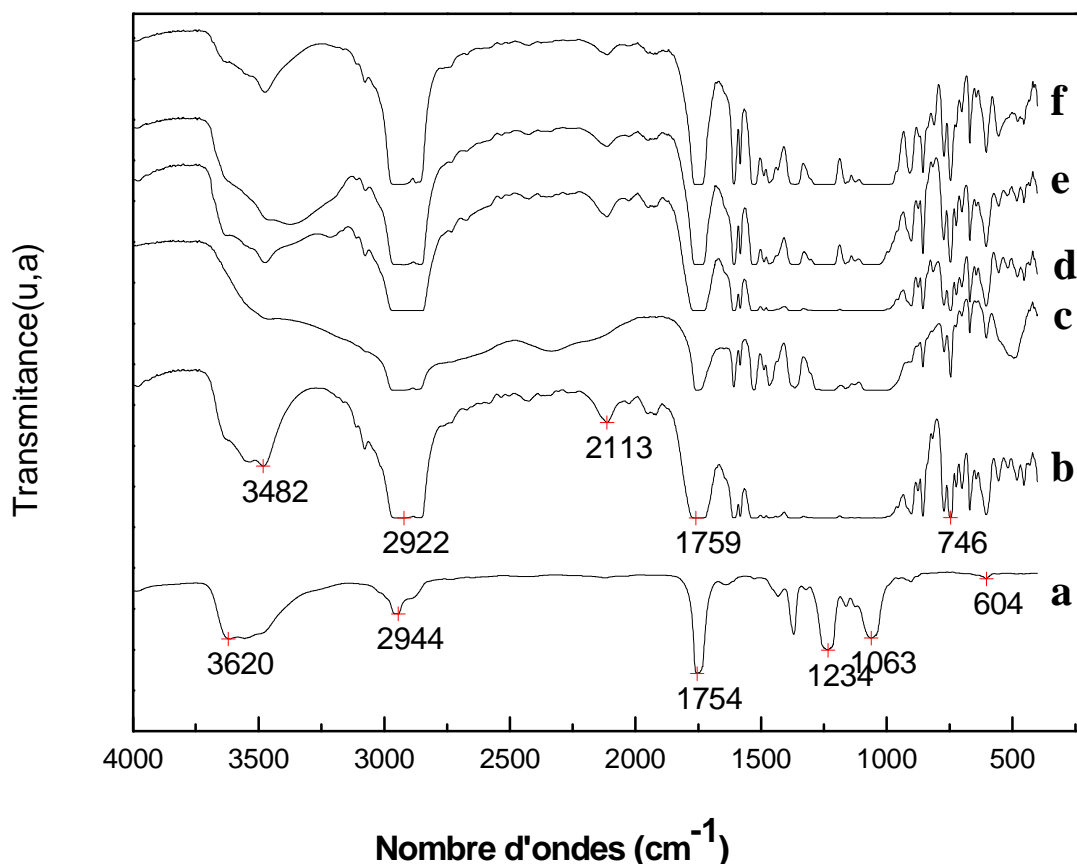


Figure III.2 : Spectre FTIR des membranes : (a) : TAC ; (b) : TAC-NPOE ;
 (c) : TAC-NPOE-D2EHPA ; (d) : TAC-NPOE-TOPO ; (e) : TAC-NPOE-ALIQUAT ;
 (f) : TAC-NPOE-TBP.

Nous avons procédé à l'interprétation des spectres par l'attribution des bandes aux différents radicaux correspondants.

Le tableau III.2 regroupe les différentes valeurs des pics, et les radicaux correspondants de la membrane TAC et de deux plastifiants et les extractants.

Les tableaux III.3 à III.4 regroupent les différentes valeurs des pics, et les radicaux correspondants, obtenus pour les membranes plastifiées par TEHP et 2NPOE.

Nous remarquons que tous les pics obtenus avec les deux spectres des membranes de références préparées à partir du triacétate de cellulose et de deux plastifiants TEHP, 2NPOE se retrouvent sur les spectres des autres membranes contenant les transporteurs avec un léger déplacement vers les faibles valeurs de nombre d'onde. A la lumière de ces résultats,

nous concluons que des interactions de type liaison hydrogène ou de type de Van Der Walls se produisent lors de la formation de la membrane.

Tableau III.2 : Valeurs des pics et les radicaux correspondants du TAC, Plastifiants, extractants obtenus par FTIR.

Membrane-plastifiant-extractant	Valeurs de pics (cm ⁻¹)	Radical correspondant
TAC	3555 2944 1369 1754 1234-1063	O-H C-H -CH ₃ C=O C-O-C (sym- asym)
TEHP	2960 1464 1381 1285 1020	C – H P – O –CH ₃ P = O C – O
2-NPOE	1604 1520 1350 1279 1044 857	C =C NO ₂ -CH ₃ C – O – C asym C – O – C sym C-N
D2EHPA	2959 1025 1224 1464 1384	C-H P-OH P=O P-O -CH ₃
TOPO	2925 1472 1146	C-H P-CH ₂ - P=O
ALIQUAT .336	1471 1379 1175	-CH ₂ - N-CH ₃ C-N
TBP	2961 1465 1120	C – H P – O P=O

Tableau III.3 : Valeurs des pics et les radicaux correspondants des membranes plastifiées par TEHP obtenus par FTIR.

(Les pics sont signalés au fur et à mesure de leur apparition).

Membranes	Valeurs de pics (cm ⁻¹)	Radical correspondant
TAC-TEHP	3555	O – H (TAC)
	2929	C – H
	1754	C = O (TAC)
	1463	P – O (TEHP)
	1369	-CH ₃ (TAC)
	1230-1006	C – O – C (sym-asym)
TAC-TEHP-D2EHPA	1453	P-O (D2EHPA)
	1223	P-OH (D2EHPA)
	1021	P=O (D2EHPA)
TAC-TEHP-TOPO	1237	P=O (TOPO)
TAC-TEHP-ALIQUAT	1378	N-CH ₃ (ALIQUAT)
TAC-TEHP-TBP	1470	P-O (TBP)
	1202	P=O (TBP)

Tableau III.4 : Valeurs des pics et les radicaux correspondants des membranes plastifiées par NPOE obtenus par FTIR.

Membranes	Valeurs de pics (cm ⁻¹)	Radical correspondant
TAC-2NPOE	3555	O-H (TAC)
	1754	C=O (TAC)
	1525	NO ₂ (NPOE)
	856	C-N (NPOE)
TAC-2NPOE-D2EHPA	1458	P-O (D2EHPA)
	1230	P-OH (D2EHPA)
	1102	P=O (D2EHPA)
TAC-2NPOE-TOPO	1160	P=O (TOPO)
TAC-2NPOE-ALIQUAT	1367	N-CH ₃ (ALIQUAT)
TAC-2NPOE-TBP	1460	P-O (TBP)
	1172	P=O (TBP)

III.3.2. Caractérisation par diffraction aux rayons X :

L'analyse par diffraction X nous permet de prévoir le mécanisme de transport à travers la membrane polymère à inclusion [79-80] 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.

Les diffractogrammes portés sur les figures III.3 à III.4 ne révèlent pas de structures cristallines définies dans la membrane. Ceci s'explique par le fait que les cristaux transporteurs inclus dans le volume de la membrane sont enrobés de polymère amorphe.

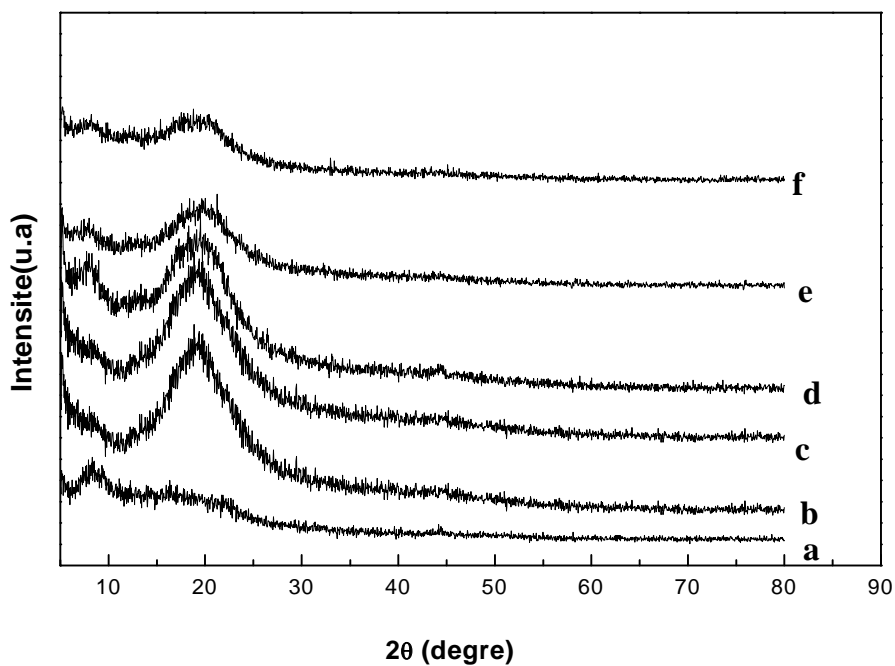


Figure III.3 : Diffractogrammes des membranes : (a) : TAC ; (b) : TAC-TEHP ; (c) : TAC-TEHP-D2EHPA ; (d) : TAC-TEHP-TOPO ; (e) : TAC-TEHP-ALIQUAT ; (f) : TAC-TEHP-TBP.

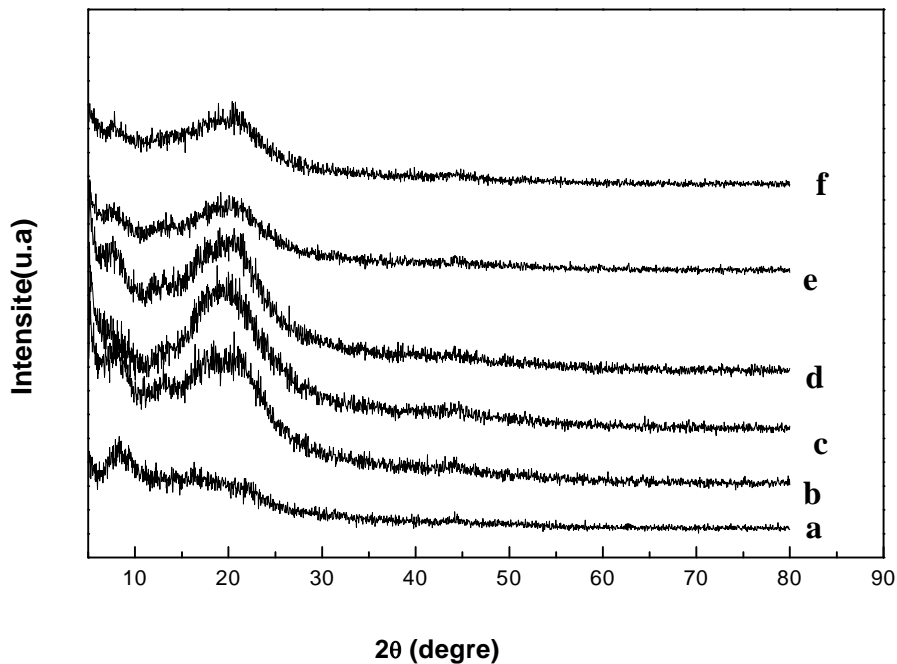


Figure III.4 : Diffractogrammes des membranes : (a) : TAC ; (b) : TAC-NPOE ; (c) : TAC-NPOE-D2EHPA ; (d): TAC-NPOE-TOPO ; (e) : TAC-NPOE-ALIQUAT ; (f) : TAC-NPOE-TBP.

III.3.3. Caractérisation par microscope électronique à balayage :

Les micrographies III.5 à III.26 donnent l'état de surface et de coupe verticale des membranes obtenues.

Nous remarquons que la structure de la membrane à base de polymère TAC seul est une structure 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-transporteurs et TAC-TEHP-transporteurs ont une structure dense où tous les pores sont remplis par le plastifiant et le transporteur.

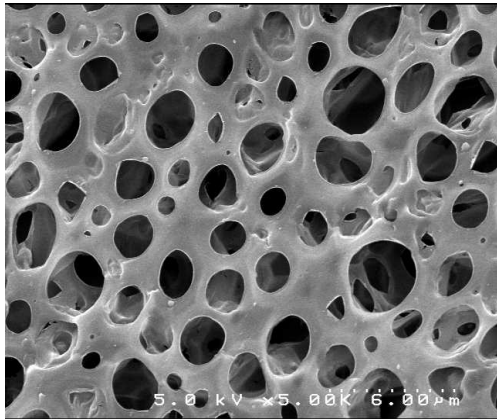


Figure III.5 : TAC (surface).

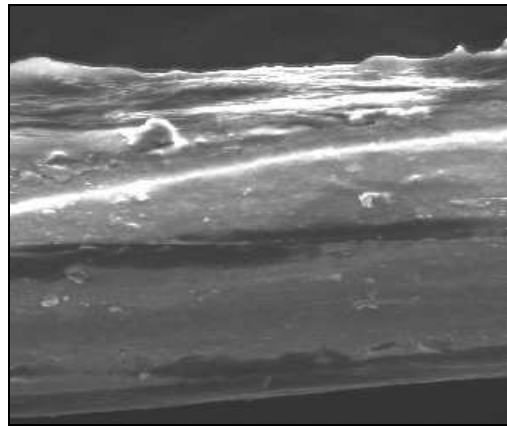


Figure III.6 : TAC (coupe verticale) .

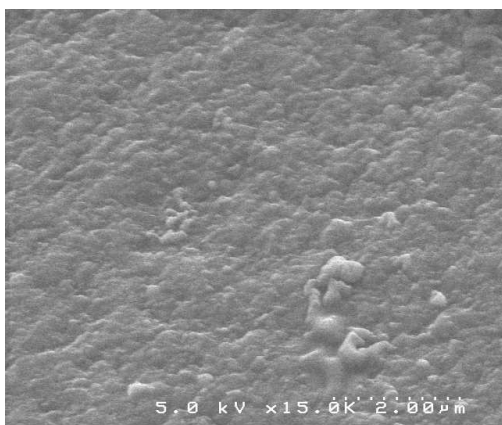


Figure III.7 : TAC + NPOE (surface).



Figure III.8: TAC+NPOE
(Coupe verticale) .



Figure III.9 : TAC+TEHP (surface).

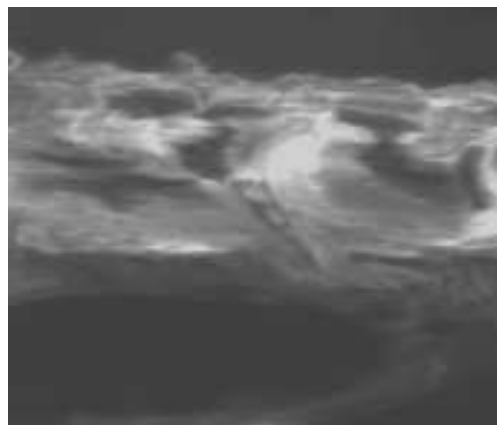


Figure III.10 : TAC+TEHP
(Coupe verticale).



Figure III.11 : TAC+TEHP+D2EHPA
(Surface).

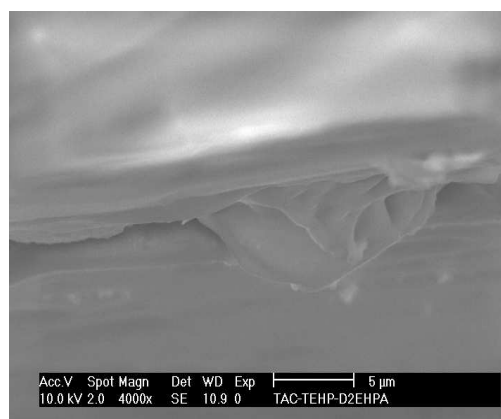


Figure III.12 : TAC+TEHP+D2EHPA
(Coupe verticale).

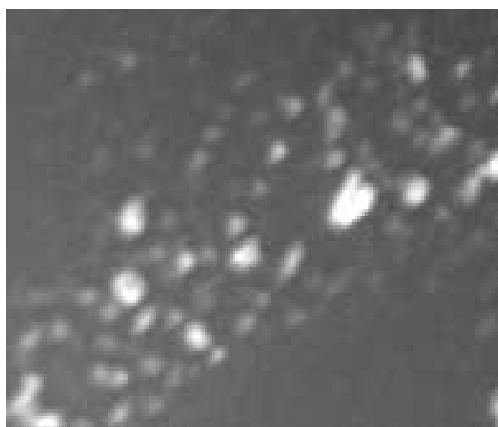


Figure III.13 : TAC+NPOE+D2EHPA
(Surface).

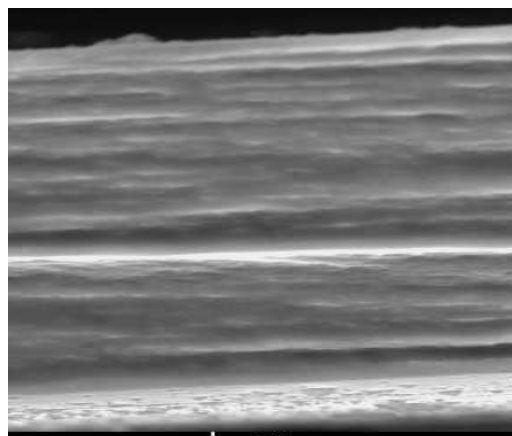


Figure III.14 : TAC+NPOE+D2EHPA
(Coupe verticale)

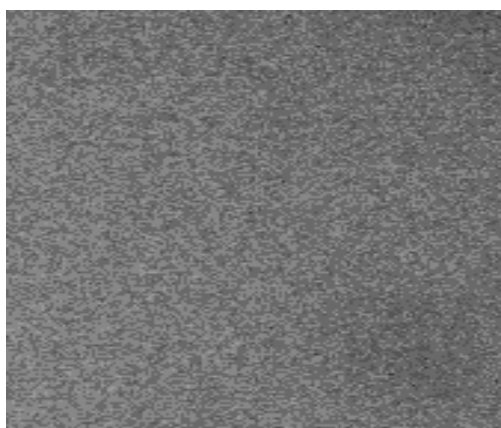


Figure III.15 : TAC+TEHP+TOPO
(Surface).

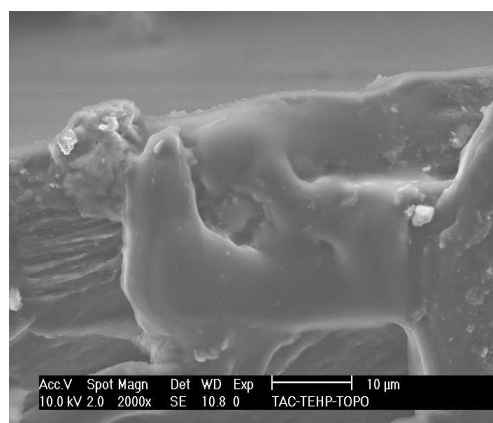
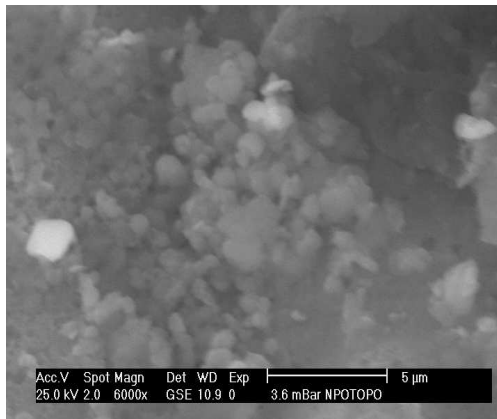
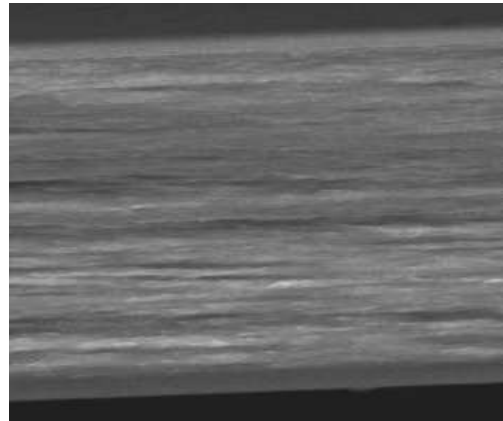


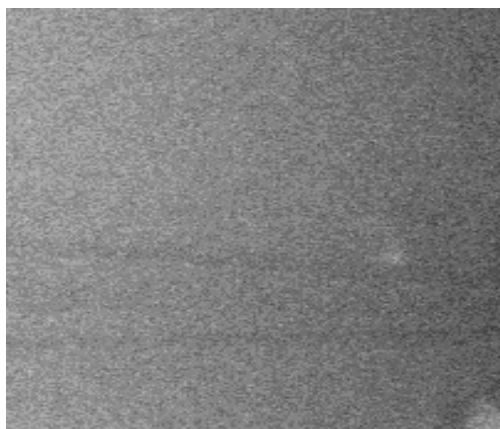
Figure III.16 : TAC+TEHP+TOPO
(Coupe verticale).



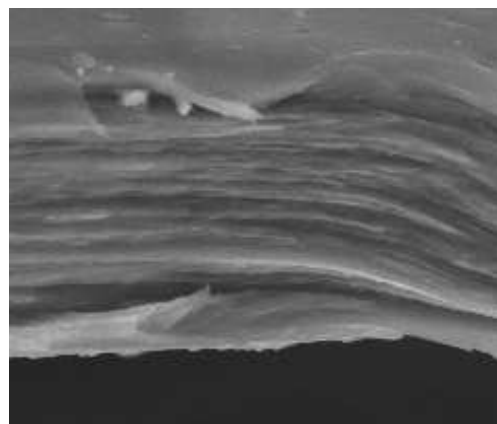
**Figure III.17 : TAC+NPOE+TOPO
(Surface).**



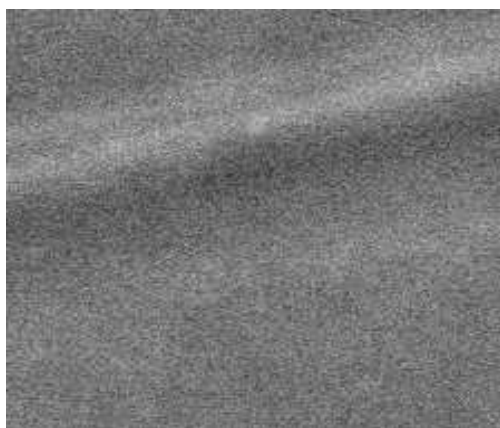
**Figure III.18 : TAC+NPOE+TOPO
(Coupe verticale).**



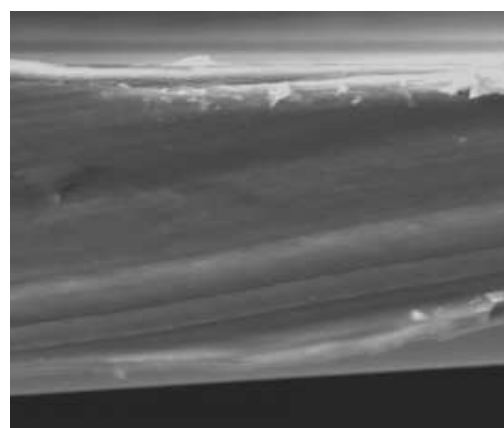
**Figure III.19 : TAC-TEHP-ALIQUAT
(Surface).**



**Figure III.20 : TAC-TEHP-ALIQUAT
(Coupe verticale).**



**Figure III.21 : TAC-NPOE-ALIQUAT
(Surface).**



**Figure III.22 : TAC-NPOE-ALIQUAT
(Coupe verticale).**

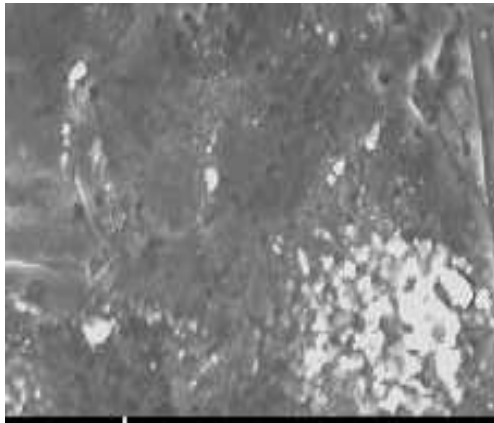


Figure III.23 : TAC-TEHP-TBP
(Surface).

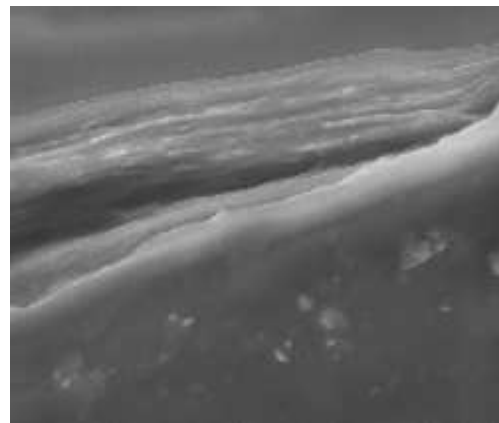


Figure III.24 : TAC-TEHP-TBP
(Coupe verticale).

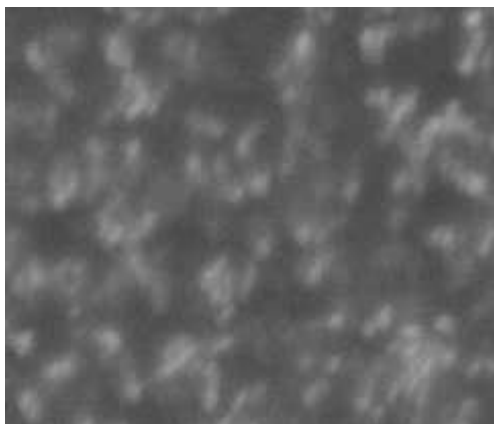


Figure III.25 : TAC-NPOE-TBP
(Surface).

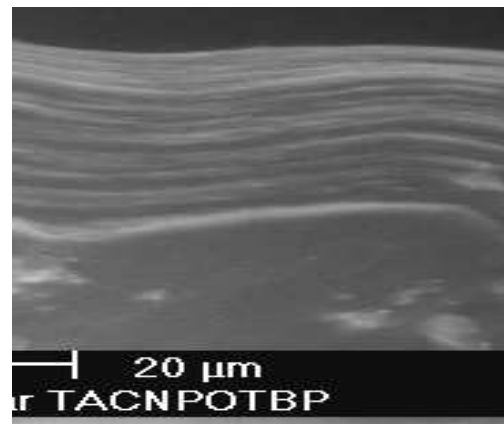


Figure III.26 : TAC-NPOE-TBP
(Coupe verticale).

III.3. 4. Caractérisation par ATG et DSC:

La figure III.27 représente les thermogrammes ATG et DSC des membranes du polymère seul et polymère – plastifiant. Les figures III.28 – III.35 montrent les thermogrammes ATG et DSC des membranes TAC – plastifiant – transporteur.

Nous remarquons l'existence d'une seule perte de masse pour toutes les membranes élaborées. Ceci confirme que des interactions ont eu lieu entre le polymère, le plastifiant et le transporteur. Nous remarquons également que les membranes synthétisées sont très stables jusqu'à 240°C. Les thermogrammes de DSC confirment les résultats obtenus par ATG ce résultat confirme que toutes les membranes élaborées montrent une très bonne stabilité thermique.

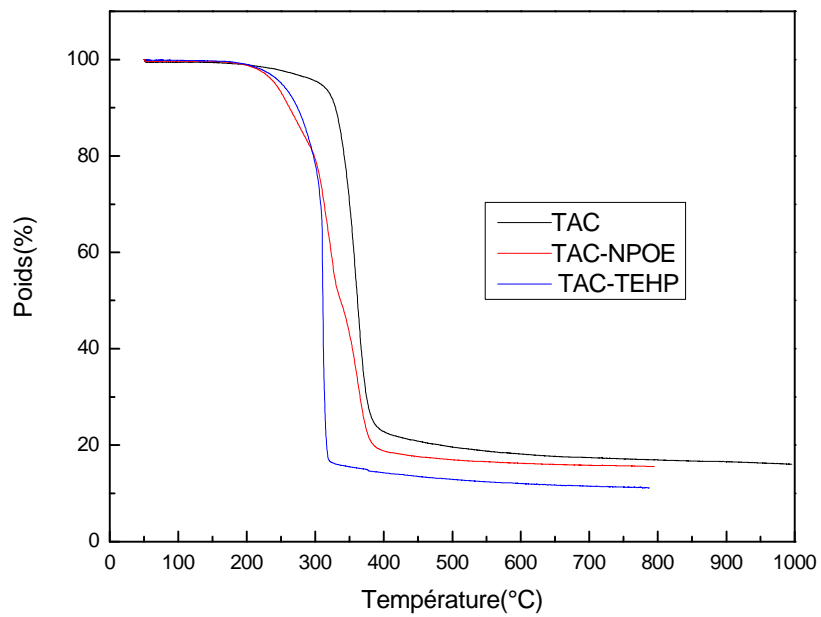


Figure III.27: Thermogramme ATG des membranes TAC et TAC-NPOE et TAC-TEHP.

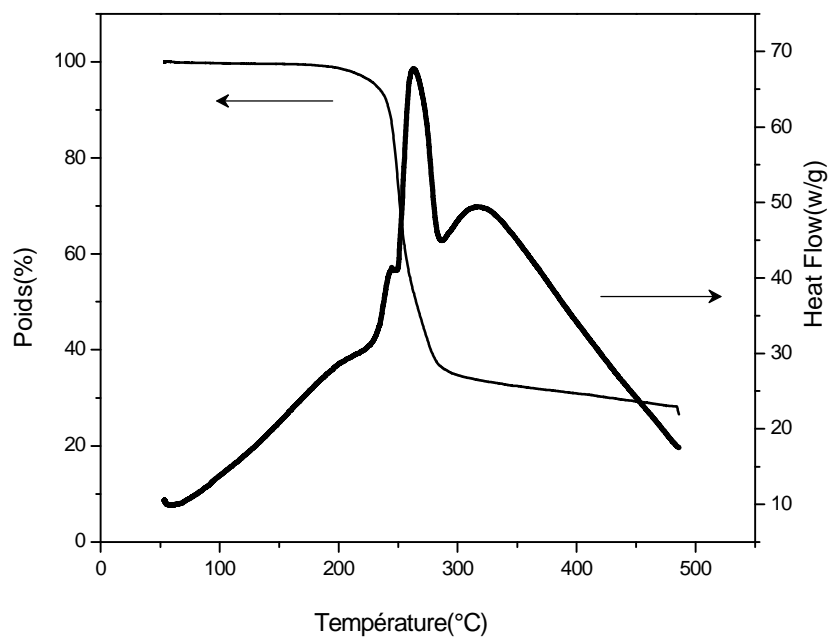


Figure III.28 : Thermogrammes ATG/ DSC de la membrane TAC-2-NPOE-D2EHPA.

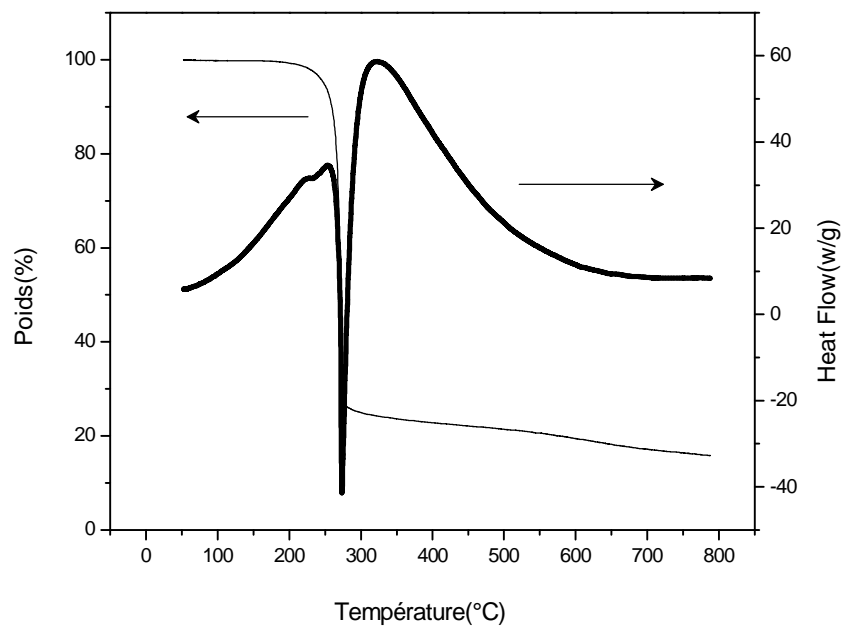


Figure III.29 : Thermogrammes ATG /DSC de la membrane TAC-TEHP-DEHPA

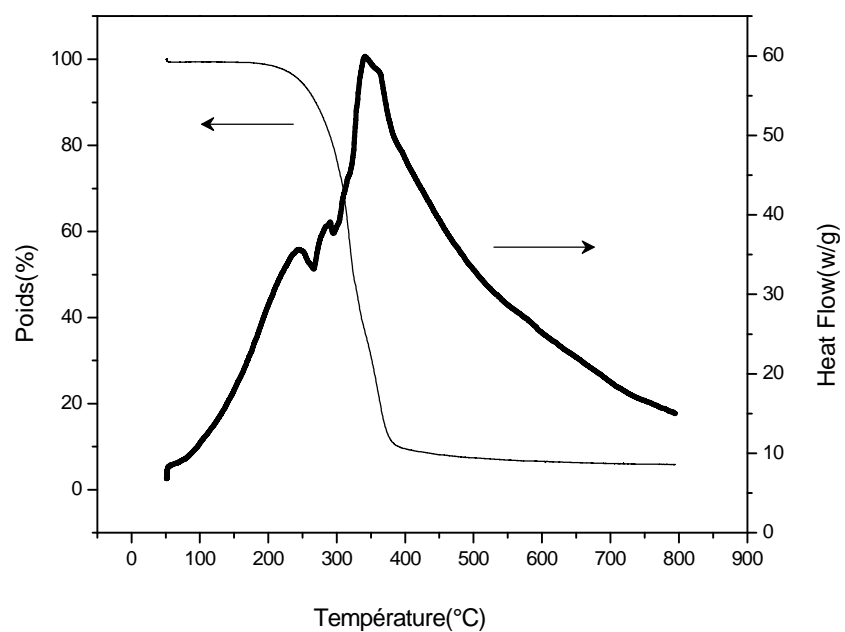


Figure III.30 : Thermogrammes ATG /DSC de la membrane TAC-2-NPOE-TOPO.

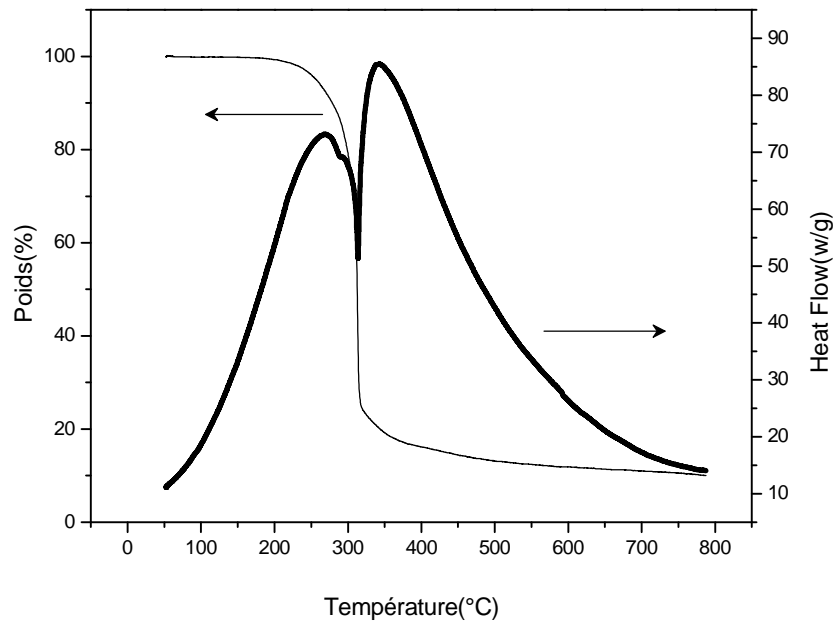


Figure III.31 : Thermogrammes ATG/DSC de la membrane TAC-TEHP-TOPO.

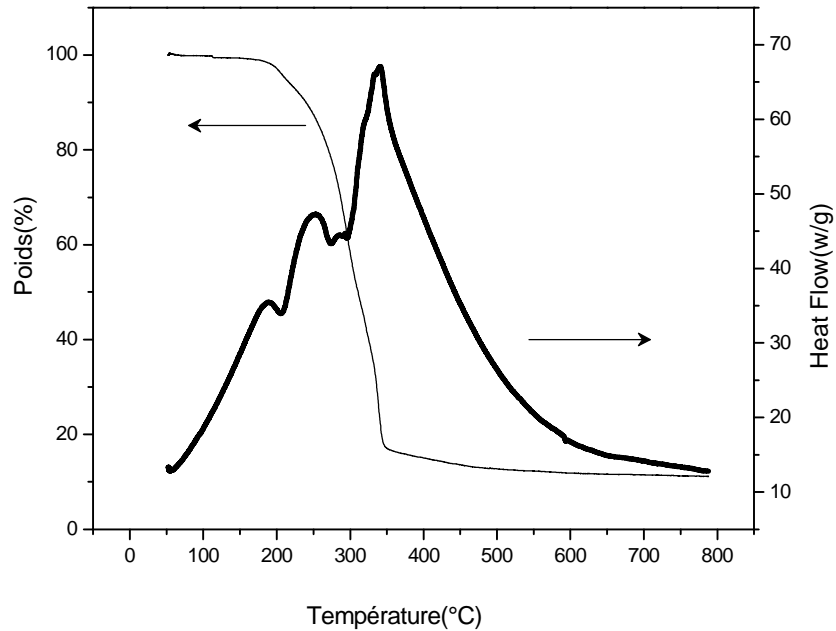


Figure III.32 : Thermogrammes ATG/DSC de la membrane TAC-2-NPOE-ALIQUAT .

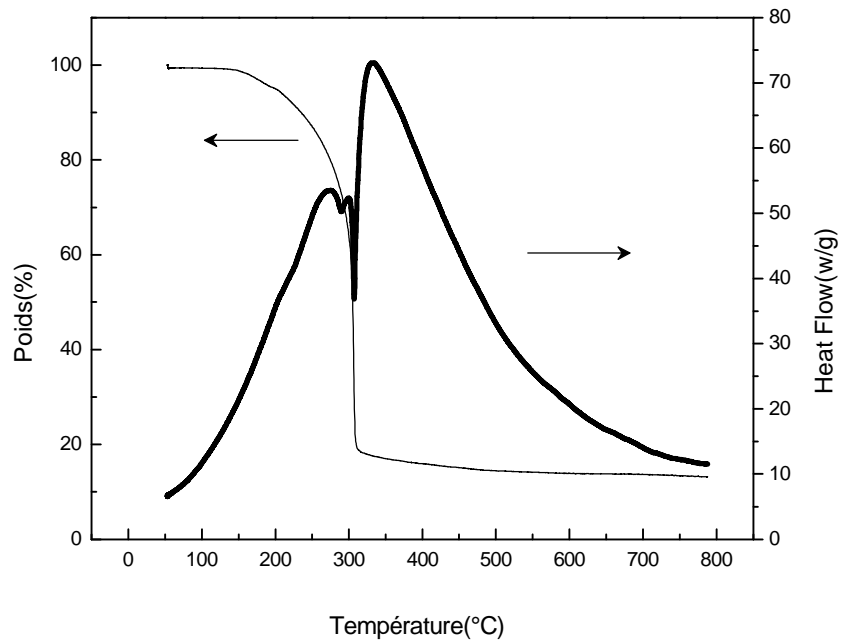


Figure III.33 : Thermogrammes ATG /DSC de la membrane TAC-TEHP-ALIQUAT.

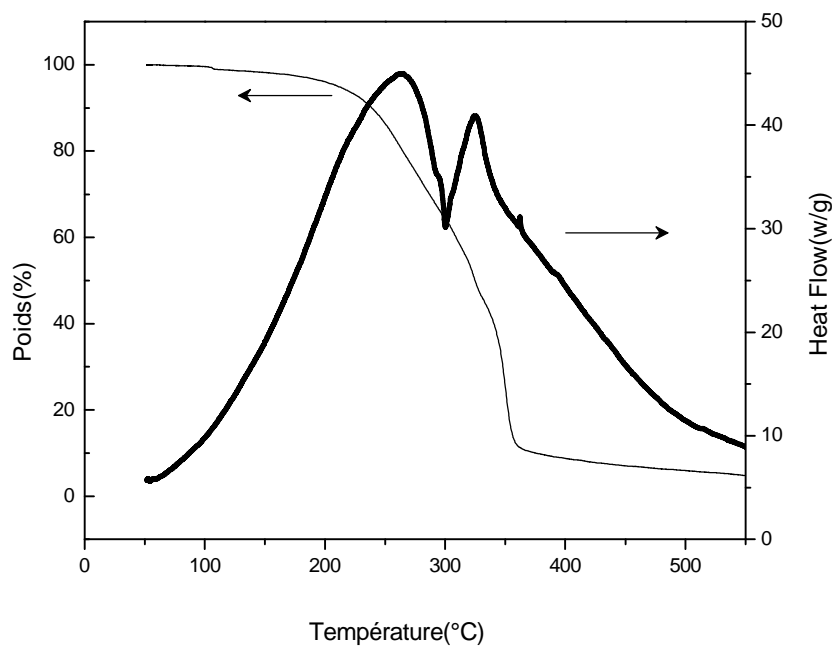


Figure III.34 : Thermogrammes ATG/DSC de la membrane TAC-TEHP-TBP.

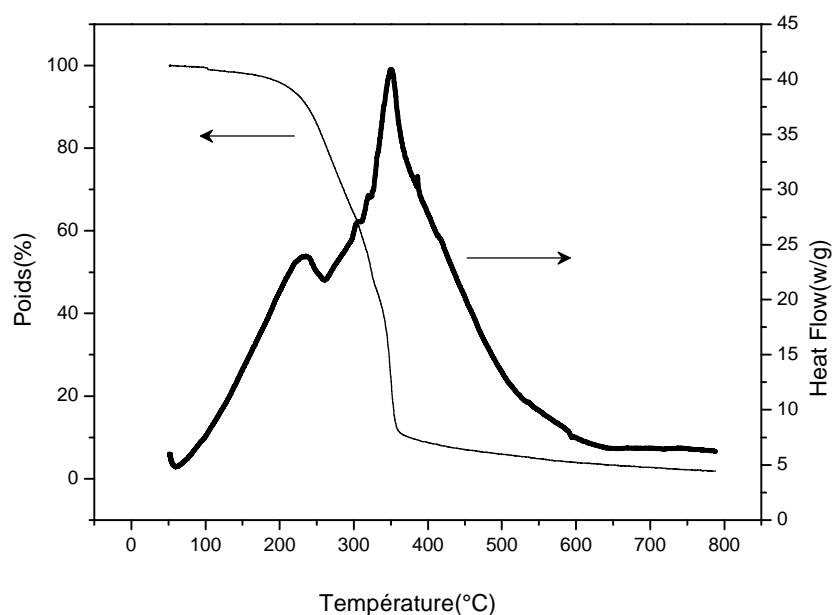


Figure III.35 : Thermogrammes ATG/DSC de la membrane TAC-NPOE-TBP.

III.4. Electrolyte fixé et électrolyte sorbé :

Nous avons imprégné la membrane de surface 16 cm^2 dans 30 ml d'une solution de nitrate d'uranyle 5.10^{-3} M pendant 24 h . La détermination du nombre d'électrolytes restant dans la solution permet de connaître le nombre d'électrolytes sorbés et fixés sur la membrane.

La membrane est ensuite retirée de cette solution chargée en uranium et introduite dans 30 ml d'eau bi distillée pendant 24 h . Le nombre de moles d'électrolytes qui passent en eau bi distillée représente le nombre de moles d'électrolytes sorbés.

Le nombre de moles d'électrolytes retenus dans la membrane est déterminé par la différence entre le nombre de moles d'électrolytes initiales ($1.5.10^{-4} \text{ moles}$) et le nombre de moles d'électrolytes finales de la solution de nitrate d'uranyle.

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.

Le tableau III.5 donne les valeurs obtenues pour les membranes objets du travail.

Tableau III.5 : Nombre d'électrolytes sorbés et fixés par PIMs.

Membranes	Nombre d'électrolytes sorbés (Mole)	Nombre d'électrolytes fixés (Mole)
TAC-TEHP-TBP	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$2.398 \cdot 10^{-5}$
TAC-TEHP-TOPO	$1.47 \cdot 10^{-6}$	$2.376 \cdot 10^{-5}$
TAC-TEHP-ALIQUAT	$5.4 \cdot 10^{-7}$	$2.324 \cdot 10^{-5}$
TAC-NPOE-TBP	$2 \cdot 10^{-6}$	$2.424 \cdot 10^{-5}$
TAC-NPOE-TOPO	$2.1 \cdot 10^{-6}$	$2.454 \cdot 10^{-5}$
TAC-NPOE-ALIQUAT	$9 \cdot 10^{-7}$	$2.333 \cdot 10^{-5}$

Les quantités d'électrolyte fixé permettent d'accéder aux nombres de sites complexants présents dans la membrane. Sachant que les transporteurs utilisés forment des complexes 1 : 2 avec les ions U (VI). Le tableau III.6 représente le nombre de sites moléculaires complexants des membranes.

Tableau III.6 : Nombre des sites complexants des PIMs.

Membranes	Nombre de sites complexants par gramme de membrane
TAC-TEHP-TBP	$1.806 \cdot 10^{18}$
TAC-TEHP-TOPO	$1.789 \cdot 10^{18}$
TAC-TEHP-ALIQUAT	$1.750 \cdot 10^{18}$
TAC-NPOE-TBP	$1.825 \cdot 10^{18}$
TAC-NPOE-TOPO	$1.848 \cdot 10^{18}$
TAC-NPOE-ALIQUAT	$1.757 \cdot 10^{18}$

En ce qui concerne le DEHPA, nous n'avons pas pu déterminer avec précision le nombre de site fixes contenus dans la membrane. Ce résultat pourrait s'expliquer d'une part par une perte d'extractant qui est entraîné dans la phase aqueuse ainsi que par l'importante hydrophilie de la membrane. Ceci corrobore les résultats de la littérature [81] selon lesquels le TAC n'est pas le polymère idéal pour ce type de membrane comme le montre le tableau III.7.

Tableau III.7 : effet de la nature de l'extractant sur la synthèse des PIMs

Polymères Extractants	TAC	PVC	Réf
TBP	+	+	[81]
TOPÖ	+	+	
ALIQUAT	+	+	
D2EHPA	-	+	

(+ : favorable à la formation d'une membrane ; - : défavorable).

III.5. Conclusion :

Nous avons montré dans ce chapitre que les trois transporteurs TBP, TOPO, Aliquat peuvent être inclus dans la matrice du polymère triacétate de cellulose pour former des membranes de caractéristiques physico-chimique adéquates aux transport d'ions métalliques :

- les valeurs obtenues pour les angles de contact avec l'eau montrent que les membranes élaborées sont assez fortement hydrophobe, mais les membranes à base de D2EHPA sont hydrophiles.
- 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. Ce résultat montre que ces membranes ont une structure amorphe.
- La membrane TAC est poreuse, mais les membranes contenant plastifiant et du transporteur sont denses.
- L'étude par DSC et ATG montre que toutes les membranes synthétisées montrent une très bonne stabilité thermique.

CHAPITRE IV

**Transport de l'Uranium et du Molybdène à travers
les membranes polymères à inclusion**

CHAPITRE IV

Transport de l'Uranium et du Molybdène à travers les membranes polymères à inclusion

IV.1. Introduction :

La littérature consacrée au cours de ces dernières années à l'utilisation des membranes polymères à inclusion [82-87] en chimie extractive et séparative laisse entrevoir de réelles possibilités pour le transport sélectif des métaux. Contenus dans des solutions aqueuses. L'élément fondamental est le choix du transporteur (ou de l'extractant) et le principal handicap est la stabilité ou la durée d'utilisation de la membrane.

Le présent chapitre est consacré à la mise en œuvre des membranes élaborées et caractérisées aux chapitres précédents pour l'étude du transport de l'uranium et du molybdène. Ces deux métaux se rencontrent souvent ensemble dans une grande variété de solutions issues d'un traitement hydrométallurgique. Leur séparation est difficile et fait appel à des techniques très élaborées, souvent coûteuses et dont la mise en œuvre exige un contrôle rigoureux et un ajustement permanent des paramètres.

Nous avons entrepris d'étudier l'influence de certains paramètres sur le transport de ces deux métaux à savoir :

- La concentration initiale du métal dans le compartiment amont.
- La durée de transport d'ions métalliques à travers la membrane.
- La nature du plastifiant.
- La nature du transporteur.

Pour quantifier nos résultats, nous avons choisi de les représenter en termes de flux de transport, de perméabilité du matériau membranaire et de facteur de séparation.

IV.2. Effet de la concentration en métal dans la phase amont :

Afin de déterminer les gammes de concentration compatibles avec des valeurs acceptables des flux de transfert et d'effectuer le choix d'une concentration de référence du métal dans la phase d'alimentation (phase amont) nous avons entrepris

Chapitre IV : Transport de l'Uranium et du Molybdène à travers les PIM

d'étudier la variation des flux en fonction de la concentration du métal dans la phase amont. Les expériences montrent que le flux de transport augmente avec la concentration du métal dans la gamme de concentration 10^{-5} - 10^{-2} M et à 10^{-2} M le flux atteint une valeur très importante. La figure IV.1 représente l'évolution des flux de transfert de l'uranium en fonction de la concentration du métal dans la phase d'alimentation. Comme attendu les flux augmentent avec la concentration initiale. Sur la base de ces résultats nous avons fixée la concentration de l'uranium dans le compartiment d'alimentation à 10^{-2} M.

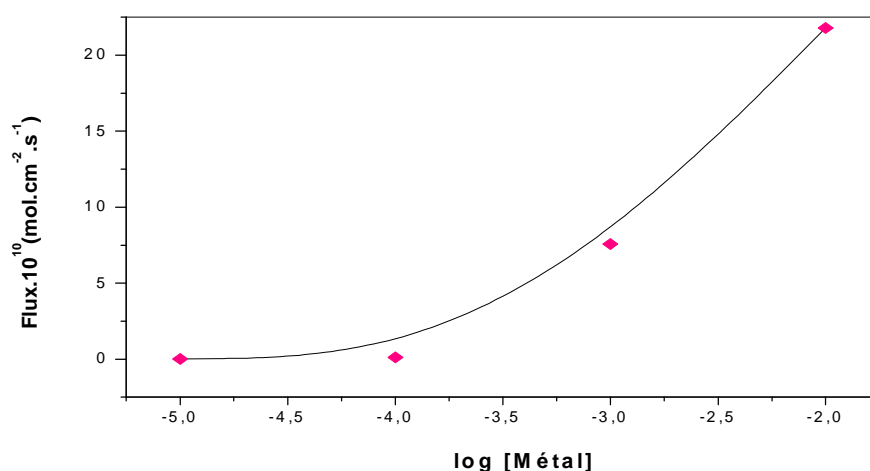


Figure IV.1: Variation du flux de transport de l'uranium en fonction de la concentration du métal dans le compartiment d'alimentation.

IV.3. Transport de l'uranium et du molybdène à travers les membranes polymères à inclusion:

A.Gherrou [78] et O.Arous [77] ont mis en évidence et étudié l'influence des paramètres fondamentaux régissant le transport à travers les membranes polymères à inclusion notamment la concentration du métal dans la phase amont, la nature et la concentration du transporteur et l'épaisseur de la membrane dans le cas du co-transport facilité. Nous avons pour notre part entrepris d'étudier l'influence de la composition de la membrane dans le cas du co-transport et du contre transport facilité. Les figures IV.2 à IV.7 représentent l'évolution des concentrations de l'uranium et du molybdène dans les phases amont et aval en fonction du temps. Nous remarquons que les quantités des deux métaux augmentent dans la phase aval et diminuent dans

Chapitre IV : Transport de l'Uranium et du Molybdène à travers les PIM

la phase amont avec le temps dans des proportions identique pour atteindre l'équilibre à l'égalité des concentrations dans les deux phases.

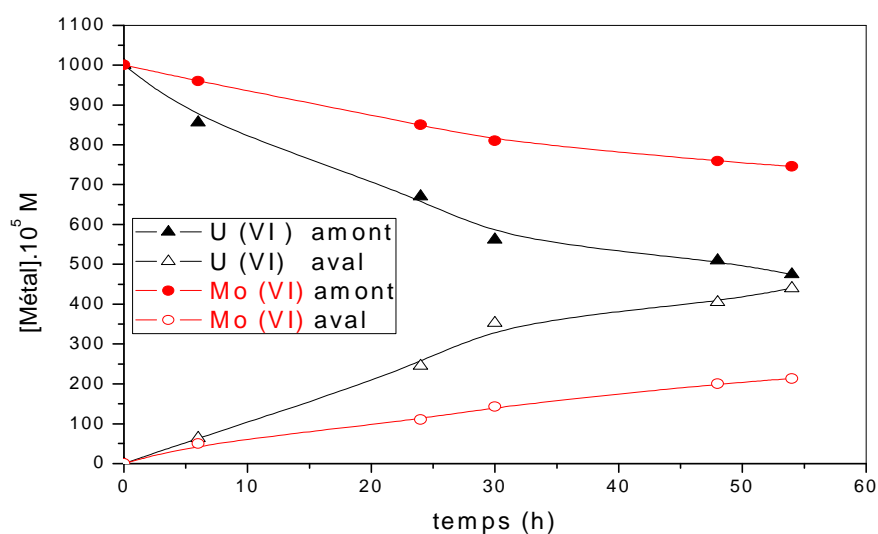


Figure IV.2 : Evolution de la concentration en métal dans les compartiments amont et aval en fonction du temps pour la membrane TAC-NPOE-TBP.

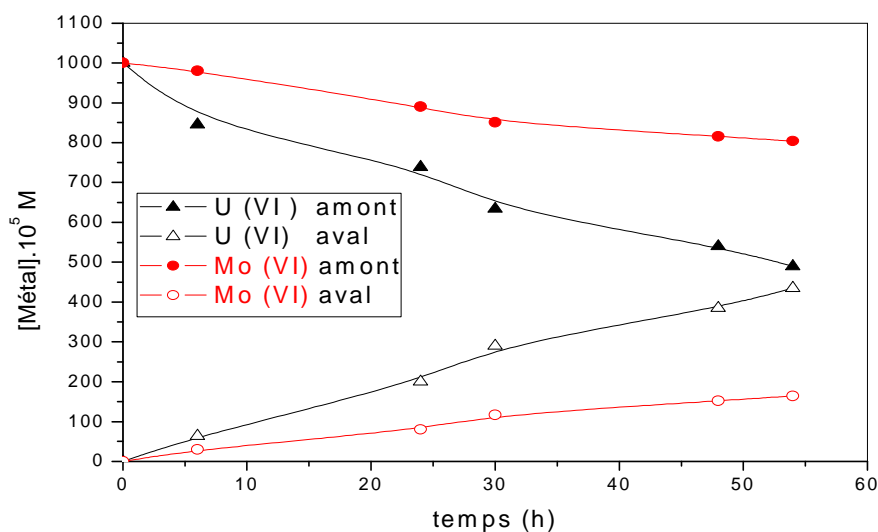


Figure IV.3: Evolution de la concentration en métal dans les compartiments amont et aval en fonction du temps pour la membrane TAC-TEHP-TBP.

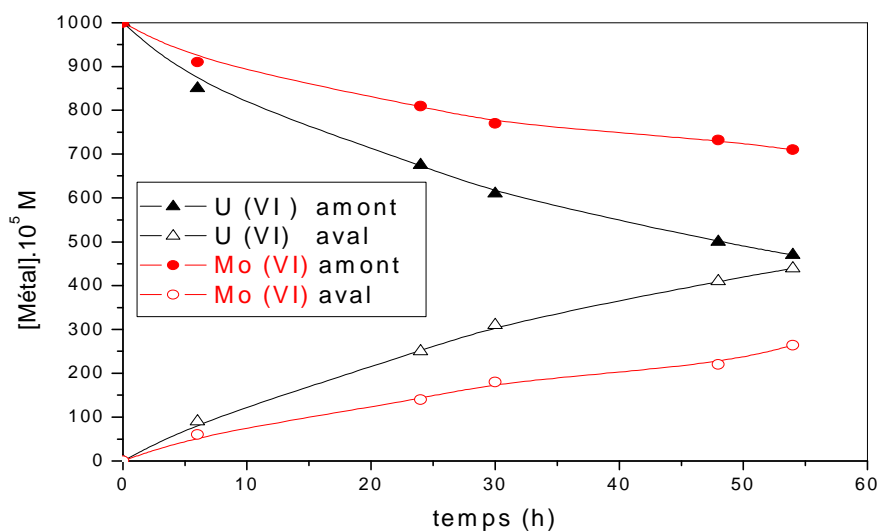


Figure IV.4 : Evolution de la concentration en métal dans les compartiments amont et aval en fonction du temps pour la membrane TAC-2.NPOE-TOPO.

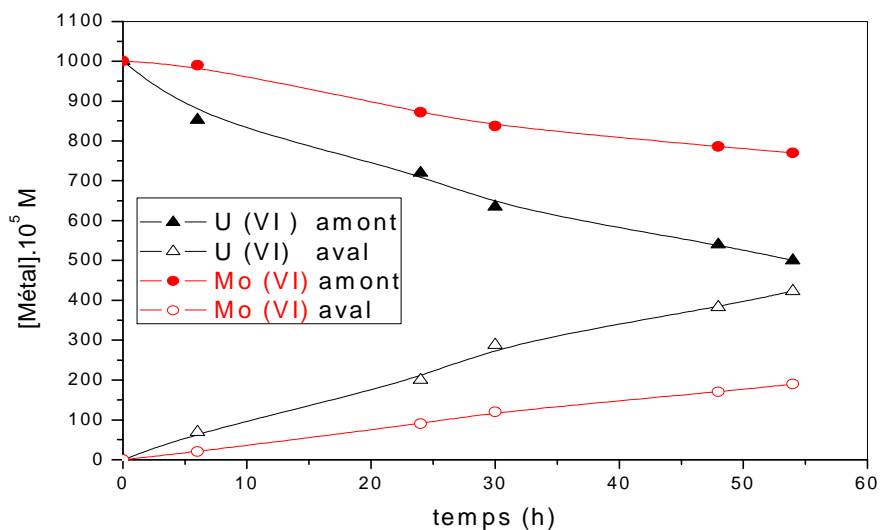


Figure IV.5 : Evolution de la concentration en métal dans les compartiments amont et aval en fonction du temps pour la membrane TAC-TEHP-TOPO.

Chapitre IV : Transport de l'Uranium et du Molybdène à travers les PIM

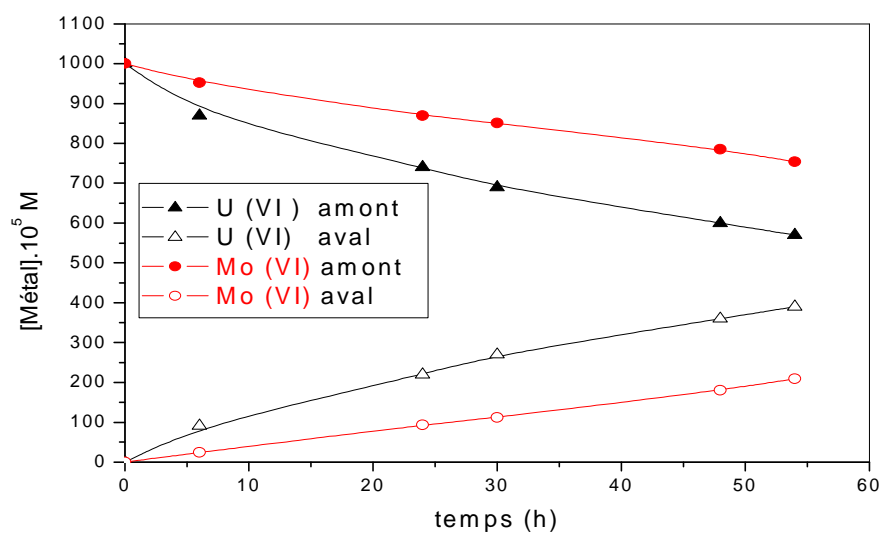


Figure IV.6 : Evolution de la concentration en métal dans les compartiments amont et aval en fonction du temps pour la membrane TAC-NPOE-ALIQUAT.

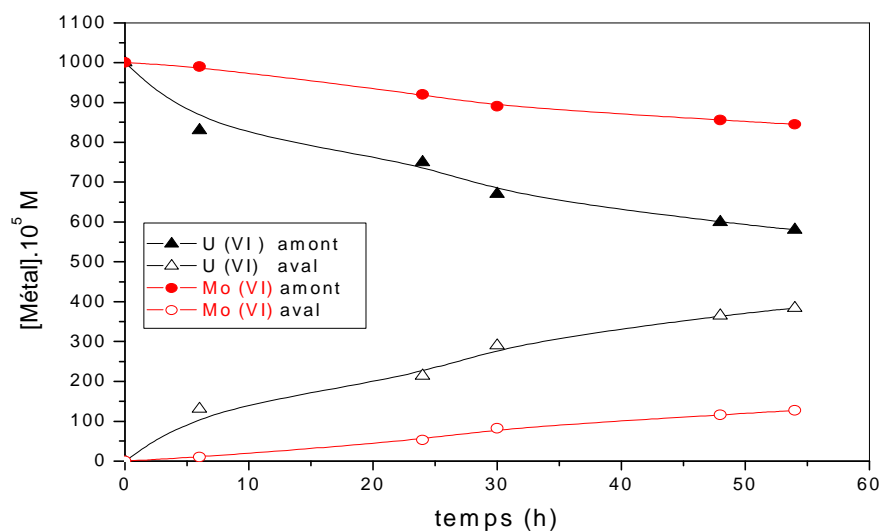


Figure IV.7 : Evolution de la concentration en métal dans les compartiments amont et aval en fonction du temps pour la membrane TAC-TEHP-ALIQUAT.

IV.4. Influence de la nature de la membrane:

Les figures IV.8 à IV.10 représentent l'évolution de la concentration de l'uranium et du molybdène dans le compartiment aval pour les membranes élaborées avec les deux plastifiants utilisés. Nous remarquons que les membranes plastifiées par NPOE permettent d'obtenir des flux plus élevés que celle obtenues avec TEHP, donc les transporteurs sont plus mobiles dans le NPOE que dans le TEHP. Ceci pourrait s'expliquer par une plus grande mobilité des ions ou par une solubilité plus élevée dans le NPOE. Ces résultats devront faire l'objet d'autres études afin de confirmer ces hypothèses.

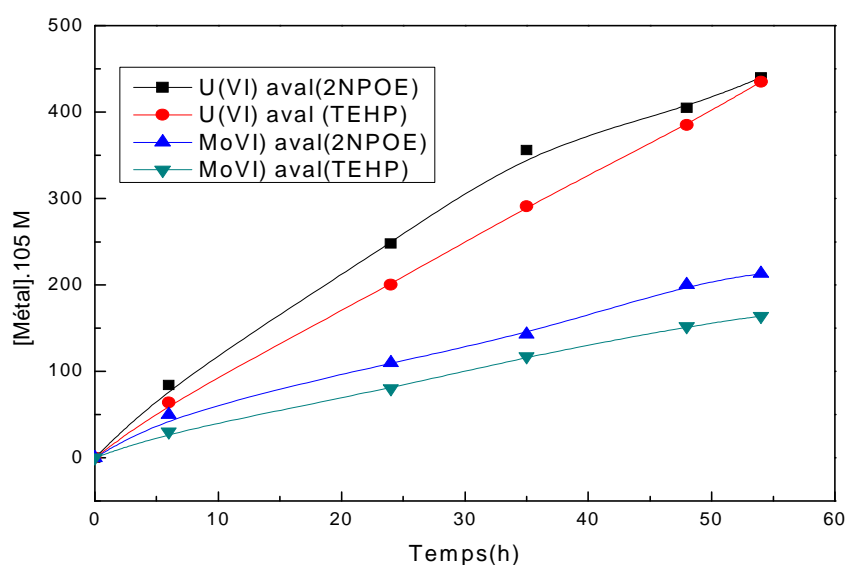


Figure IV.8 : Evolution de la concentration en métal dans le compartiment aval en fonction du temps pour les membranes TAC-TEHP-TBP, TAC-NPOE-TBP.

Chapitre IV : Transport de l'Uranium et du Molybdène à travers les PIM

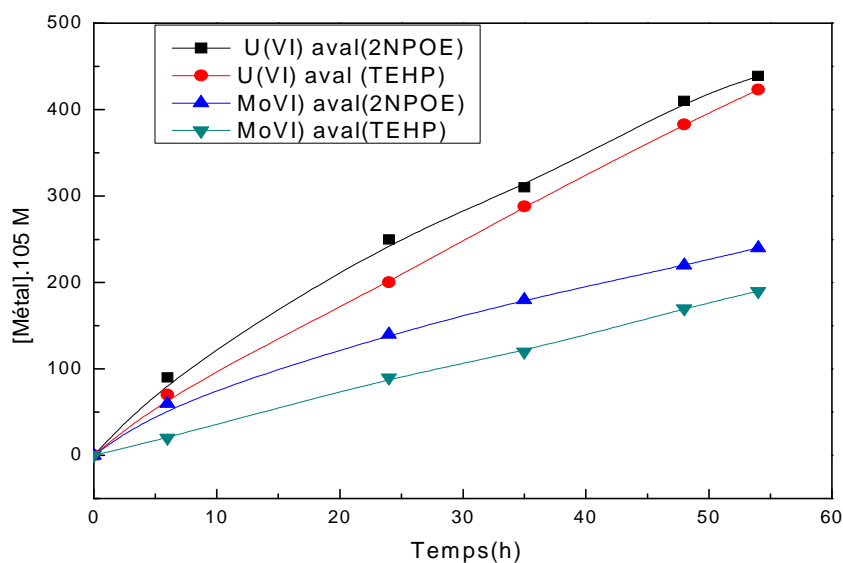


Figure IV.9 : Evolution de la concentration en métal dans le compartiment aval en fonction du temps pour les membranes TAC-TEHP-TOPO, TAC-NPOE-TOPO.

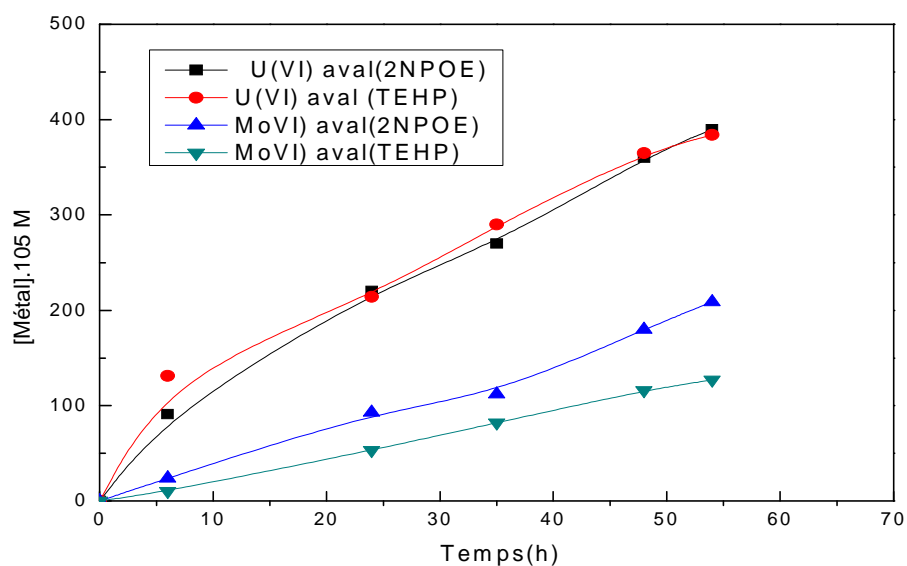


Figure IV.10 : Evolution de la concentration en métal dans le compartiment aval en fonction du temps pour les membranes TAC-TEHP-ALIQUAT, TAC-NPOE-ALIQUAT.

Chapitre IV : Transport de l'Uranium et du Molybdène à travers les PIM

IV.5. Influence de la nature du transporteur :

Le transport a été réalisé avec trois transporteurs Tributyl phosphate (TBP), Trioctylphosphine oxyde (TOPO), Tri capryl chlorure ammonium (Aliquat 336) en fixant leur quantité dans la membrane à 0.2 ml, 0.2g ,0.2 ml respectivement. Le tableau IV.1 regroupe les valeurs de flux du transport de l'uranium et du molybdène avec les trois transporteurs et les deux plastifiants. Les valeurs du flux montrent que les transporteurs TBP, TOPO, ALIQUAT sont efficaces pour le transport et que le flux d'uranium est plus important que le flux du molybdène.

Tableau IV.1 : flux du transport de l'uranium et du molybdène.

Plastifiant+ transporteur	Flux de l'uranium.10⁻¹⁰ (mol, cm⁻².s⁻¹)	Flux du molybdène .10⁻¹⁰ (mol, cm⁻².s⁻¹)
2-NPOE-TBP	26.130	12.652
TEHP-TBP	25.838	9.740
2-NPOE-TOPO	26.076	14.255
TEHP-TOPO	25.126	11.285
2-NPOE-ALIQUAT	23.165	12.414
TEHP-ALIQUAT	22.809	7.540

IV.6. Calcul des perméabilités :

Les figures IV.11 à IV.16 représente la variation de $-\ln C/C_0$ en fonction du temps pour les deux éléments métalliques : uranium et molybdène.

Les perméabilités ont été déterminées à partir de la courbe $-\ln \frac{C}{C_0} = f(t)$

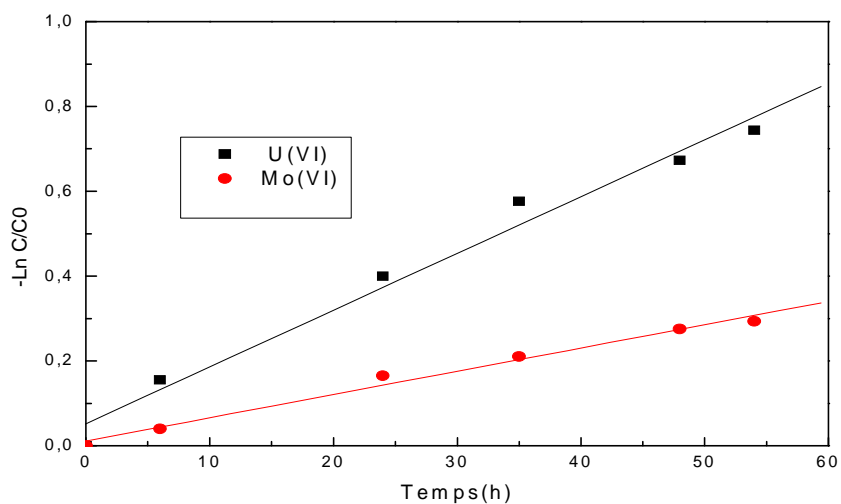


Figure IV.11: Variation de $-\ln C/C_0$ en fonction du temps.

Membrane : TAC-NPOE-TBP.

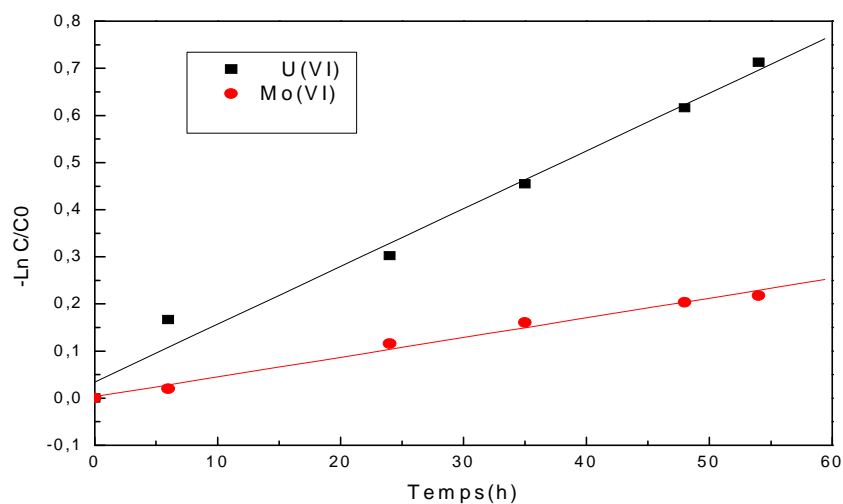


Figure IV.12: Variation de $-\ln C/C_0$ en fonction du temps.

Membrane : TAC-TEHP-TBP.

Chapitre IV : Transport de l'Uranium et du Molybdène à travers les PIM

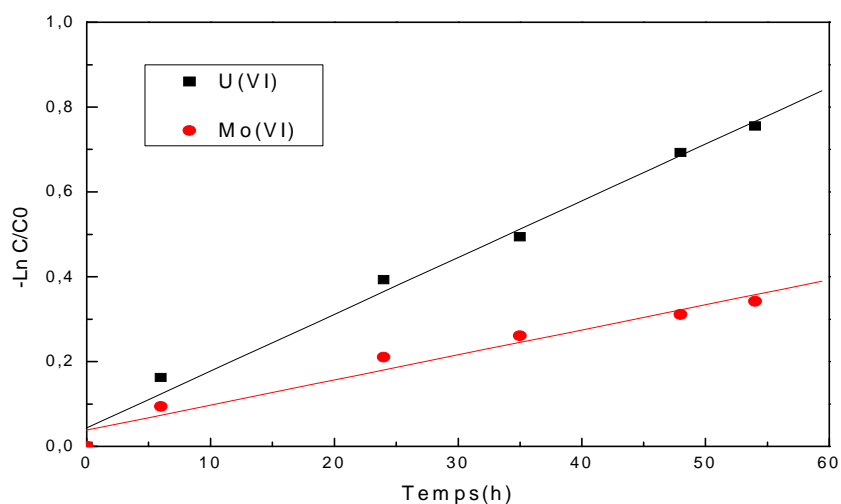


Figure IV.13: Variation de $-\ln C/C_0$ en fonction du temps.

Membrane : TAC-NPOE-TOPO.

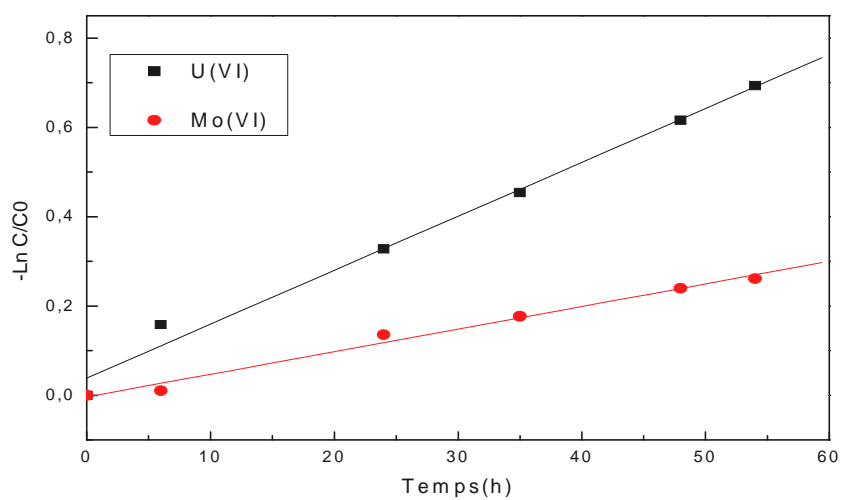


Figure IV.14: Variation de $-\ln C/C_0$ en fonction du temps.

Membrane : TAC-TEHP-TOPO.

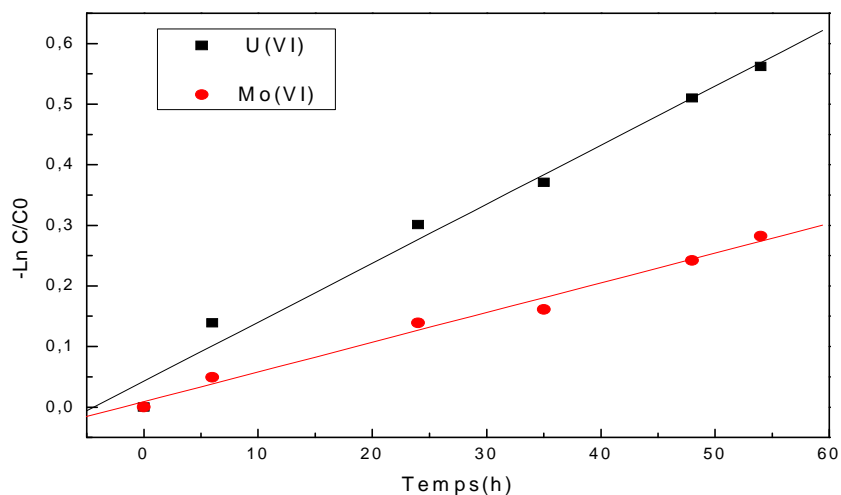


Figure IV.15: Variation de $-\ln C/C_0$ en fonction du temps.

Membrane : TAC-NPOE-ALIQUAT.

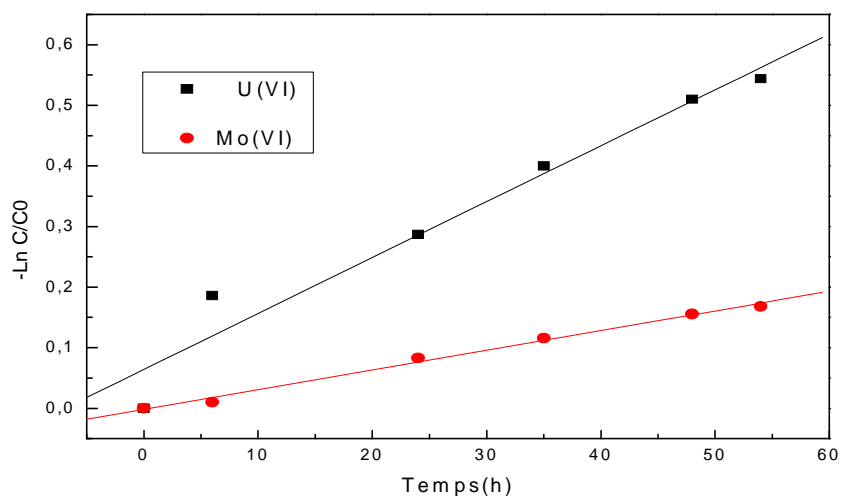


Figure IV.16: Variation de $-\ln C/C_0$ en fonction du temps.

Membrane : TAC-TEHP-ALIQUAT.

Les facteurs de perméabilité obtenus à partir des pentes des droites sont portés dans les tableaux IV.2 et IV.3. Les valeurs des facteurs de perméabilité montrent que les membranes à base du TOPO et de TBP sont plus perméables que la membrane à base du ALIQUAT, et que ces mêmes membranes sont plus perméables à l'uranium qu'au molybdène.

Chapitre IV : Transport de l'Uranium et du Molybdène à travers les PIM

Tableau IV.2: Variation des coefficients de perméabilité en fonction de la nature d'ions métallique pour les membranes à base du NPOE.

Membrane	Métal	P (cm/s).10 ⁵
TAC-NPOE-TBP	U (VI)	12.369
	Mo (VI)	5.060
TAC-NPOE-TOPO	U (VI)	12.360
	Mo (VI)	5.460
TAC-NPOE-ALIQUAT	U (VI)	8.997
	Mo (VI)	4.520

Tableau IV.3: Variation des coefficients de perméabilité en fonction de la nature d'ions métallique pour les membranes à base du TEHP.

Membrane	Métal	P (cm/s).10 ⁵
TAC-TEHP-TBP	U (VI)	11.325
	Mo (VI)	3.860
TAC-TEHP-TOPO	U (VI)	11.150
	Mo (VI)	4.670
TAC-TEHP-ALIQUAT	U (VI)	8.526
	Mo (VI)	3.002

IV.7. Application à la séparation de l'uranium et du molybdène :

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.

Les figures IV.17 à IV.20 représentent l'évolution des concentrations des deux ions en phase aval en fonction du temps de transport.

Chapitre IV : Transport de l'Uranium et du Molybdène à travers les PIM

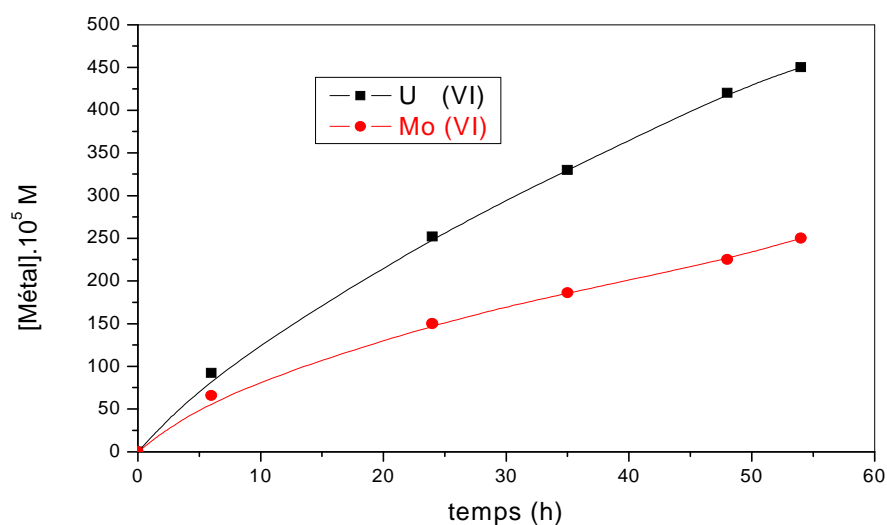


Figure IV.17: Evolution de la concentration des deux ions métalliques dans le compartiment aval en fonction du temps. Membrane : TAC-NPOE-TBP.

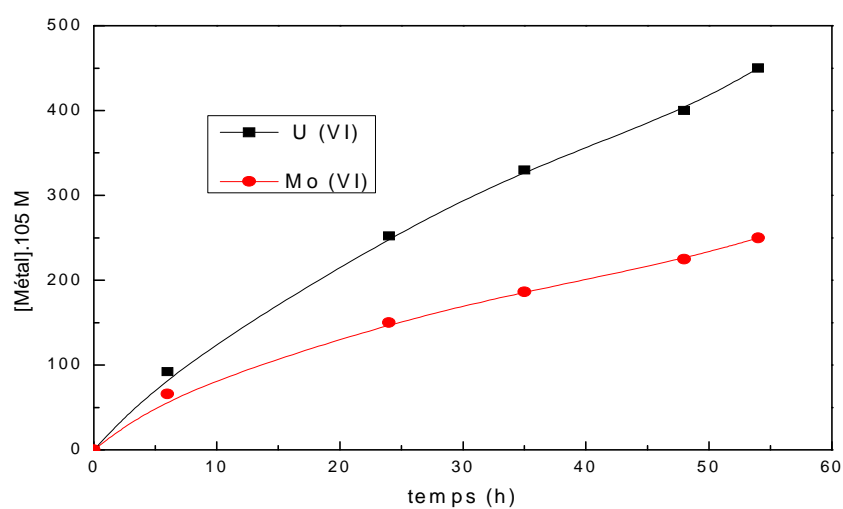


Figure IV.18: Evolution de la concentration des deux ions métalliques dans le compartiment aval en fonction du temps. Membrane: TAC-2NPOE-TOPO.

Chapitre IV : Transport de l'Uranium et du Molybdène à travers les PIM

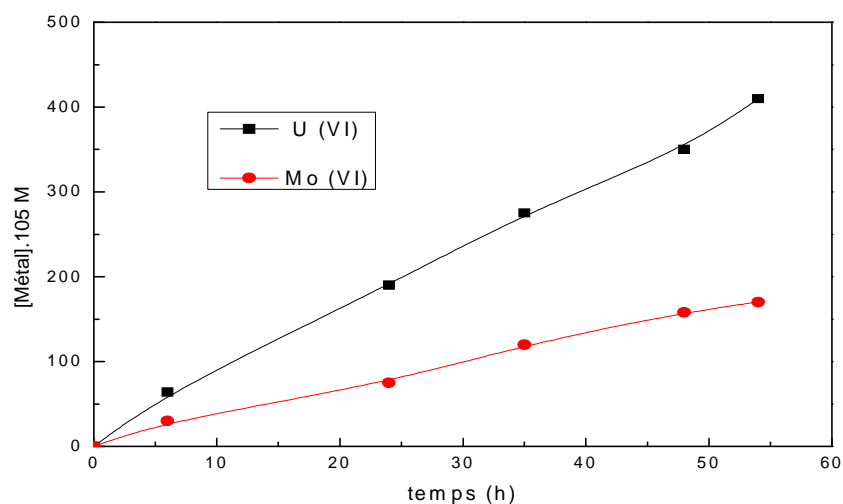


Figure IV.19: Evolution de la concentration des deux ions métalliques dans le compartiment aval en fonction du temps. Membrane: TAC-TEHP-TBP.

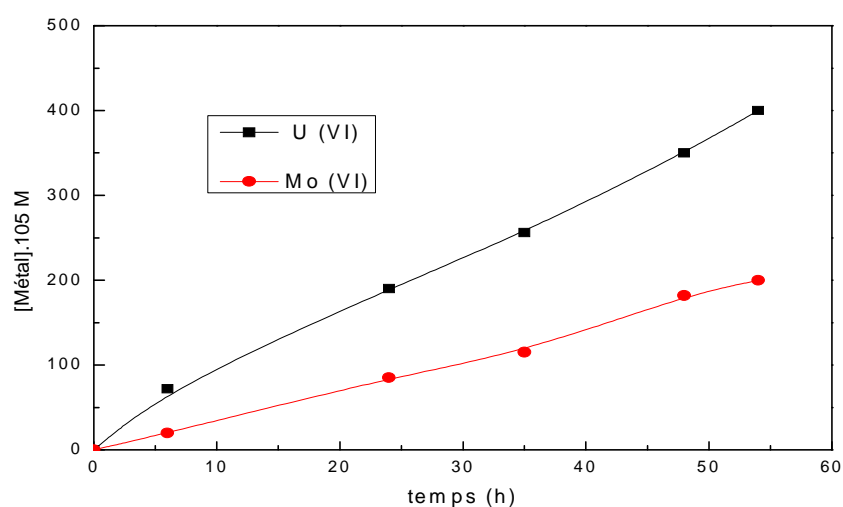


Figure IV.20: Evolution de la concentration des deux ions métalliques dans le compartiment aval en fonction du temps. Membrane: TAC-TEHP-TOPO.

Le tableau IV.4 donne les valeurs de facteur de séparation d'uranium et du molybdène calculé après 54h de transport. Nous remarquons l'efficacité des membranes élaborées pour la séparation de ces ions.

Chapitre IV : Transport de l'Uranium et du Molybdène à travers les PIM

Tableau IV.4: facteurs de séparation d'uranium et du molybdène.

Membrane	facteur de séparation (F)
TAC-2.NPOE-TBP	1.99
TAC-TEHP-TBP	2.41
TAC-2.NPOE-TOPO	1.80
TAC-TEHP-TOPO	2.05

IV.8. Etude de la Stabilité de la Membrane polymère à inclusion :

Pour confirmer la stabilité de la membrane polymère à inclusion, nous avons effectué des cycles d'expériences continus pendant 15 jours d'activité, en renouvelant les deux phases amont et aval chaque 24 heures sans changement de la membrane. La figure VI .21 donne l'évolution du flux de transport de l'uranium en fonction du nombre de jours d'activité, les résultats obtenus montrent que les flux sont presque constants ce qui nous permet de confirmer que la membrane polymère à inclusion présente une bonne stabilité.

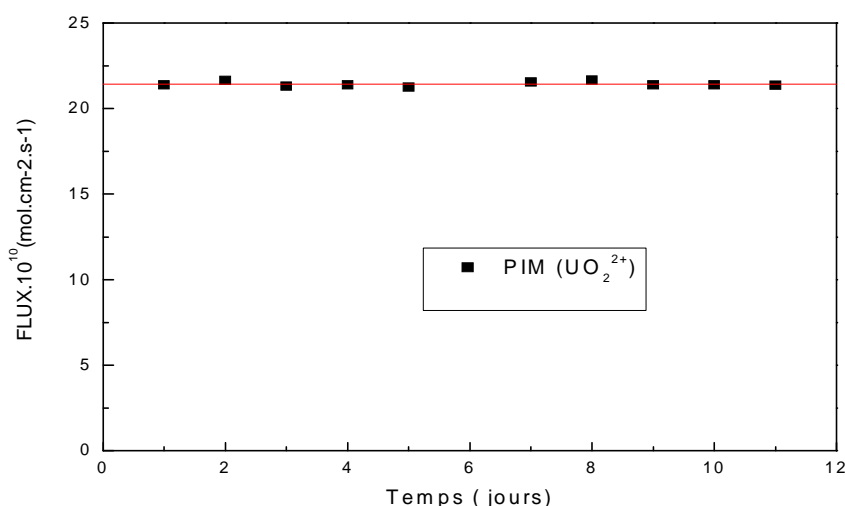


Figure IV.21 : Evolution des flux de transport en fonction du nombre de jours d'activité de la membrane. Membrane : TAC-2NPOE-TBP, [U (VI)]=10⁻² M.

Chapitre IV : Transport de l'Uranium et du Molybdène à travers les PIM

IV.9. Conclusion:

Dans ce chapitre, nous avons montré:

- Une quantité critique de 0.2 g en TOPO, TBP, ALIQUAT ne peut pas être dépassée pour préparer une bonne membrane de 336cm² de surface.
- Le plastifiant 2NPOE est le meilleur que le TEHP pour la préparation des membranes.
- Les valeurs de flux montrent que les transporteurs TBP et TOPO sont les plus sélectif de l'uranium que le transporteur ALIQUAT.
- L'étude de la stabilité de la membrane polymère à inclusion a montré que les flux de transfert des ions U (VI) restent constants après une durée d'activité, 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 GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail qui s'inscrit dans l'axe de recherche du Laboratoire d'Hydrométallurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire est relatif à la mise en œuvre de techniques avancées de la recherche pour la récupération et la séparation d'ions métalliques en solution aqueuse. Il s'agit de la mise en œuvre d'une nouvelle génération de membrane appelées membranes polymères à inclusion.

Nous avons élaboré une nouvelle série de membranes polymères à inclusion (PIM) dont le transporteur est inclus dans la matrice du polymère (Triacétate de cellulose). Les membranes élaborées ont été caractérisées par différentes techniques telles que : la spectrométrie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR), la Diffraction des Rayons-X (DRX), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), l'Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) et l'Analyse Thermogravimétrique (ATG).

- Les résultats obtenus ont montré que l'épaisseur augmente avec la quantité du transporteur et qu'elle dépend de la nature de ce dernier. Les valeurs obtenues pour les angles de contact avec l'eau montrent que les membranes élaborées à base du TOPO, TBP, ALIQUAT sont assez fortement hydrophobes et les membranes à base du D2EHPA sont hydrophiles.
- 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 + Plastifiant + Transporteur ont une structure dense où tous les pores sont remplis par le plastifiant et le transporteur.
- Les membranes sans et avec transporteur ne diffractent pas les rayons X. Ce résultat montre que ces membranes ont une structure amorphe.

Conclusion Générale

- Les résultats de l'étude par DSC et ATG confirment que toutes les membranes élaborées montrent une très bonne stabilité thermique.

Nous avons enfin procédé à la détermination des paramètres fondamentaux qui influent sur le transport facilité de l'uranium et du molybdène à travers une membrane polymère à inclusion :

- La concentration initiale du métal dans le compartiment amont.
 - La durée de transport d'ions métalliques à travers la membrane.
 - La nature et concentration du transporteur.
 - La nature du plastifiant.
-
- Les valeurs des flux montrent que les transporteurs TBP et TOPO sont plus efficaces que le transporteur ALIQUAT et que les trois transporteurs sont plus sélectifs à l'uranium par rapport au molybdène.
-
- L'étude de la stabilité de la membrane polymères à inclusion 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.



Références Bibliographiques

Références

- [1].M. Burgard, L. Jurdy, H. S. Park et R. Heimbürger, *Nouv. J. Chim.*, 7,p 575, **(1983)**.
- [2]. R. M. Izatt, J. J. Christensen et G. A. Clark, *Sep. Sci. Technol.*, 22, p 691, **(1987)**.
- [3]. A. Sengupta, R. Basu, R. Prasad et K. K. Sirkar, *Sep. Sci. Technol.*, 23, p(12/13), 1735, **(1988)**.
- [4].M.Sugiura.M.Kikkawa et S.Urita. *Sep.Sci.Techn.* ,22, p 2263-2268, **(1987)**.
- [5]. M.Sugiura.M.Kikkawa et S.Urita.*J.Memb.Sci.*, 42, p 47-54,**(1989)**,
- [6]. M.Sugiura.*Sep.Sci.Techn.*, 27, p 269-276,**(1992)**.
- [7] .M.Sugiura.*Sep.Sci.Techn.*,28,p1453-1463, **(1993)**.
- [8]. M.Sugiura.*Sep.Sci.Techn.*,27,p229-231, **(1994)**.
- [9]. J.D.Lamb.Y.Nazarenko.*J.Memb.Sci.* ,134,p255-259,**(1997)**.
- [10].J.D.Lamb.Y.Nazarenko.*J.Memb.Sci.*,11,p 291-295, **(1996)**.
- [11].EL .Cussler.*J.Memb.Sci.*,43p149-464, **(1989)**.
- [12].R.D.Noble.*J.Memb.Sci.*,60,p297-306,**(1991)**.
- [13].R.D.Noble.*J.Memb.Sci.*,75,p 121-129,**(1992)**.
- [14].Tracey.A.Munro et Bradley D.Smith. *Chem.Commun.*;133 ,p 2167-2178,**(1997)**.
- [15].Jennifer .A. Riggs et Bradley .D.Smith. *J.Am.Chem.Soc.*,119,p2765-2766, **(1997)**.
- [16].M.F.Paugam.J.Buffle.*J.Memb.Sci.*,147,p207 -215, **(1998)**.
- [17]. S. Joseph. G. Quinn P. Peterson. O. Jedediah. W. Bryce D. Jensen.B. Adhikary. G .Roger. J. Harrison. D. Lamb. *J. Membr Sci*, 277, p165-176, **(2006)**.
- [18]. J.Gyves, A.M. Hernandez-Andaluz, E.R.D.S. Miguel, *J. Membr. Sci.* 268, (2), p142–149, **(2006)**.
- [19]S.Salazar-Alvarez, A.N. Bautista-Flores, E.R. de San Miguel, M. Muhammed, J. Gyves , *J. Membr. Sci.* 250, (1/2) p 247–257,**(2005)**.
- [20]. M. Ulewicz, W. Walkowiak, J. Gega, B. Pospiech, , *ARS Sep. Acta* 2,p47–55,**(2003)**. .
- [21]. H. Matsuoka, M. Aizawa, S. Suzuki, , *J. Membr. Sci.* 7, (1) p 11–19,**(1980)**,
- [22]. Eduardo Rodriguez de San Miguel . Julio C´esar Aguilar. Josefina de Gyves .*J. Membr. Sci.*, 307,p105–116, **(2008)**.
- [23]. J.C. Aguilar, M. Sanchez-Castellanos, E. Rodriguez de San Miguel, J. Gyves, , *J. Membr. Sci.* 190, (1) p 107–118,**(2001)**..
- [24]. M.Yoshikazu, H. Matsuyama et al.*Hydrometallurgy.*, 23,p232-241, **(1990)**.

Références Bibliographiques

- [25]. R.P.Cahnet.N. Li, Sep. Sci. Technol., 9, p505-513,(**1974**),
- [26]. R.M. Izatt et J.J Christensen, Prog. Marc. Chem., p 1-61,(**1979**).
- [27]. C.A. Kozlowski, W. Walkowiak, Sep. Sci. Technol. 39, p 3127–3141(13) (**2004**).
- [28]. M. Resina, J. Macanas, J. Gyves, M. Munoz, , J. Membr. Sci. 268, (1) (**2006**).
- [29]. J.S. Gardner, Q.P. Peterson, J.O. Walker, B.D. Jensen, B. Adhikary, R.G. Harrison, J.D. Lamb, J. Membr. Sci. 277,p165–176, (1/2) (**2006**).
- [30]. M.D. Ballinas, E.R. De San Miguel, M.T.D. Rodriguez, O. Silva, M. Munoz, J. Gyves, Sci.Technol. 38, p 886–891, (3) (**2004**).
- [31]. M.C. Porter, Synthetic Membranes science, engineering and applications, Nato, Asi series, , Reidel Publishing Company, p 225,(**1986**),
- [32]. F. B. Leitz et W.A. Mc Rae, Desalination, 10, p 2933,(**1972**).
- [33]. S. Sourirajan, dans " Reverse Osmosis ", Logos Press, London, Eng. And. Academic Press, (New York), (**1970**).
- [34]. M.V.H Mulder. basic principles of membrane technology, Kluwer Academic publisher, p270,(**1991**).
- [35]. K.Schneider, et T.J.Gassel, Chem.Ing.Technol, 56, p 514, (**1984**).
- [36]. A. Gherrou, Thèse de Magister, USTHB, Alger, (**1997**).
- [37]. M. Amara, Thèse de Magister, USTHB, Alger. , (**1998**).
- [38]. J.P.Brun, procédé de séparation par membrane, Ed Masson (**1989**).
- [39].S.I.toi . I.Nakamura et T.Kawara. Desalination,32 ,p 383-391, (**1980**).
- [40].D.E.Akretche, H.Kerdjoudj, C.Gavach, Hydrometallurgy, 34, p231-240, (**1993**).
- [41]. D.E.Akretche, S.Kara Slimane et H.Kerdjoudj, Hydrometallurgy, 38,p 189-195, (**1995**).
- [42].S. Mazrou, thèse de Magister, USTHB, Alger, (**1995**).
- [43]. A.T.Cherif, E.Dauverchain, C.Gavach. Information.Chimie, 311,p 165-171,(**1989**).
- [44]. S. M Allen, J. Memb. Sci., 2 p 153, (**1977**).
- [45]. M. V. H. Mulder, J. O. Hendrikman et H. Hegeman , J. Membr. Sci., 16, p 269, (**1983**).
- [46]. W. J. Kolff et H. T. J. Berk, Acta Med. Scand. 117, p 121, (**1944**).
- [47]. R. H. Blackmer et J. H. Hedman, Memb. Oxy. Enr. Appou., 4, p 955, (**1979**).
- [48]. M. Lezsko et E. Nahlik, J.Mem.Sci., 31,p. 177, (**1987**).
- [49]. K. Frensdorff, J. Am. Chem. Soc, p 93, 4684,(**1971**).
- [50]. M.F.Paugam and buffle.J.Memb.Sci,147,p207,(**1998**).
- [51].Jennifer .A. Riggs et Bradley .D.Smith. J.Am.Chem.Soc,119, p 2765-2766, (**1997**).
- [52].A.J.B. Kemperman, D.Bargeman, T.V.D.Boomaard, H.Starthnam. Sep. Sci. Techn. 31, (20, p 2733), (**1996**).

Références Bibliographiques

- [53]. K.H.Lee, D.F.Evans et Cussler. *Aiche J.*, 24, p860, **(1978)**.
- [54]. A.S.Obermayer, L.D. Nicholas, M.B.Allen, G. Nahum et R.P.Caron. NTIS, PB, 12, p67, **(1980)**.
- [55]. G.Charlot. *Chimie Analytique Quantitative*, Tome I, Ed Masson, **(1974)**.
- [56]. P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, **(1953)**.
- [57]. P.K. Mohapatra, P.N. Pathak, A. Kelkar, V.K. Manchanda, *New J. Chem.* 28, p 1004–1009, (8) **(2004)**.
- [58]. M.E. Duffey, D.F. Evans, E.L. Cussler, *J. Membr. Sci.* 3, p1–14, (1) **(1978)**.
- [59]. C.A. Kozlowski, W. Walkowiak, *J. Membr. Sci.* 226, p 143–150 (1/2) **(2005)**.
- [60]. D.C. Nambiar, J.S. Gaudh; V.M. Shinde. *J. Talanta* .41, , p. 1951-1955 n°11 **(1994)**.
- [61]. H. Mangesh . Chhatre, M. Vijay. *J. Talanta* .47, p 413–41, **(1998)**.
- [62]. A.El Bachiri, A. Hagége and M.Burgard, *J. Mem. Sci.*, 121, , p159-168, **(1996)**.
- [63]. J.Kawazaki, R. Egashira, T. Kawai, H. Hara and L. Bayadzhiev, *J. Mem. Sci.*, 112, , p209-217, **(1996)**.
- [64]. M.T. Tanigaki, M. Ueda and W. Eguchi, *Sep. Sci. Technol.*, 23(10-11, p1161-1169), **(1988)**.
- [65]. R.M.Izatt. J.J.Christensen, *Macro.Chem.* 1, p 219-254, **(1979)**.
- [66]. O.Heitzsch. K.Gloe. H.Stephan et E.Weber, *Solv, Extr. Ion. Exch.* 12, p475-496, (3) **(1994)**.
- [67]. O.Arous, Thèse de Magister, USTHB, **(2000)**.
- [68]. A. Gherrou, Thèse de Magister, USTHB. **(1997)** .
- [69] L. Wang, R. Paimin, R.W. Cattrall, S. Wei, S.D. Kolev, , *J. Membr. Sci.* 176, P 105–111 (1) **(2000)**.
- [70] G. Argiropoulos, R.W. Cattrall, I.C. Hamilton, S.D. Kolev, R. Paimin., *J. Membr. Sci.* 138, p 279–285, (2) **(1998)**.
- [71] C. Fontas, R. Tayeb, S. Tingry, M. Hidalgo, P. Seta, *J. Membr. Sci.* 263, p 96–102 (1–2) **(2005)**.
- [72] S.D. Kolev, R.W. Cattrall, R. Paimin, I.D. Potter, Y. Sakai, , *Anal. Chim. Acta* 413, p 241–246, **(2000)**.
- [73] Y.M. Scindia, A.K. Pandey, A.V.R. Reddy, , *J. Membr. Sci.* 249, p143–152, (1/2) **(2005)**.
- [74] R. Bloch, A. Finkelstein, O. Kedem, D. Vofsi, , *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 6, p 231–237, (2) **(1967)**.
- [75] R. Bloch, , *Membrane Science and Technology*, Plenum Press, New York, p171–187, **(1970)**.
- [76] M.Yoshikazu, H. Matsuyama et al. *Hydrometallurgy*. 23, p232-241, **(1990)**.

Références Bibliographiques

- [77] . O. Arous, H.Kerdjoudj, P.Seta. J. Memb. Sci. 241, p177, **(2004)**.
- [78] A. Gherrou, H.Kerdjoudj, R.Molinari, E.Drioli, P.Seta. J.Memb.Sci. 228, p149, **(2004)**.
- [79]. N.S.Murthy, S.T.Correale, H.Minor, Macromolecules. 24, , p1185-1204,**(1991)**.
- [80]. G.Vancso, D.Sentvy, I.Tomka, J. Appl. Poly. Sci. 42,p 1351-1365,**(1991)**.
- [81]. N. Pereira,a,b, A. St Johna, W .Robert, C.Cattralla, M. Jilska ,Pererab, Spas D. Kolev Desalination,236, p 327–333, **(2009)**.
- [82].W.Walkowiak,Cezary.A.Kozlowski.Desalination,240,P186-197,**(2009)**.
- [83]. N. Pont, V. Salvado´, C. Fontas. J. Memb. Sci. 318,p340–345,**(2008)** .
- [84]. C. Kull, M. Faizal, Y. Kikuchi, T. Kobayashi . J. Memb. Sci. **(2009)**.
- [85]. C. Sgarlata, G. Arena, E. Longo, D. Zhang, Y. Yang Richard, A. Bartsch .J. Memb. Sci, 323, p 444-451, **(2008)**.
- [86]. M.Ulewicz, U. Lesinska, M. Bochenska, W. Walkowiak Separation and Purification Technology, 54, p 299-305, **(2007)**.
- [87].C.Fontàs ,E.Anticó, F.Vocanson, R.Lamartine, P.Seta Separation and Purification Technology, 54,p322-328,**(2007)**.